



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

CEMHTI – CEA/CADARACHE DEC/SA3E/LAMIR

THÈSE présentée par :
Marie GERARDIN

soutenue le : **19 décembre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Physique

**Etude du comportement thermique des gaz
de fission dans l' UO_2
en présence de défauts d'irradiation**

THÈSE dirigée par :

Marie-France BARTHE

Directrice de recherche, CEMHTI, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

Filip TUOMISTO

Professeur à l'université de Aalto, Finlande

Steve DONNELLY

Professeur à l'université de Huddersfield, Royaume-Uni

JURY :

Thierry WISS

Expert sénior, JRC Karlsruhe, Allemagne

Eric GILABERT

Chargé de recherche, CNRS, Bordeaux

Gaëlle CARLOT

Ingénieur Chercheur, CEA, Cadarache

Remerciements

Tout d'abord, au CEA Cadarache, je remercie les membres de l'ex-Laboratoire des Lois du Comportement des Combustibles qui m'ont accueilli lors de mes deux premières années de thèse. J'ai été très heureuse d'intégrer cette équipe sympathique, disponible. Je remercie particulièrement Cathy SABATHIER pour les observations MET, Doris DROUAN pour le travail au labo UO2, Serge MAILLARD pour les nombreuses discussions sur la diffusion et la modélisation, ainsi que Marjorie BERTOLUS pour avoir soutenu cette thèse dans les projets RCOMB et INSPYRE. Je remercie ensuite les membres de l'actuel Laboratoire d'Analyse de la Migration des Radioéléments pour m'avoir accueilli en cette dernière année de thèse. Je suis particulièrement reconnaissante envers Isabelle MOYSAN-LAVOINE, Béatrice TEISSEIRE et Chrystelle NONON-SOLARO pour leur bienveillance et leur investissement dans ma thèse, suite à la réorganisation du DEC.

Je remercie vivement mes rapporteurs, Filip TUOMISTO et Steve DONNELLY, d'avoir accepté de juger ce travail en toute sincérité et bienveillance, et de s'être déplacés pour ma soutenance. Je remercie également Thierry WISS, d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, d'avoir porté un vif intérêt à ce travail et de l'avoir consciencieusement commenté.

J'adresse de vifs remerciements à Eric GILABERT et Denis HORLAIT du CENBG, pour leur accompagnement sur les nombreuses heures de manips, pour les nombreuses et riches discussions, pour leur disponibilité, mais aussi pour leur grande sympathie. J'ai été très heureuse de travailler avec vous, qui avez largement contribué à ma formation sur le travail d'expérimentation et de recherche expérimentale. Je remercie particulièrement Eric (le cascadeur !), d'une part d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'autre part pour sa grande implication dans le développement du modèle de diffusion.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe du CEMHTI d'Orléans. Parmi eux, je souhaite remercier en particulier Jérôme JOSEPH qui a réalisé les mesures SAP et pris en main l'organisation du pot de soutenance (je savais qu'on pouvait compter sur toi !). Enfin j'adresse de sincères remerciements à Pierre DESGARDIN, qui, en plus d'avoir aussi géré les mesures SAP, s'est toujours rendu disponible pour répondre à mes questions. Merci à toi pour les nombreuses discussions enrichissantes, ainsi que pour ta bienveillance (et pour le vélo !).

J'adresse toute ma reconnaissance à Martiane CABIE pour la réalisation des lames minces et les observations MET au CP2M, Marc LEGROS et Cécile MARCELOT du CEMES à Toulouse pour les mesures EELS et la tentative de recuit in situ sur lame FIB, ainsi que Thierry SAUVAGE pour la RBS. J'adresse enfin un remerciement particulier à Nicolas BERERD de l'IPNL, pour les précieux conseils qu'il m'a apportés à la fin de mon stage de M2. Il a été le premier à m'encourager vers la thèse et pour ça, je le remercie chaleureusement.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Marie-France BARTHE, ma directrice de thèse, pour sa grande implication dans ce travail, pour sa rigueur scientifique, son exigence et pour son sens de la pédagogie. Je te remercie Marie-France de m'avoir initiée au travail de chercheur, de m'avoir poussée hors de mes propres limites, et d'avoir toujours eu une juste critique envers mon travail. Effectivement, trois années de thèse ne sont pas suffisantes pour devenir chercheur ; je

profiterai donc de l'élan que tu m'as donné au cours de ces derniers mois pour continuer à développer ma démarche scientifique.

Dans le cadre professionnel, je finirai par remercier Gaëlle CARLOT au CEA, qui m'a tout appris sur la démarche de recherche expérimentale et qui m'a accordé toute sa confiance pour mener à bien ce projet. Sincèrement, je te remercie Gaëlle pour ta rigueur, ta patience, ta disponibilité, ton humanité et pour l'énergie que tu as apporté à cette thèse. C'était un sujet complexe, voire même un défi, il y a eu des bons et des « moins bons » moments, et je te remercie de m'avoir toujours soutenue.

Je remercie ensuite mes ami.e.s thésard.e.s ou ex-thésard.e.s rencontré.e.s au CEA pour la plupart : Thomate, Joane, Desi, Marie, Thomaf, Lilian, Céphise, Antoine, Nicolas, Elisa, Louis, sans oublier Adrien, le meilleur des compagnons de bureau ! Il est clair que ces trois ans à Aix-en-Provence n'auraient pas été aussi chouettes sans vous ! Merci également à ma copine de longue date, MF, notamment pour son « petit kit de survie pour thésarde en pleine rédaction » et à tous les « Potos », notamment Gaëlle pour toutes les discussions et conseils. Je remercie aussi les copains nantais : Miguel, Flavien et enfin Tiphaine, avec qui j'ai partagé les meilleures raclettes !

Un énorme merci à Claire ONOFRI (ma coach !) pour sa disponibilité, ses innombrables conseils avisés, son immuable « positive attitude », et pour son salon de thé ouvert à toute heure de la journée. Merci Claire pour ton immense soutien et tes encouragements, ma thèse n'aurait pas été pareille sans toi !

Je remercie les membres de ma famille et de ma belle-famille pour leur soutien au cours de ces trois dernières années. Un énorme merci à mon Tonton Dam's pour sa rigueur implacable appliquée à la correction de cette thèse, et pour sa disponibilité, jusqu'à la dernière minute ! Merci également à ma Niaki pour son grand soutien et pour son « kit de survie » n°2 ! Enfin, je ne trouverai pas de mots assez justes pour remercier ma sœurlette de m'avoir inconditionnellement soutenue et encouragée dans ce travail, de toujours avoir été là pour me réconforter, malgré les 8 heures de décalage horaire et les 10 092,50 km (d'après Google) qui nous séparent. Il est certain que je n'aurai pas aussi bien affronté ces épreuves sans toi.

Ces remerciements se clôturent par la personne la plus proche de ce travail, qui, au quotidien, a fait preuve d'une compréhension incroyable, d'une patience inouïe et d'un soutien sans faille. Tu as sans cesse ramassé les pots cassés, sans autre forme de contestation. Tu as été et tu continues d'être un pilier pour moi. Personne n'aurait endossé ce rôle aussi bien que toi et je ne m'essaierai pas à trouver la meilleure des formulations pour te remercier à ta juste hauteur. Ce travail est aussi le tien, tout autant que les remarques et commentaires du jury.

Liste des acronymes

ARAMIS : Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

CEMES : Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

CENBG : Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CP2M : Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses

DA : Dynamique d'Amas

DEC : Département d'Etudes des Combustibles

DFT : "Density Functional Theory" (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

IPNL : Institut de Physique Nucléaire de Lyon

JANNuS : Joint Accelerators for Nano-science and Nuclear Simulation

LAMIR : Laboratoire d'Analyse de la Migration des Radioéléments

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique en Transmission

OPU : Solution de polissage à la silice colloïdale

PIAGARA : Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine

PKA : Primary Knock-on Atom

RBS/C : "Rutherford Backscattering Spectrometry Channeling" (Spectroscopie par rétrodiffusion Rutherford en mode canalisé)

REP : Réacteur à Eau Pressurisée

SAP : Spectroscopie d'Annihilation des Positons

SIMS : "Secondary-Ion Mass Spectrometry" (Spectrométrie de masse à ionisation secondaire)

SRIM : "The Stopping and Range of Ions in Matter"

VEPFIT : "Variable Energy Positron FIT"

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE	21
I.1. Introduction	22
I.2. Le combustible UO_2 sous irradiation en réacteur	22
I.2.1. Structure et propriétés du dioxyde d'uranium.....	22
I.2.2. Formation des défauts ponctuels à l'équilibre thermique	24
I.2.3. Généralités sur la réaction de fission	25
I.2.4. Endommagement du combustible	27
I.2.5. Comportement des gaz rares dans le combustible	28
I.2.5.i. Précipitation.....	29
I.2.5.ii. Relâchement	30
I.2.6. Simulation mésoscopique du comportement des gaz de fission dans le combustible	31
I.3. Etudes des défauts induits par l'irradiation aux ions dans l'UO_2	31
I.3.1. Distribution en profondeur du dommage	32
I.3.2. Caractérisation des défauts lacunaires par spectroscopie d'annihilation des positons.....	33
I.3.3. Calculs des énergies d'agrégation de défauts	37
I.3.4. La nucléation hétérogène des cavités sous irradiation	37
I.3.4.i. Simulation des cascades de déplacements	37
I.3.4.ii. Observation de la nucléation des cavités par microscopie électronique en transmission.....	38
I.3.5. Localisation du gaz en présence de défauts d'irradiation	41
I.4. Etudes de l'évolution thermique des défauts dans l'UO_2.....	43
I.4.1. Auto-diffusion dans l' UO_2	43
I.4.2. Caractérisation du recuit des défauts ponctuels	45
I.4.3. Caractérisation de l'évolution thermique des nano-cavités.....	47
I.4.1. Présence de gaz rare dans les défauts après recuit	49
I.5. Diffusion des gaz rares dans l'UO_2	50
I.5.1. Régimes de diffusion en pile	50
I.5.2. Diffusion thermique	51
I.5.2.i. Relâchement par bouffée	52
I.5.2.ii. Résultats des expériences de relâchement post irradiatoires	53
I.5.2.iii. Etudes de la diffusion du gaz dans l' UO_2 implanté.....	59
I.5.2.iv. Etude de la diffusion du gaz incorporé par recul de fragments de fission	62
I.5.3. Détermination par modélisation à l'échelle atomique des mécanismes et des coefficients de diffusion thermique des gaz rares dans l' UO_2	63
I.6. Conclusion.....	64

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	67
II.1. Introduction	68
II.2. Description des échantillons	68
II.3. Description des implantations et irradiations dans les échantillons d'UO₂	72
II.3.1. Irradiations aux ions Au sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS d'Orsay	72
II.3.2. Implantations en xénon et krypton sur l'implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.....	72
II.3.3. Simulation des profils de dommages et de concentration.....	73
II.4. Spectroscopie d'annihilation des positons (SAP).....	78
II.4.1. Source des positons.....	78
II.4.2. Positons lents	79
II.4.3. Pénétration des positons dans la matière.....	79
II.4.3.i. Implantation	80
II.4.3.ii. Thermalisation et Diffusion.....	81
II.4.3.iii. Piégeage et dépiégeage des positons dans les défauts.....	82
II.4.3.iv. Annihilation	82
II.4.3.v. Effet Doppler	82
II.4.4. Mesure de l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation	83
II.4.4.i. Chaîne d'acquisition.....	83
II.4.4.ii. Analyse des spectres – VEPFIT	85
II.4.4.iii. Analyses dans le dioxyde d'uranium	86
II.5. Microscopie électronique en Transmission (MET)	93
II.5.1. Préparation des lames minces par sonde ionique focalisée	93
II.5.2. Observation des cavités par MET	94
II.5.3. Mesure de l'épaisseur de lame par la méthode EELS.....	95
II.5.4. Dépouillement des images	97
II.5.4.i. Choix de la zone	97
II.5.4.ii. Calcul de densité et taille	97
II.5.5. Caractérisation d'une lame d'UO ₂ vierge préparée par FIB	98
II.6. Caractérisation de la désorption thermique du gaz par spectrométrie de masse.....	100
II.6.1. Le four d'extraction	100
II.6.2. La purification-séparation	101
II.6.3. Système d'analyse	101
II.6.4. Système de calibration	101
II.6.4.i. La phase pure.....	101
II.6.4.ii. La phase diluée.....	102
II.6.4.iii. Exemple.....	102
II.6.5. Détermination des courbes de relâchement.....	103
II.7. Conclusion.....	104

CHAPITRE III : ÉVOLUTION THERMIQUE DES DÉFAUTS INDUITS PAR L'IRRADIATION AUX IONS LOURDS	105
III.1. Introduction	106
III.2. Caractérisation par SAP des défauts induits par l'irradiation aux ions lourds	106
III.2.1. Description des échantillons	106
III.2.2. Evolution de $S(E)$ et $W(E)$	108
III.2.3. Variation de S en fonction de W dans les 100 premiers nanomètres	109
III.2.3.i. Résultats	109
III.2.3.ii. Discussion sur la nature des défauts détectés après irradiation aux ions Au de 4 MeV	110
III.2.4. Conclusion sur les défauts sondés par les positons dans les échantillons tels qu'implantés aux ions Au de 4 MeV	113
III.3. Caractérisation par SAP de l'évolution thermique sous Ar-5%H₂ des défauts lacunaires induits par les irradiations aux ions lourds	114
III.3.1. Conditions de recuit des échantillons implantés.....	114
III.3.2. Effet de la température	115
III.3.2.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$	115
III.3.2.ii. Evolution de S et de W avec la température dans les 100 premiers nanomètres.....	119
III.3.3. Effet du temps de recuit	121
III.3.3.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$	121
III.3.3.ii. Evolution de S et de W avec le temps de recuit à 1300°C dans les 100 premiers nanomètres	124
III.3.4. Discussion sur les stades de recuit induits par l'irradiation aux ions Au 4 MeV.....	125
III.3.5. Conclusion sur le comportement thermique des défauts générés par l'irradiation aux ions Au de 4 MeV dans les 100 premiers nanomètres	128
III.4. Observation MET d'un échantillon irradié aux ions Au 4 MeV et recuit.....	129
III.5. Conclusion.....	131

CHAPITRE IV : EFFET DE LA PRESENCE DE GAZ SUR L'ÉVOLUTION THERMIQUE DES DÉFAUTS LACUNAIRES	133
IV.1. Introduction	134
IV.2. Caractérisation des défauts lacunaires induits par les implantations de xénon	134
IV.2.1. Description des échantillons	134
IV.2.2. Caractérisation des défauts lacunaires par SAP	136
IV.2.2.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$	136
IV.2.2.ii. Ajustement VEPFIT des mesures.....	137
IV.2.3. Observations par MET	141
IV.2.4. Discussion sur les défauts lacunaires et amas de défauts induits par les implantations en gaz	142
IV.2.5. Conclusion	143
IV.3. Evolution thermique sous Ar-5%H₂ des défauts lacunaires induits par les implantations de xénon	143
IV.3.1. Conditions de recuit des échantillons implantés en gaz	143
IV.3.2. Effet de la température de recuit sur les défauts lacunaires	144
IV.3.2.i. Implantation de xénon à 5.10^{15} ions.cm ⁻²	144
IV.3.2.ii. Implantation de xénon à 5.10^{13} ions.cm ⁻²	150
IV.3.2.iii. Implantation de xénon à 5.10^{12} ions.cm ⁻²	153
IV.3.3. Effet du temps de recuit.....	156
IV.3.4. Discussion des résultats obtenus sur les échantillons implantés en xénon et recuits sous Ar-5%H ₂	156
IV.4. Effet du gaz sur l'évolution thermique des défauts dans l'UO₂	158
IV.4.1. Après implantation	159
IV.4.2. Après recuit dans les 100 premiers nanomètres.....	160
IV.4.2.i. Entre 20 et 600°C.....	162
IV.4.2.ii. Au-delà de 600°C	163
IV.4.2.iii. Conclusion.....	165
IV.4.3. Après recuit, au-delà de 100 nm	166
IV.5. Conclusion.....	167

CHAPITRE V : COMPORTEMENT THERMIQUE DU XENON ET DU KRYPTON DANS LE DIOXYDE D'URANIUM	169
V.1. Introduction	170
V.2. Comportement du xénon et du krypton implantés dans le dioxyde d'uranium à 1300°C en fonction de la fluence d'implantation en gaz	171
V.2.1. Description des échantillons	171
V.2.2. Isothermes de relâchement du gaz à 1300°C.....	172
V.2.2.i. Résultats expérimentaux	172
V.2.2.ii. Le relâchement par bouffée	173
V.2.2.iii. Le régime diffusionnel.....	173
V.2.3. Modèle de diffusion	174
V.2.3.i. Définition du modèle	174
V.2.3.ii. Influence des paramètres du modèle sur la cinétique de relâchement simulée	177
V.2.3.iii. Optimisation des paramètres et erreurs associées.....	178
V.2.3.iv. Justification de la prise en compte d'un piégeage au cours du temps de recuit	179
V.2.4. Simulation des relâchements en gaz à 1300°C en fonction de la fluence d'implantation ...	180
V.2.4.i. Résultats de l'optimisation des paramètres du modèle	180
V.2.4.ii. Détermination du coefficient de diffusion intrinsèque.....	182
V.2.4.iii. Discussion des paramètres de simulation de la bouffée et du piégeage au cours du temps de recuit dans le domaine de diffusion intrinsèque	183
V.2.5. Prise en compte du piégeage du gaz pendant l'implantation.....	184
V.2.5.i. Simulation des isothermes en tenant compte du piégeage du gaz à l'implantation	185
V.2.5.ii. Validation d'un piégeage du gaz pendant l'implantation	187
V.2.6. Discussion sur les sites de piégeage du gaz.....	188
V.2.6.i. Au cours de l'implantation.....	188
V.2.6.ii. Au cours du temps de recuit à 1300°C.....	189
V.3. Evolution thermique du coefficient de diffusion des gaz dans UO₂	191
V.3.1. Description des échantillons et des expériences de désorption	191
V.3.2. Présentation du modèle de simulation des isothermes de relâchement successives à différentes températures.....	192
V.3.3. Résultats expérimentaux des recuits par paliers successifs à des températures croissantes	193
V.3.4. Expériences de recuits par paliers successifs à des températures décroissantes	196
V.3.5. Diagramme d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares dans UO ₂	198
V.3.5.i. Résultat de cette étude	198
V.3.5.ii. Comparaison avec les études expérimentales de la littérature	201
V.3.5.iii. Identification des mécanismes de migration élémentaires	204
V.4. Conclusion.....	204
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	207
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213

ANNEXE 1 - Résultats de la modélisation avec VEPFIT des mesures par SAP des échantillons utilisés dans ce travail de thèse.....	223
ANNEXE 2 - Effet du type de gaz sur les défauts lacunaires induits par l'implantation	228
ANNEXE 3 - Effet du type de préparation sur les défauts lacunaires induits par l'implantation	230
ANNEXE 4 - Images MET des lames FIB des échantillons faiblement implantés en xénon	232
ANNEXE 5 - Effet du temps de recuit à 1300°C sous Ar-5%H ₂ sur l'évolution des défauts induits par les implantations de xénon.....	234
ANNEXE 6 - Observations MET des échantillons utilisés pour les expériences de désorption	240
ANNEXE 7 - Effet de l'atmosphère de recuit sur la microstructure	246
ANNEXE 8 - Simulations des isothermes de relâchement présentées dans le Chapitre V	251

Introduction Générale

C'est en 1974, au lendemain du premier choc pétrolier, que la production d'électricité d'origine nucléaire s'est développée. Aujourd'hui, la filière des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) est la plus répandue dans le monde et produit près de 70% de l'électricité d'origine nucléaire. En France, le parc nucléaire géré par EDF compte 58 réacteurs répartis sur 19 sites, qui produisent environ 71,6% de l'électricité. Sous l'effet de la hausse de la population et de l'émergence des pays en voie de développement, l'industrie nucléaire sera d'ici quelques années confrontée à un défi énergétique. Une compréhension plus précise des phénomènes mis en jeu sous irradiation permettrait une utilisation plus efficace et plus durable des installations actuelles. Par exemple, dans les années 1980, le taux de combustion maximal était de 33 GWj/t ; il s'élève aujourd'hui à 52 GWj/t. Cette augmentation importante résulte d'une meilleure connaissance des phénomènes se produisant au cours de l'irradiation, ainsi que des innovations apportées aux matériaux de structure et aux combustibles.

Le dioxyde d'uranium est le combustible nucléaire le plus largement utilisé dans le monde pour alimenter les centrales nucléaires, et plus particulièrement les REP. Il se présente sous forme de pastilles, empilées au sein d'une gaine en alliage de zirconium. Les réactions de fission des noyaux lourds d'uranium produisent de nombreux éléments, dont 15% sont des gaz rares tels que le xénon ou le krypton. De par leur très faible solubilité dans le dioxyde d'uranium, ces derniers vont précipiter pour former des bulles, et de ce fait engendrer un gonflement de la pastille. Par ailleurs, la diffusion des gaz rares dans le combustible, puis leur relâchement à l'extérieur de la pastille, conduisent à une augmentation de la pression interne du crayon. Ceci constitue un critère important de sûreté des centrales nucléaires, et limite en partie le temps de vie du combustible en réacteur.

La microstructure du combustible UO_2 est fortement impactée par les réactions de fission, qui génèrent d'importantes quantités de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et d'amas de défauts (cavités ou boucles de dislocations). Les modifications microstructurales induites ont un impact significatif sur le comportement des gaz de fission en réacteur. Des codes de performance, développés par le CEA, ont pour objectif de prédire le relâchement des gaz de fission et le gonflement du combustible pour différents domaines de fonctionnement du crayon (nominal, incidentel et accidentel). Cependant, ces derniers ne décrivent pas l'ensemble des phénomènes qui pilotent le comportement des gaz de fission. Afin de les rendre plus prédictifs, des recherches sont menées depuis plusieurs années au sein de la direction de l'énergie nucléaire, et plus précisément au sein du Département d'Études des Combustibles (DEC) du CEA Cadarache. Ces études sont basées sur un couplage de caractérisations expérimentales fines et de modélisations avancées dans une approche multi-échelle (calculs de structure électronique, dynamique moléculaire, dynamique d'amas).

C'est dans le cadre expérimental de ces recherches que ce travail de thèse s'inscrit. La démarche mise en place repose sur la réalisation d'études à effets séparés, dont les objectifs sont d'identifier les mécanismes de migration des gaz et de comprendre leur interaction avec les défauts d'irradiation, en fonction de leur nature et de leur concentration. Pour cela, des échantillons d' UO_2 vierges sont utilisés, dans lesquels la présence de gaz et la création de défauts sont simulées par implantation ionique afin de séparer les effets. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir manipuler des échantillons de faible activité, ainsi que de maîtriser les paramètres d'intérêt tels que le type d'ion, l'énergie, la température, la concentration en gaz, et la concentration en défauts introduits.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux défauts lacunaires ponctuels et/ou sous forme d'amas (clusters) générés par l'irradiation, ainsi qu'à leur évolution thermique. La caractérisation de ces défauts est effectuée par couplage entre la Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET). La SAP est mise en œuvre au laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) d'Orléans, tandis que les observations par MET sont réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille ainsi qu'au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse. La microstructure des échantillons est tout d'abord caractérisée après implantation/irradiation, puis à l'issue de traitements thermiques. Afin de mettre en évidence l'effet de la présence de gaz sur l'évolution des défauts, nous étudions deux types d'échantillons endommagés, l'un contenant du gaz implanté et l'autre non. En parallèle, nous nous sommes intéressés aux cinétiques de relâchement du gaz, en fonction des conditions d'implantation et de recuit. Ces expériences sont réalisées sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine) du CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan), nous permettant de mesurer les cinétiques de désorption thermique des gaz rares par spectrométrie de masse en ligne. La modélisation de ces cinétiques permet d'évaluer la diffusion des gaz rares implantés et de mettre en évidence les phénomènes de piégeage. Grâce à la mise en relation de ces résultats avec les caractérisations de la microstructure, nous proposons des interprétations concernant l'interaction du gaz avec les défauts d'irradiation.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le Chapitre I est une synthèse bibliographique permettant de faire état des connaissances actuelles sur les mécanismes de migration des gaz rares, ainsi que sur les mécanismes de création et d'évolution des défauts d'irradiation.

Le Chapitre II présente les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude (Désorption Thermique, MET et SAP). Cette partie décrit également la méthodologie suivie pour fabriquer, implanter, et caractériser les échantillons.

Les caractérisations par SAP et par MET de la microstructure de l' UO_2 en fonction du type d'implantation, de la température et du temps de recuit sont discutées dans deux chapitres. Le Chapitre III présente l'étude de la microstructure des échantillons irradiés aux ions lourds, suffisamment énergétiques pour générer une zone endommagée avec une quantité négligeable d'atomes exogènes. Les défauts induits par ces implantations, ainsi que leur évolution sous l'effet de la température et du temps de recuit, sont étudiés. Ces expériences permettent de discuter des mécanismes d'évolution thermique des défauts induits par l'irradiation.

Sur la base des conclusions du chapitre III, l'effet de la présence de gaz sur les défauts d'irradiation et sur leur évolution en température est discuté dans le Chapitre IV, qui présente les expériences réalisées sur les échantillons implantés en gaz.

Le Chapitre V présente les résultats des cinétiques de relâchement des gaz obtenues dans des échantillons implantés/irradiés dans différentes conditions, et dont la microstructure a été caractérisée auparavant par SAP et par MET dans les chapitres III et IV. Cette partie décrit le modèle de diffusion développé au cours de ce travail dans le but de déterminer les coefficients de diffusion des gaz et de mettre en évidence les phénomènes de piégeage. La mise en relation de ces résultats avec les caractérisations de la microstructure permet de proposer des interprétations sur les mécanismes d'interaction entre le gaz qui diffuse et les défauts qui évoluent avec la température. Ces

travaux sont également confrontés aux résultats de calculs de structure électronique de la migration des gaz, dans le but de discuter des mécanismes élémentaires de diffusion.

Ces cinq chapitres sont suivis d'une conclusion générale ayant pour objectif de synthétiser les principaux résultats obtenus. Cette partie propose également des perspectives relatives à la poursuite de ces travaux.

Chapitre I

Bibliographie

I.1. INTRODUCTION

Ce chapitre synthétise les données publiées dans la littérature en lien avec ce travail de thèse, qui traite du comportement thermique des gaz rares en présence de défauts d'irradiation. Nous décrivons tout d'abord les propriétés du combustible UO_2 , utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, et son évolution sous irradiation. La deuxième partie rassemble les études menées afin de caractériser les défauts générés par l'irradiation dans l' UO_2 . L'évolution thermique de ces défauts en présence ou non de gaz rares est également présentée. Cette synthèse bibliographique met en évidence le peu d'études expérimentales existantes sur l'interaction du gaz avec les défauts d'irradiation. La troisième partie rassemble les études expérimentales et théoriques portant sur la diffusion thermique des gaz rares dans l' UO_2 . Sur cette base, la démarche de la thèse ainsi que l'apport escompté sont présentés.

I.2. LE COMBUSTIBLE UO_2 SOUS IRRADIATION EN REACTEUR

Le dioxyde d'uranium, enrichi en ^{235}U , est le combustible nucléaire le plus largement répandu dans le monde pour alimenter les réacteurs à eau pressurisée (REP). Il se présente sous forme de pastilles empilées dans des gaines en Zircaloy (alliage de zirconium), l'ensemble constituant le crayon combustible. Les crayons sont réunis par 264 dans un assemblage, dont la tenue mécanique est assurée par des grilles. Selon les modèles de REP, 150 à 250 assemblages sont placés dans la cuve du réacteur.

Actuellement, le combustible reste en réacteur pendant 3 à 4 cycles d'environ 300 jours chacun. A la fin de chaque cycle, la disposition des assemblages de combustible est modifiée dans le but d'homogénéiser la puissance du réacteur. L'avancement du cycle d'irradiation est évalué par le taux de combustion, qui correspond à l'énergie générée par une tonne de combustible métal en une journée, et s'exprime en GigaWatt jour par tonne d'uranium. Pour un cycle de fonctionnement en régime nominal, le taux de combustion est d'environ $10,5 \text{ GWj.tU}^{-1}$.

I.2.1. Structure et propriétés du dioxyde d'uranium

Le choix du dioxyde d'uranium comme combustible nucléaire a été motivé par plusieurs propriétés qui lui sont propres : son point de fusion élevé, son inertie chimique vis-à-vis de la gaine et du fluide caloporteur (eau sous pression) et sa bonne résistance à l'irradiation.

Le combustible UO_2 stœchiométrique cristallise dans une structure de type fluorine CaF_2 . Le sous-réseau formé par les atomes d'uranium est cubique à faces centrées, de paramètre de maille a , et les atomes d'oxygène positionnés dans les sites tétraédriques du sous-réseau uranium forment un réseau cubique simple, de paramètre de maille $a/2$.

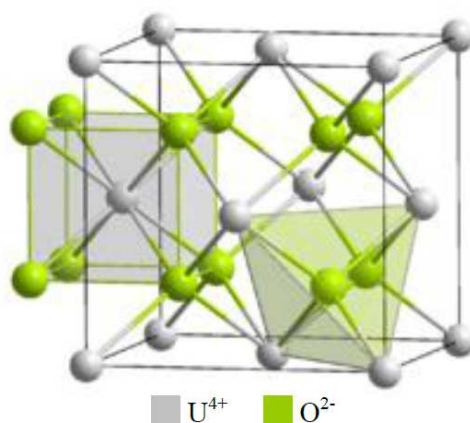


Figure 1 – Structure cristallographique de type fluorine du dioxyde d'uranium [1]

Le paramètre de la maille d' UO_2 stœchiométrique est de $5,470 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [1]. Sa densité théorique est de $10,952 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa température de fusion de 2847°C [2]. Sa conductivité thermique est de l'ordre de $4,5 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 450°C et présente un minimum autour de 1500°C . Cette faible conductivité thermique donne lieu à un fort gradient de température au sein de la pastille en réacteur. Typiquement, en régime de fonctionnement nominal, la température en surface de pastille est de l'ordre de 500°C , tandis qu'au centre elle atteint environ 1200°C .

A basse température, l' UO_2 est un composé stœchiométrique, mais il présente des écarts importants de stœchiométrie à haute température. Ces écarts sont accommodés par les défauts ponctuels, qui impliquent un ou plusieurs sites du réseau. Les défauts ponctuels principaux sont les lacunes (sites vacants du réseau) et les interstitiels (atomes en excès placés hors de leurs sites habituels) d'oxygène et d'uranium, ainsi que des combinaisons de ces défauts, en particulier les bilacunes et les bi-interstitiels. Deux autres types de défauts, les paires de Frenkel qui sont constituées d'une lacune et d'un interstitiel, et les défauts de Schottky formés d'une lacune d'uranium et de deux lacunes d'oxygène, ne modifient pas la stœchiométrie de l' UO_2 . Les différents types de défauts ponctuels sont schématisés sur la Figure 2.

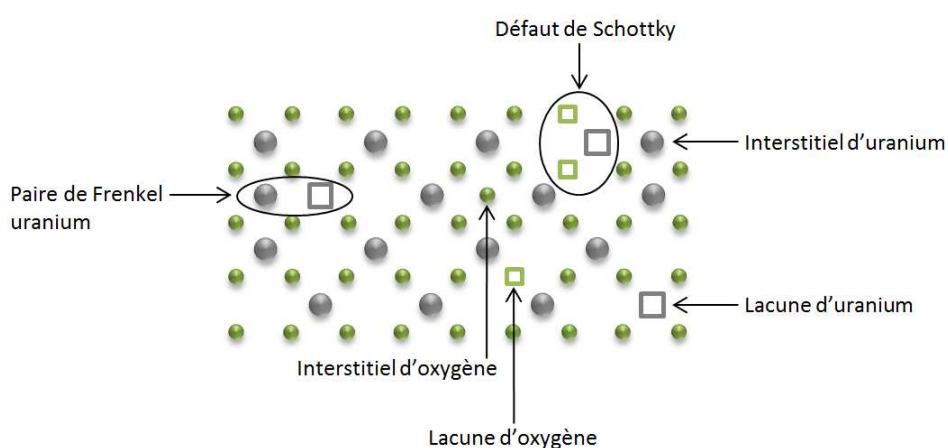


Figure 2 – Différents types de défauts ponctuels présents dans le dioxyde d'uranium

I.2.2. Formation des défauts ponctuels à l'équilibre thermique

Les méthodes de modélisation à l'échelle atomique permettent de déterminer les énergies des défauts et de nombreuses propriétés du cristal telles que le paramètre de maille, l'énergie de cohésion, le moment magnétique ou le coefficient d'incompressibilité. Deux méthodes sont utilisées :

- le calcul de structure électronique, qui consiste à résoudre de façon approchée l'équation de Schrödinger. L'approximation la plus couramment utilisée pour le matériau est la fonctionnelle de la densité (DFT) [3], [4]. Cependant, la DFT standard ne permet pas de reproduire le caractère isolant des oxydes fortement corrélés comme les oxydes d'actinides. Les études actuelles utilisent la méthode DFT+U [5], [6], où un terme dit de Hubbard, permettant de prendre en compte la forte corrélation électronique, est ajouté ;
- les potentiels interatomiques empiriques, qui expriment l'énergie d'un système comme une fonction analytique des coordonnées des atomes qui le composent. Plusieurs types de potentiels sont utilisés : les plus simples sont les potentiels de paires, qui ne considèrent que les interactions entre les atomes 2 à 2. D'autres potentiels plus sophistiqués existent pour les oxydes d'actinides : potentiels de Cooper [7], potentiel SMTB-Q [8].

Quelques données expérimentales concernant les énergies de formation de certains défauts ponctuels sont disponibles dans la littérature. Elles sont rassemblées dans le Tableau 1. Ces énergies ont été déterminées de façon indirecte à partir des résultats obtenus par différentes techniques : la diffusion de neutrons [9], la mesure de la capacité calorifique [10], [11], ou encore la mesure de la diffusion de l'oxygène [12]–[14].

De nombreuses études portant sur la formation de défauts par modélisation à l'échelle atomique ont été publiées depuis la fin des années 1990. Des revues ont été faites par Liu *et al.* [15], Dorado *et al.* [16] et Konings *et al.* [10]. Les énergies obtenues sont assez dispersées. Nous reportons dans le Tableau 1 uniquement les énergies de formation des principaux défauts ponctuels dans l' UO_2 stœchiométrique, calculées dans les études les plus récentes de Vathonne [17], [18] et d'Andersson *et al.* [19], en DFT+U. Ces énergies de formation sont calculées en considérant différents états de charge des défauts, présentés dans la synthèse de Konings *et al.* [10].

	Interstitiel oxygène (eV)	Lacune oxygène (eV)	Lacune uranium (eV)	Paire de Frenkel O (eV)	Paire de Frenkel U (eV)	Défaut de Schottky (eV)
Etude Expérimentales [9]–[13]	-	-	-	3,0 - 5,1	5,1 - 9,5	6,0 - 7,0
Andersson <i>et al.</i> [19]				3,4 ^a -5,3 ^b		6,4 ^a -10,2 ^b
Vathonne [17], [18]	1,35 ^a - 3,62 ^b	1,28 ^a - 1,86 ^b	2,61 ^a - 6,82 ^b	2,4 ^c -2,6 ^d	9,1 ^c -10,9 ^d	4,2 ^c -4,6 ^d

^a Calculs réalisés pour le défaut chargé I_O^{2-} , V_O^{2+} , V_U^{4-} , $V_U^{4+} + 2V_O^{2+}$

^b Calculs réalisés pour le défaut neutre I_O^0 , V_O^0 , V_U^0 , $V_U^0 + 2V_O^0$

^c défauts dans une supercellule

^d addition des énergies de formation des défauts chargés calculées séparément

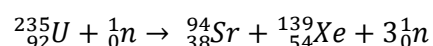
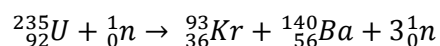
Tableau 1 – Energies de formation des défauts simples dans l' UO_2 stœchiométrique déterminées par l'expérience ou par calculs *ab initio*

La variation de l'énergie de formation des défauts en fonction du potentiel d'oxygène ou de la stœchiométrie a également été calculée. Il est important de noter que ces énergies sont des enthalpies

à 0 K. Ces énergies constituent donc une bonne approximation jusqu'à la température ambiante seulement. De plus, l'entropie n'est pas considérée. Il est donc difficile d'utiliser ces données afin de déterminer les concentrations de défauts à haute température. Deux études très récentes de Cooper [20] et Soulié [21], couplant le calcul des enthalpies de formation de défauts, respectivement en DFT+U et en potentiels empiriques au-delà des potentiels de paires, avec la détermination des termes entropiques en potentiels empiriques, ont été récemment publiées. Dans ces études, les concentrations des différents défauts ponctuels dans $\text{UO}_{2\pm x}$ sont évaluées en fonction de la pression partielle en oxygène, de la température, et de l'écart à la stœchiométrie x .

I.2.3. Généralités sur la réaction de fission

La fission d'un noyau lourd (^{235}U , ^{241}Pu ou ^{239}Pu) produit en moyenne deux produits de fission, ainsi que deux ou trois neutrons. Ces derniers provoquent de nouvelles fissions par la capture des noyaux lourds. La réaction de fission génère une énergie voisine de 200 MeV, dont 80% sont transférés aux produits de fission sous forme d'énergie cinétique. Une grande partie des produits engendrés au moment de la fission sont des nucléides instables à courte période. Par désintégrations successives, ils donneront naissance à des produits de fission stables ou quasi stables (périodes supérieures à plusieurs années). Deux exemples de réactions de fission mettant en jeu un noyau d' ^{235}U et un neutron thermique sont présentés ci-dessous.



La répartition des produits de fission créés lors de la fission de l'uranium 235 est donnée par la courbe de rendement de fission en fonction du nombre de masse sur la Figure 3.

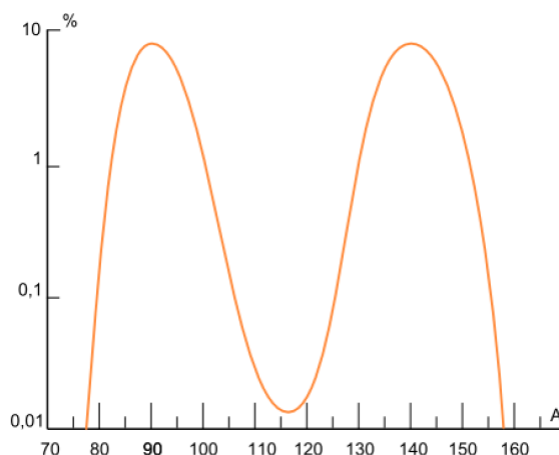


Figure 3 – Distribution des produits de fission créés par la fission de l'uranium 235 [22]

Pour 30% d'entre eux, les produits de fission sont sous forme gazeuse ou volatile, 70% restant sous forme solide. Les produits de fission sont classés en trois groupes : les produits de fission gazeux (xénon et krypton), les produits de fission volatiles et les produits de fission solides.

Le taux de création de ces différents produits de fission dépend de l'énergie des neutrons (thermique, épithermique ou rapide), de la nature de l'atome fissile et du taux de combustion. Le Tableau 2 donne le taux de création de chaque produit de fission en REP pour un combustible UO_2 enrichi en ^{235}U à

3,7%, pour un cycle de fonctionnement nominal (10,5 GWj.tU⁻¹). Ces calculs ont été effectués dans le cadre de la thèse de Valin [23] à l'aide du logiciel CATACOMB.

Type de produit de fission	Elément	Nombre d'atomes pour 10 ³ atomes d'uranium présents initialement	Fraction du total des atomes de produits de fission
Gaz rares	Krypton	0,39	1,8%
	Xénon	2,95	13,4%
Volatiles	Césium	1,59	7,2%
	Tellure	0,26	1,2%
	Rubidium	0,35	1,6%
Métaux (inclusions)	Ruthénium	1,62	7,4%
	Palladium	0,38	1,7%
	Technétium	0,64	2,9%
	Rhodium	0,29	1,3%
	Molybdène	2,34	10,6%
Oxydes insolubles (inclusions)	Baryum	0,79	3,6%
	Strontium	1,02	4,6%
	Zirconium	3,23	14,7%
Oxydes dissous	Yttrium	1,76	8,0%
Lanthanides	Cérium	0,52	2,4%
	Néodyme	1,76	8,0%
	Praséodyme	0,57	2,6%
	Lanthane	0,68	3,1%
	Samarium	0,26	1,2%

Tableau 2 – Taux de création des principaux produits de fission en REP pour un combustible UO₂ enrichi en ²³⁵U à 3,7% et un taux de combustion de 10,5 GWj.tU⁻¹, calculés à l'aide du logiciel CATACOMB [23]

Ces calculs ont également été réalisés pour une irradiation de 4 cycles, soit un taux de combustion de 45 GWj.tU⁻¹, et montrent que les fractions atomiques des principaux produits de fission ne sont que très légèrement différentes.

D'après ce tableau, les produits de fission majoritaires sont le zirconium, le xénon et le molybdène, représentant chacun plus de 10% des produits de fission.

Cas des gaz rares

Le xénon se présente sous les formes isotopiques ¹²⁹Xe, ¹³¹Xe, ¹³²Xe, ¹³⁴Xe et ¹³⁶Xe, et le krypton ⁸³Kr, ⁸⁴Kr, ⁸⁵Kr et ⁸⁶Kr. Comme le montre le Tableau 3 ci-dessous, l'ensemble des gaz rares créés en REP est de l'ordre de 0,31 atome pour 100 atomes d'uranium. Le taux de fission étant fixé à 1 atome d'uranium fissionné pour 100 atomes d'uranium, 0,31 atome de gaz de fission est créé par fission. Les gaz ainsi formés représentent donc des quantités non négligeables.

Taux de combustion (GWj.tUO ₂ ⁻¹)	% at.U fissionnés / Total at.U	N _U (at. U.m ⁻³)	Taux de fission (fissions.m ⁻³)	Dommages ¹ (défauts.m ⁻³)	% at. GF /at. U	% at. GF /at. UO ₂
7,5	1	2,39.10 ²⁸	2,39.10 ²⁶	1,2.10 ³¹	0,31	0,10

Tableau 3 – Concentration des gaz de fission et nombre de déplacements par atome pour un taux de combustion de 7,5 GWj.tU⁻¹ [2]

Les principaux isotopes du xénon étant tous stables, la quantité de xénon dans le combustible à la suite de son irradiation ne varie quasiment pas. La quantité de krypton ne varie également que très peu, puisque seul le ⁸⁵Kr est instable et ne représente que 6,9% de ses isotopes.

¹ Le taux de dommages est calculé en considérant que la réaction de fission produit 200 MeV et que l'énergie de déplacement de l'uranium est de 40 eV [24], [25].

I.2.4. Endommagement du combustible

Lors des réactions de fission, l'énergie produite est dissipée sous forme d'énergie cinétique des produits de fission. Le xénon et le krypton sont ainsi créés avec une énergie de 65 MeV et de 106 MeV respectivement, et ils peuvent parcourir une distance qui peut atteindre 5 à 8 μm dans l' UO_2 . Les collisions provoquées par l'interaction entre les fragments de fission et la matière sont de deux types : élastiques et inélastiques.

Au début de leur parcours, les produits de fission perdent leur énergie par interaction électronique avec les électrons de la matière, pouvant conduire à une forte densité d'ionisations et d'excitations électroniques (collisions inélastiques). Le pouvoir d'arrêt électronique $dE_{\text{élec}}/dx$ (perte moyenne d'énergie électronique de la particule par unité de distance parcourue) diminue avec l'énergie de l'ion, et à basse énergie le pouvoir d'arrêt nucléaire dE_{nucl}/dx domine. Ceci est illustré sur la Figure 4 (a), dans laquelle les pertes d'énergie (nucléaire et électronique) du xénon à 65 MeV dans l' UO_2 sont calculées avec le logiciel de simulation SRIM (« Stopping and Range of Ions in Matter ») [26].

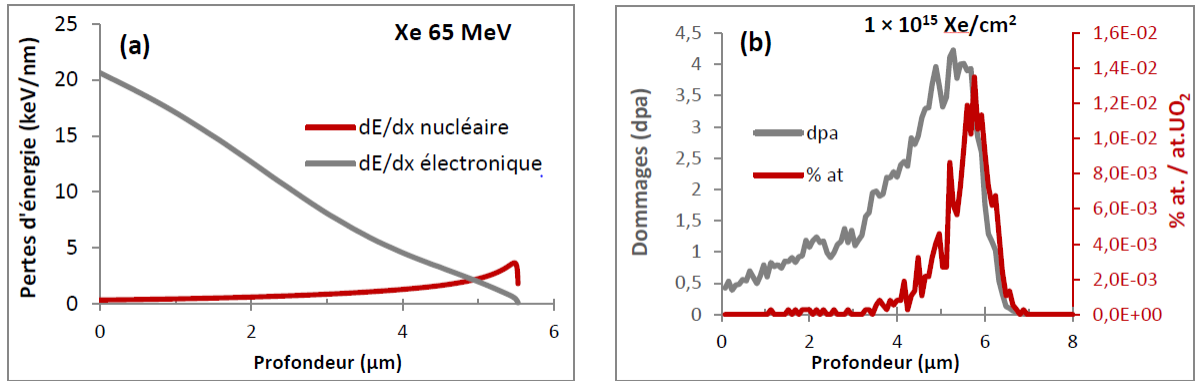


Figure 4 – Profils (a) des pertes d'énergie électronique et nucléaire et (b) de la concentration en xénon et de la quantité de dpa, obtenus par les calculs avec le logiciel SRIM, pour une implantation de xénon à 65 MeV dans l' UO_2 [27]

Lors d'une collision élastique, la particule incidente transmet son énergie cinétique à l'atome cible. Ce premier atome choqué, communément appelé PKA (Primary Knock-on Atom), est éjecté de son site d'équilibre si l'énergie qui lui est transmise est supérieure ou égale à son énergie seuil de déplacement (E_d). Si l'énergie transmise est inférieure à l'énergie seuil de déplacement E_d , aucun déplacement d'atome n'aura lieu. Si l'énergie transmise est comprise entre E_d et $2E_d$, un seul déplacement aura lieu. De plus, tant que l'énergie transmise est supérieure à $2E_d$, les deux atomes en interaction récupèrent en moyenne chacun la moitié de l'énergie, et peuvent par la suite initier de nouvelles cascades de déplacements (Figure 5). L'approximation des collisions binaires (BCA), développée par Kinchin et Pease [28], permet d'obtenir un bon ordre de grandeur de l'endommagement sous irradiation dans les solides. Le nombre de déplacements N_d causés par un atome (cible) d'énergie T s'exprime selon les équations suivantes :

$$\begin{aligned} T < E_d : N_d(T) &= 0 \\ E_d < T < 2E_d : N_d(T) &= 1 \\ T > 2E_d : N_d(T) &\approx \frac{T}{2E_d} \end{aligned}$$

avec T l'énergie transmise et E_d l'énergie seuil de déplacement.

En réalité, le nombre d'atomes déplacés est inférieur, car si un ion particulier a une énergie légèrement supérieure à $2E_d$, le partage des énergies lors du choc suivant a peu de chance de donner deux fois une énergie supérieure à E_d . Il n'y aura alors plus qu'un atome déplacé. C'est pourquoi Norgett *et al.* [29] propose une nouvelle estimation du nombre d'atomes déplacés dans les solides irradiés, N_{NRT} . Elle revient à pondérer la loi de Kinchin et Pease par un coefficient prenant en compte une diffusion élastique plus réaliste des atomes. Un facteur correctif est donc introduit dans l'estimation du nombre de déplacements générés : $N_d(T) = 0,8 T/2E_d$. Actuellement, la loi NRT est très largement utilisée afin d'estimer les dommages induits par l'irradiation des solides. Elle constitue la base d'un certain nombre de modèles d'endommagement des matériaux sous irradiation, dont le logiciel SRIM utilisé pour notre étude.

Les valeurs des énergies de déplacement ont été évaluées à 40 eV pour l'atome d'uranium et 20 eV pour l'oxygène par Soullard [24], [25]. Plus récemment, ces énergies ont été évaluées par Meis *et al.* [30] par modélisation à l'échelle atomique, avec une énergie de 20 eV pour l'oxygène et 50 eV pour l'uranium.

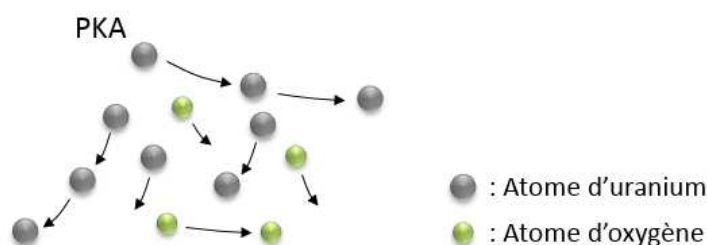


Figure 5 – Schéma de cascades initiées par un PKA uranium ou oxygène

L'endommagement lié à l'irradiation est ainsi caractérisé par le nombre de déplacements par atome (**dpa**) de la cible. Ce paramètre correspond au nombre de fois qu'un atome a été déplacé de sa position d'équilibre au cours de l'irradiation. La Figure 4 (b) illustre la simulation avec le logiciel SRIM des profils de concentration de gaz et de dommages, pour une irradiation avec des ions xénon à 65 MeV sur du dioxyde d'uranium. La distribution des dpa simulée est un indicateur de la densité de défauts présents dans la matière après irradiation. Il est important de préciser que les effets de recombinaison ou d'association des défauts, dépendants essentiellement des propriétés de la cible, ne sont pas considérés dans ces simulations. Le taux de recombinaisons dans le dioxyde d'uranium a été étudié par Soullard *et al.* [24] qui a calculé une efficacité de recombinaison de 70% suite une irradiation avec un ion lourd de 70 MeV. Les simulations de cascades par dynamique moléculaire classique de Rahman *et al.* [31] rapportent que le taux de recombinaisons suite à une irradiation avec des PKA uranium de 5 keV est de 90%, en accord avec des précédentes études [32]–[34].

I.2.5. Comportement des gaz rares dans le combustible

Suite à leur création, les gaz de fission peuvent soit être relâchés hors du combustible vers le volume libre du crayon, soit, du fait de leur caractère insoluble dans l' UO_2 , précipiter sous forme de bulles dans la pastille combustible. Dans ces deux situations, ils ont potentiellement un effet négatif sur le comportement thermique et mécanique du crayon. En effet, la formation de bulles participe, lors de transitoires à haute température, au gonflement des pastilles qui peut conduire à l'accroissement du chargement mécanique de la gaine. Par ailleurs, quand ils sont relâchés, ces gaz se mélangent à l'hélium initialement présent dans le volume libre entre la gaine et le combustible, dégradant la

conductivité thermique du joint gazeux et accroissant la pression dans le crayon, augmentant donc le chargement de la gaine. Un chargement trop important de la gaine peut conduire au décollement gaine-pastille, qui entraîne un scénario de divergence thermique du crayon combustible (baisse de la conductivité du joint, accroissement de la température du combustible, augmentation du relâchement). Les règles de sûreté qui visent à éviter ce scénario conduisent en pratique à limiter le taux de combustion des crayons.

I.2.5.i. Précipitation

Dès le début de l'irradiation et jusqu'à des taux de combustion élevés (typiquement 40 - 50 GWj.t_U⁻¹), des observations au microscope électronique en transmission (MET) montrent la présence de bulles nanométriques réparties dans toute la pastille (Figure 6). Leur diamètre (de l'ordre du nanomètre) et leur concentration (10²³ - 10²⁴ m⁻³) varient très peu au cours de l'irradiation [35]–[39]. La présence de xénon dans ces bulles a été mise en évidence par EDX sur des bulles de 4 à 10 nm. Ces bulles sont fortement pressurisées, avec des pressions allant de 2 à 20 GPa [38].

Aux températures plus élevées (800-900°C), atteintes dans la zone centrale de la pastille, et au-delà de 44 GWj.t_U⁻¹ environ, il apparaît dans les grains une deuxième population de bulles de plus grande taille qui se superpose à la première. La taille de ces bulles dépend de la température et du taux de combustion, et est de 100-200 nm pour un taux de combustion de 45 GWj.t_U⁻¹ ; elles sont ainsi observables au microscope électronique à balayage (MEB) [40]. Leur concentration se situe autour de 10¹⁸ m⁻³. A des taux de combustion plus élevés, elles peuvent atteindre un diamètre de l'ordre du micron et devenir visibles en microscopie optique (Figure 7). Des bulles intergranulaires de plus grande taille se forment également.

Dans les zones froides de la pastille combustible (en périphérie) et quand le taux de combustion local excède 60 GWj.t_U⁻¹, une nouvelle microstructure apparaît : le « rim » (ou HBS pour High Burnup Structure). Les grains de 10 µm se subdivisent, formant des grains de taille comprise entre 0,2 et 0,8 µm, et des bulles de gaz de taille micrométrique se développent entre ces grains nouvellement formés (Figure 8).



Figure 6 – Image MET d'une lame mince d' UO_2 irradié à 23 GWj/t_U [37]

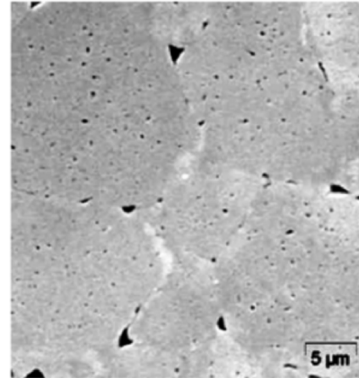


Figure 7 – Image MEB de la population de grosses bulles dans une zone centrale de la pastille du combustible UO_2 irradié à 61 GWj/t_U [40]

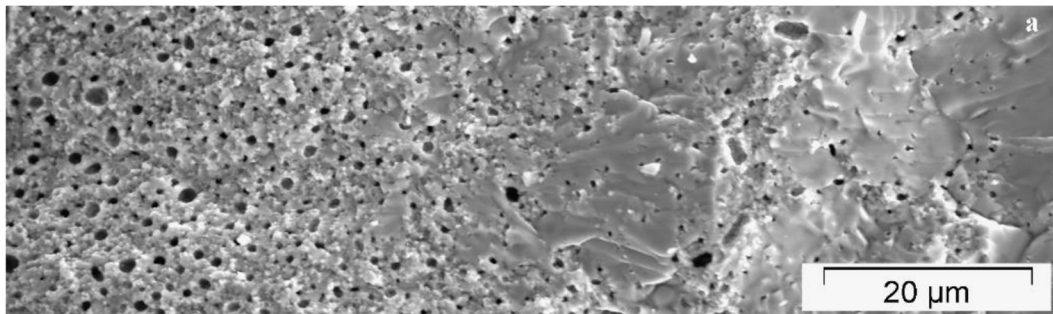


Figure 8 – Image MEB d'une fractographie illustrant une zone HBS d'un combustible UO_2 irradié à 78 GWj/t_U [41]

I.2.5.ii. Relâchement

Une partie du gaz est également relâchée en cours d'irradiation, mais ce relâchement reste faible en régime nominal, comme le montre la Figure 9. Le faible relâchement global masque cependant des disparités importantes entre les différentes zones de la pastille, la grande majorité provenant de la partie centrale. Quand le combustible est soumis à des transitoires de puissance comparables à ceux qu'il pourrait rencontrer lors d'une situation accidentelle, le relâchement de gaz de fission n'est cependant plus négligeable. Par exemple, des crayons irradiés en régime nominal (200 W.cm^{-1}) à un taux de combustion de 25 GWj.tU^{-1} , soumis à un palier de puissance de 48 heures à 325 W.cm^{-1} (conduisant à une température au centre de l'ordre de 1500°C), relâchent jusqu'à 20 % de la totalité des gaz présents [42].

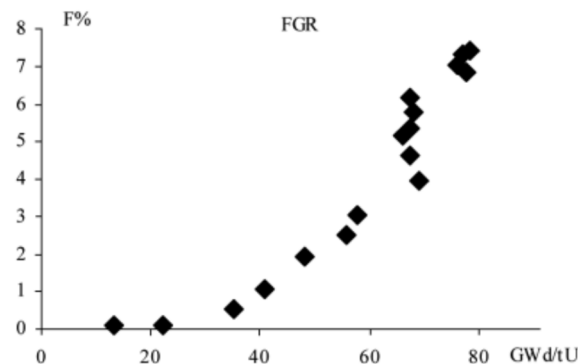


Figure 9 – Fraction de gaz relâchée en régime nominal d'irradiation en pile, en fonction du taux de combustion [43]

I.2.6. Simulation mésoscopique du comportement des gaz de fission dans le combustible

De nombreux modèles ont été développés pour rendre compte de cette phénoménologie, essentiellement en vue de prédire le relâchement des gaz et le gonflement du combustible. Le code MARGARET [44], intégré au code combustible pour la filière REP (ALCYONE), développé et utilisé par le CEA, englobe l'ensemble de la phénoménologie décrite précédemment. Ce code représente un grain de combustible supposé sphérique. Le gaz est modélisé à la fois dans le grain et à sa surface. A l'intérieur du grain sont prises en compte la concentration du gaz dissous en fonction du rayon ainsi qu'une population de bulles/cavités. Pour un certain couple température-taux de combustion, une deuxième population de bulles, appelées bulles de « précipitation », est introduite de façon exogène. Le gaz en solution est supposé mobile sous sa forme substitutionnelle dans un Schottky. A la surface du grain, le code considère à la fois le gaz dissous et les pores ou bulles intergranulaires, connectés ou non à l'extérieur. Le code MARGARET a été validé dans le domaine des crayons UO_2 sur de nombreux résultats expérimentaux (mesures de relâchement, de gonflement, de porosité, de taille de bulles ou encore de profils de concentration de gaz). Cependant, certains comportements importants du combustible ne sont pas contenus dans les équations du modèle et sont introduits empiriquement dans le code (double population, relâchement en recuit), tandis que des phénomènes élémentaires essentiels sont ignorés par soucis de simplification (gaz mobile sous forme interstitielle et substitutionnelle autre que dans le défaut de Schottky, présence d'auto-défauts, solubilité thermodynamique, distribution de tailles pour les bulles et les boucles de dislocations, ...).

Afin de rendre plus prédictifs les codes métier, il est nécessaire d'identifier les phénomènes importants à prendre en compte. Pour répondre à cet objectif, une démarche de modélisation par Dynamique d'Amas (DA) est mise en œuvre au DEC [45]. Cette technique de modélisation permet de suivre l'évolution au cours du temps d'une distribution d'amas de défauts sous l'effet d'émissions et d'absorptions d'espèces mobiles (lacunes, interstitiels, gaz). Elle permet d'accéder à différentes grandeurs : la concentration des amas, leur taille, la densité du gaz dans les bulles, et le relâchement de gaz. Les données d'entrées, indispensables dans ces modèles, sont les grandeurs caractéristiques des propriétés de transport atomique des défauts ponctuels et des gaz de fission, calculées à l'échelle atomique. La validation de cette modélisation par dynamique d'amas s'appuie sur des résultats expérimentaux obtenus par MET pour la concentration et la taille des cavités nanométriques, ainsi que sur des cinétiques de relâchement thermique mesurées par spectrométrie de masse.

La suite de ce chapitre est composée de trois parties. La première rassemble les études marquantes de la littérature concernant la caractérisation des défauts induits par l'irradiation aux ions. La deuxième partie traite de l'évolution thermique de ces défauts et de leur interaction avec les gaz rares. La dernière partie présente une synthèse des études expérimentales et théoriques menées sur la diffusion des gaz rares dans l' UO_2 .

I.3. ETUDES DES DEFAUTS INDUITS PAR L'IRRADIATION AUX IONS DANS L' UO_2

Les défauts de type ponctuel ou les amas de défauts présents dans la structure UO_2 sont générés lors de l'irradiation ou de l'implantation ionique. Plusieurs études expérimentales rapportent des résultats concernant la caractérisation de ces défauts d'irradiation. La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford en mode canalisé (RBS-C) permet de caractériser la distribution de dommages induits par

une irradiation. A l'échelle atomique, la Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) apporte des informations sur les défauts lacunaires neutres ou négativement chargés, ponctuels ou sous forme d'agrégats. La Microscopie Electronique en Transmission (MET), quant à elle, permet de caractériser les défauts de taille nanométrique tels que les cavités ou les dislocations. Afin d'étudier l'influence des paramètres d'irradiation (concentration en gaz et en dommages) sur les populations de défauts générés, les études présentées ci-dessous mettent en œuvre une démarche à effets séparés, basée sur la caractérisation d'échantillons d' UO_2 vierge implantés ou irradiés aux ions.

I.3.1. Distribution en profondeur du dommage

L'étude de Nguyen [46] rapporte des résultats concernant la distribution en profondeur de l'endommagement sur le réseau uranium induit par une irradiation aux ions. Cette étude est réalisée par RBS-C sur des échantillons monocristallins d' UO_2 implantés en xénon à 470 keV à différentes fluences. Dans ce cas, les calculs SRIM prévoient que le profil de dpa s'étende jusqu'à 200 nm, avec un maximum à 34 nm. Le gaz s'implante jusqu'à 250 nm, avec un maximum à 85 nm. Pour des faibles fluences, jusqu'à $1,5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} , le profil de dommages mesuré par RBS-C est cohérent avec le profil de dpa calculé par SRIM. Au-delà de $1,5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} , le profil de dommage s'élargit vers le volume de l'échantillon avec l'augmentation de la fluence. Par exemple, à la fluence de 10^{16} ions. cm^{-2} , la zone endommagée par les ions s'étend jusqu'à plus de 300 nm. De plus, à partir de $4 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} , une zone très endommagée apparaît en proche surface. L'auteur suggère que cette zone contient des amas de lacunes (cavités) de taille supérieure au nanomètre. Il faut noter que l'observation de la zone très endommagée en surface est propre à l'implantation de gaz insolubles dans l' UO_2 , comme le xénon. En effet, cette zone n'a pas été observée dans le cas des implantations d'atomes considérés solubles dans l' UO_2 , comme le lanthane ou le cérium. L'ensemble de ces résultats sont présentés sur la Figure 10.

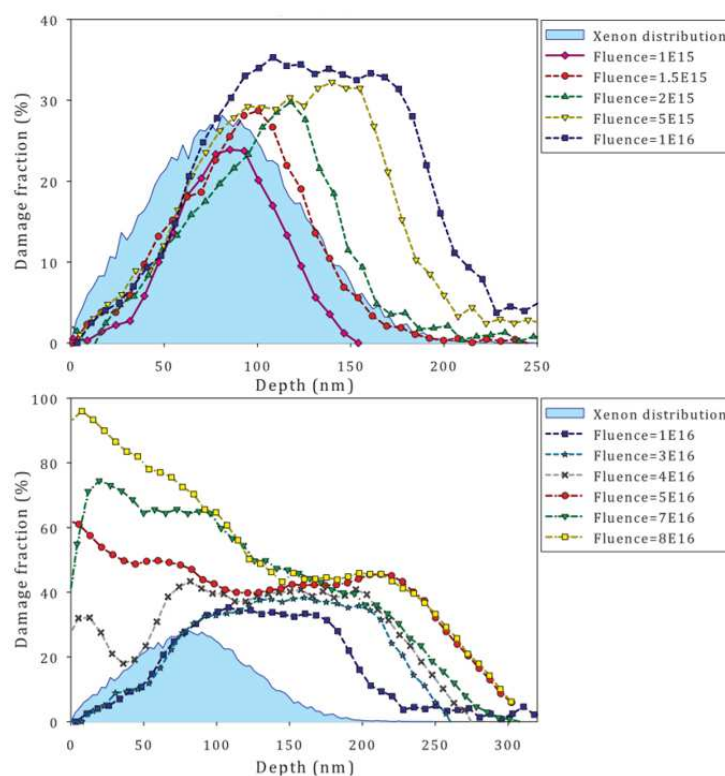


Figure 10 – Distribution en profondeur de l'endommagement induit par l'implantation de xénon à 470 keV à différentes fluences, extraite des analyses par RBS-C. Surface bleue pleine : distribution en profondeur de la quantité d'atomes de xénon calculée par SRIM [46]

Ces résultats suggèrent que **la distribution en profondeur du dommage évolue en fonction de la fluence d'implantation** et s'étend bien **au-delà de la profondeur simulée par SRIM**.

I.3.2. Caractérisation des défauts lacunaires par spectroscopie d'annihilation des positons

La spectroscopie d'annihilation des positons est une technique très sensible permettant de caractériser les volumes libres tels que les défauts lacunaires ou les cavités dans les solides. La description de cette technique sera détaillée dans le chapitre II. Elle est basée sur deux propriétés fondamentales du positon dans la matière :

- son annihilation avec les électrons du solide conduit à l'émission de rayonnement gamma qui portent des informations sur le moment cinétique des paires électron-positon qui s'annihilent ;
- sa capacité à se piéger dans des défauts du solide, en particulier les volumes libres.

Deux techniques basées sur la mesure de l'annihilation des positons peuvent être utilisées pour sonder les défauts lacunaires : la spectroscopie d'élargissement Doppler qui informe sur la distribution des moments des paires électron-positon qui s'annihilent, et la spectrométrie de temps de vie qui permet d'accéder à la densité électronique vue par le positon à l'endroit où il s'annihile. La distribution des moments cinétiques des paires électron-positon qui s'annihilent est souvent représentée par les caractéristiques d'annihilation S et W. S représente la fraction d'annihilation des paires de faible moment (essentiellement les annihilations avec les électrons de valence), et W représente la fraction d'annihilation des paires de fort moment (essentiellement les annihilations avec les électrons de cœur).

La spectroscopie d'annihilation des positons appliquée à l'étude du dioxyde d'uranium a permis de caractériser les défauts lacunaires neutres ou négativement chargés induits par l'irradiation. Dans ce but, plusieurs études en temps de vie ou en élargissement Doppler ont été menées sur des disques d' UO_2 vierge irradiés aux ions, aux électrons ou aux particules α [47]–[51].

Dans le cas des ions légers, il a été montré que les caractéristiques d'annihilation des positons évoluent en fonction de la dose implantée. Par des irradiations aux ions hélium à 1 MeV, Labrim [48] montre que les fractions d'annihilation S et W en fonction de l'énergie incidente des positons, respectivement augmentent et diminuent avec l'augmentation de la dose d'ions implantés. Ceci est illustré par la Figure 11 (a) sur laquelle sont reportées les valeurs de S en fonction de la fluence d'implantation. Ces variations indiquent que l'implantation d'hélium induit des défauts lacunaires et que leur concentration augmente avec la fluence d'implantation.

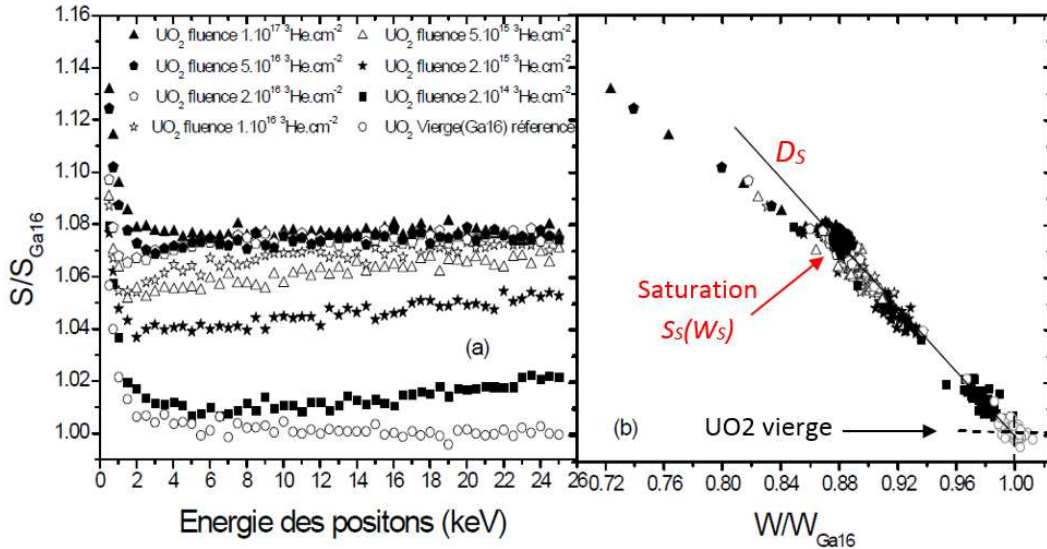


Figure 11 – (a) Variation de la fraction d'annihilation de faible moment S/S_{Ga16} en fonction de l'énergie incidente des positons et (b) variation de S/S_{Ga16} en fonction de la fraction d'annihilation de fort moment W/W_{Ga16} , pour différentes fluences d'implantation [48]

A partir d'une fluence de 10^{17} ions. cm^{-2} , les fractions d'annihilation atteignent un stade de saturation, défini par un état dans lequel tous les positons du faisceau sont piégés dans les défauts lacunaires induits par l'implantation avant de s'annihiler. En traçant le paramètre S en fonction du paramètre W comme sur la Figure 11 (b), l'auteur constate que les points de mesure s'alignent sur une même droite nommée D_s , caractéristique de l'annihilation des positons dans un même défaut. Le point de saturation $S_s(W_s)$ est défini par le piégeage de 100% des positons dans les défauts et est atteint à $S_s = 0,3977 \pm 0,0014$ et $W_s = 0,06948 \pm 0,0005$.

Labrim [48] estime ensuite la concentration des défauts en fonction de la fluence d'implantation de l'hélium, près de la surface et au fond de la région des traces (Figure 12). Cette estimation est réalisée à partir d'un modèle à deux pièges et de l'approximation du coefficient de piégeage dans les défauts lacunaires. Il détermine qu'à 2.10^{16} ions. cm^{-2} , la concentration de lacunes induites par les ions He varie entre 7.10^{24} et 2.10^{25} m^{-3} . Pour la fluence de 2.10^{14} ions. cm^{-2} , pour laquelle les positons commencent à sonder les défauts lacunaires près de la surface, la densité de lacunes est estimée à 5.10^{23} m^{-3} . Cette valeur de densité peut donc être considérée comme étant la limite de détection de ces défauts lacunaires par les positons par spectrométrie de l'élargissement Doppler.

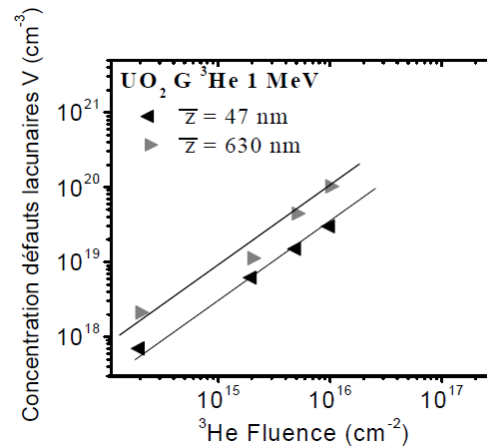


Figure 12 – Variation de la concentration de défauts lacunaires en fonction de la fluence d'implantation près de la surface et au fond de la région des traces [48]

Les calculs de structure électronique réalisés par Wiktor *et al.* [52] permettent de déterminer les caractéristiques d'annihilation des positons : temps de vie et élargissement Doppler de la raie d'annihilation. Cela est possible grâce à une modification de la méthode DFT pour prendre en compte la densité positonique en plus de la densité électronique. Les résultats de ces calculs montrent que **les caractéristiques d'annihilation des positons sont très proches pour les défauts associés à la lacune d'uranium** : la monolacune V_U , la bilacune $V_U V_O$, le défaut de Schottky $V_U 2V_O$ dans les 3 configurations ((001), (011) et (111)) et le bi-Schottky $2V_U 4V_O$. S varie de 1,5% et W de 2% approximativement, comme le montrent les points bleus de la Figure 13. Le bi-Schottky chargé deux fois négativement $(2V_U 4V_O)^{2-}$ a des valeurs de S et de W très différentes de celles des défauts cités plus haut. Pour ce défaut, la valeur calculée de S est environ 9% supérieure et celle de W environ 17% inférieure aux caractéristiques calculées pour $V_U 2V_O$. Ces fortes différences sont liées à la localisation du positon qui est maximale entre les deux lacunes d'uranium pour $(2V_U 4V_O)^{2-}$. Les caractéristiques d'annihilation n'ont pas encore été calculées pour tous les clusters. Cependant Wiktor [53] a montré que la bilacune d'uranium chargée 8 fois négativement $(2V_U)^{8-}$ présente la même propriété que le bi-Schottky $(2V_U 4V_O)^{2-}$. Cela suggère que les caractéristiques d'annihilation de ces bilacunes pourraient être différenciées de celles des autres petits clusters. Pour les clusters $(2V_U 2V_O)^{4-}$ et $(2V_U 4V_O)^0$, la densité de positons est maximale dans chacune des lacunes V_U , suggérant que leur caractéristiques d'annihilation pourraient être proches de celles du Schottky $V_U 2V_O$. En outre, l'auteure montre que la présence de krypton dans un complexe lacunaire modifie les caractéristiques d'annihilation des positons. En effet, elle montre que **les valeurs de S et de W sont réduites quand un atome de krypton est localisé dans un défaut de Schottky**, par rapport au défaut de Schottky vide. Nous pouvons raisonnablement penser qu'il en sera de même dans le cas du xénon.

Cependant, les calculs des caractéristiques d'annihilation des positons dans les différents états (celui délocalisé de l'annihilation dans le réseau et ceux localisés dans les défauts) ne permettent pas de reproduire la droite D_S obtenue expérimentalement. Il se peut que la distribution des moments des paires électron-positon qui s'annihilent, calculée pour le réseau, ne reproduise pas très bien celle des échantillons d' UO_2 considérés comme vierges. Nous verrons dans la suite du document que selon la préparation, les échantillons d' UO_2 vierges peuvent être très légèrement sur-stœchiométriques, et contiennent alors des interstitiels d'oxygène qui peuvent piéger les positons. L'auteure a effectué un second calcul en considérant des interstitiels d'oxygène négativement chargés présents dans la matrice de l' UO_2 (points rouges sur la Figure 13). Les résultats ne changent pas les principales conclusions précédentes. Nous ne pouvons donc pas considérer la valeur absolue de chacun des points $S(W)$, mais seulement les tendances de variation des points les uns par rapport aux autres.

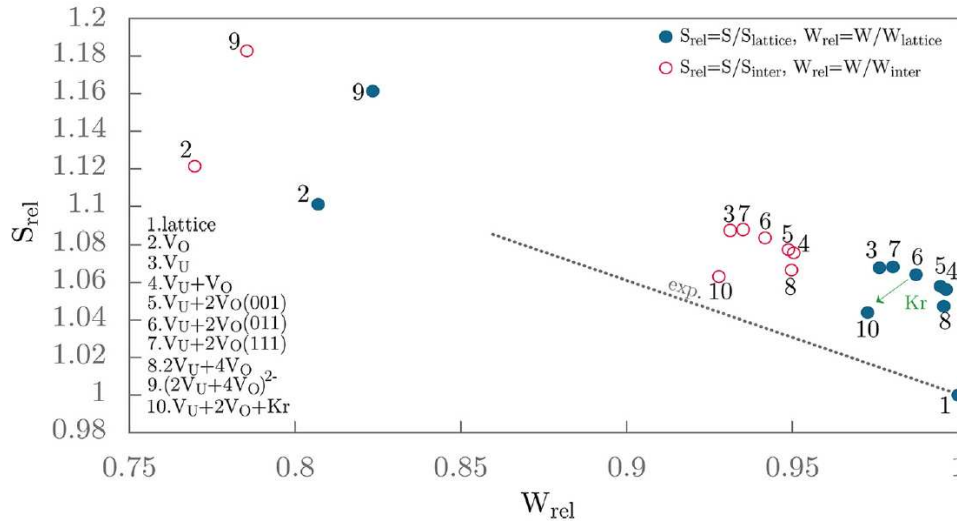


Figure 13 – Paramètre S en fonction de W calculé pour différents défauts dans l' UO_2 [52]

La spectroscopie d'annihilation des positons par élargissement Doppler ne permet donc pas d'identifier clairement la nature du défaut détecté. Pour pallier à cette difficulté, des mesures en temps de vie des positons ont été mises en œuvre par Labrim [48]. Dans un échantillon d' UO_2 irradié en α de 45 MeV, les mesures par élargissement Doppler montrent que les points $S(W)$ s'alignent sur D_S et le temps de vie des positons dans ces défauts est de 310 ps. Des mesures de temps de vie des positons en fonction de la température ont permis de montrer que différents pièges étaient présents dans cet échantillon : des pièges dont le temps de vie est équivalent à celui calculé pour le réseau (attribué à la présence d'interstitiels d'oxygène), et au moins deux types de pièges lacunaires de temps de vie très proches (≈ 310 ps), dont le premier est neutre et un deuxième (ou plus) est chargé négativement ($(V_U V_O)^{2-}$, $2V_U 2V_O$, $(2V_U)^{8-}$ et V_U^{4-} , qui ne peuvent pas être distingués). Wiktor *et al.* [54] montre que le piégeage des positons est majoritaire dans le défaut de Schottky $V_U 2V_O$. En tenant compte des résultats de calculs des distributions de certains des défauts constitués de lacunes d'uranium et d'oxygène représentés sur la Figure 13, nous pouvons exclure de la liste des défauts chargés négativement présents dans les implantés aux ions He de 1 MeV, la bilacune $(2V_U)^{8-}$ (voir plus haut). Cependant il n'est pas possible d'exclure la détection des bi-Schottky neutre, dont les valeurs de S et W sont très proches du défaut de Schottky.

Ainsi, la droite D_S représente l'annihilation des positons dans les défauts de Schottky, mais également dans les monolacunes d'uranium, dans les bilacunes $V_U V_O$, et possiblement dans les tétralacunes $2V_U 2V_O$, ou encore dans les bi-Schottky $2V_U 4V_O$, puisque nous avons vu que ces points sont très proches. **Une variation des points $S(W)$ sur cette droite peut donc représenter soit une évolution de la densité de ces défauts, soit une évolution de la proportion des différents types de défauts.**

Des mesures par SAP par élargissement Doppler ont également été effectuées sur des échantillons d' UO_2 irradiés aux ions lourds. Belhabib [51] caractérise des échantillons irradiés avec des ions iode de 8 MeV à une fluence de 10^{13} ions.cm⁻². Il montre que les défauts induits par cette irradiation sont principalement des défauts associés à la lacune d'uranium dont les caractéristiques d'annihilation s'alignent sur la droite D_S . Sur un échantillon plus fortement irradié en iode ($5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻²) le stade de saturation $S_S(W_S)$ du piégeage des positons dans les défauts est atteint. Dans l' UO_2 implanté avec des ions krypton d'énergie 3,5 MeV à une fluence de $3 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻², il met en évidence le dépassement du point de saturation $S_S(W_S)$.

Si l'on compare ces résultats obtenus pour deux types d'irradiations aux ions lourds, le dépassement du point de saturation $S_S(W_S)$ n'est observé que dans les échantillons implantés en krypton. L'auteur propose que cette différence soit due à la dose d'endommagement. En effet, l'endommagement généré par les ions krypton à 3,5 MeV implantés à une fluence de 3.10^{16} ions.cm⁻² est presque 6 fois plus important que dans le cas de l'iode de 8 MeV implanté à 5.10^{15} ions.cm⁻². En outre, il faut également considérer que la quantité d'atomes implantés (dans la zone sondée par les positons) est plus élevée dans le cas du krypton. La présence d'atomes de gaz pourrait avoir un effet sur les défauts induits par l'implantation.

I.3.3. Calculs des énergies d'agrégation de défauts

Les énergies d'agrégation des défauts lacunaires ont été évaluées par calculs de structure électronique par Vathonne *et al.* [17], [18]. La formation de certains amas par différents mécanismes a été étudiée. Les principaux résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau 4. Si l'énergie d'agrégation E_C (c pour « clustering ») est négative, la formation de l'amas est favorable. Si en revanche l'énergie de formation de l'amas est positive, l'agrégation est thermodynamiquement défavorable.

Défaut formé par agglomération	Mécanisme	E_C (eV)
Défaut de Schottky	$V_U V_O + V_O \rightarrow V_U 2V_O$	-0,8
	$V_U + V_O + V_O \rightarrow V_U 2V_O$	-2,8
Trilacune $2V_U V_O$	$2V_U + V_O \rightarrow 2V_U V_O$	-2,8
	$V_U V_O + V_U \rightarrow 2V_U V_O$	-0,4
Tétralacune $2V_U 2V_O$	$V_U 2V_O + V_U \rightarrow 2V_U 2V_O$	-1,7
	$V_U V_O + V_U V_O \rightarrow 2V_U 2V_O$	-0,6
	$2V_U V_O + V_O \rightarrow 2V_U 2V_O$	-2,2
Bilacune $2V_U$ et $V_U V_O$	$V_U + V_U \rightarrow 2V_U$	-0,2
	$V_U + V_O \rightarrow V_U V_O$	-1,8
Bi-Schottky $2V_U 4V_O$	$V_U 2V_O + V_U 2V_O \rightarrow 2V_U 4V_O$	-1,2

Tableau 4 – Energies d'agglomération associées à différents mécanismes de formation d'amas [17], [18]

Selon cette étude théorique, les défauts simples ont tendance à s'agglomérer pour former de plus gros défauts. L'énergie de dissociation de ces gros défauts s'exprime en $-E_C$. Pour les cas où E_C est proche de 0, ces deux phénomènes sont certainement en compétition. Il faut cependant rappeler que ces calculs sont réalisés à 0 K. Il serait nécessaire de vérifier les mécanismes favorables en fonction de la température en considérant le terme entropique.

I.3.4. La nucléation hétérogène des cavités sous irradiation

I.3.4.i. Simulation des cascades de déplacements

La dynamique moléculaire a souvent été utilisée pour simuler les cascades de collisions et pour évaluer l'endommagement primaire induit par les atomes de recul dans les solides à l'échelle atomique. L'effet de l'accumulation des dommages d'irradiation par la superposition de cascades de déplacements est étudié, notamment par ces méthodes de modélisation par dynamique moléculaire classique.

Van Brutzel *et al.* [33] rapporte que la simulation de superpositions de cascades dues à des PKA d'uranium de 5 keV engendre une configuration de défauts telle que les atomes en position interstitielle se situent plutôt de façon isolée à la périphérie des cascades, alors que les lacunes forment

des amas qui occupent le centre. La superposition de 7 cascades engendre la saturation en paires de Frenkel, à hauteur de 65 paires pour l'uranium et de 110 paires pour l'oxygène. L'étude de Van Brutzel montre également que 85% des lacunes d'uranium se situent dans des amas dont la taille peut atteindre 2 à 3 nm. Ce résultat est conforté par l'étude de Martin *et al.* [55] qui montre que le nombre de défauts générés par des PKA uranium de 10 keV augmente linéairement avec le nombre de cascades superposées et à tendance à saturer au-delà de 10 cascades. Il montre aussi que la taille des clusters formés dépend de la température avec une tendance à diminuer lorsque la température augmente. L'auteur explique que les paires de Frenkel, qui existent à plus faible température (700 K) peuvent se recombiner lorsque la température augmente (1400 K), ce qui est en accord avec la littérature [56]. Martin *et al.* [57] met en évidence la création d'agrégats de lacunes après la superposition de 36 cascades induites par des PKA d'uranium de 10 keV. La formation de ces amas est illustrée sur la Figure 14 (a).

La récente étude de Rahman *et al.* [31] confirme que la majorité des défauts résiduels forment des amas (75 %) à 300 K pour des cascades induites avec un PKA d'uranium de 5 keV. La distribution en taille de ces amas est illustrée par la Figure 14 (b). Il apparaît que la fraction des clusters est maximale pour la bilacune, et diminue lorsque la taille de l'amas augmente jusqu'à une taille de 12 lacunes, comme cela a déjà été montré [33], [58].

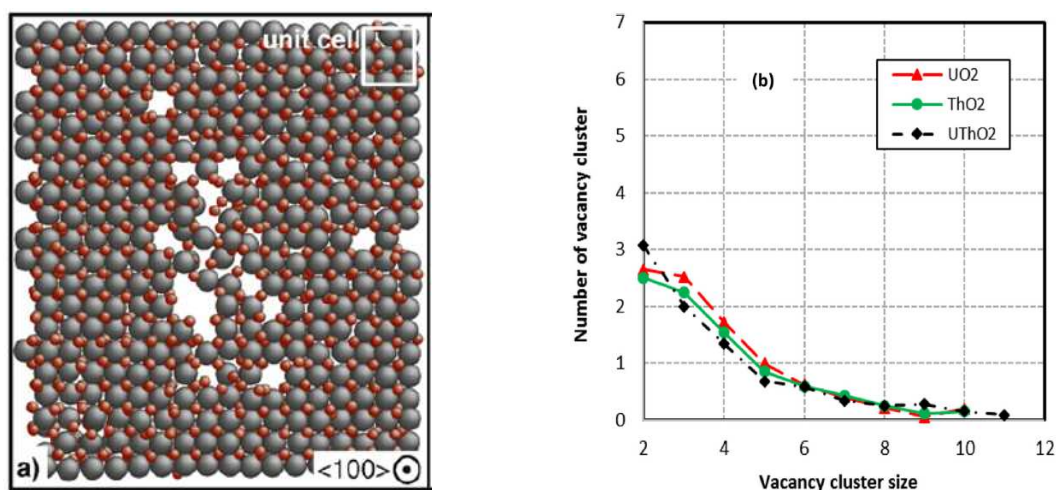


Figure 14 – (a) Agrégats de lacunes formés après la simulation accumulée de 36 cascades induites par des PKA d'uranium de 10 keV (atomes d'uranium en gris et oxygène en rouge) [57] et (b) distribution de la taille des amas formés par des PKA d'uranium de 5 keV dans l' UO_2 [31]

Un modèle d'accumulation des dégâts d'irradiation a été établi par Maillard *et al.* [59]. Dans ce modèle, l'auteur considère qu'une sous-cascade peut se produire sur une zone déjà endommagée par une précédente cascade. Ce mécanisme a pour conséquence le recuit d'une partie des dommages précédemment créés, ainsi que l'accumulation des défauts n'ayant pas été recuits avec ceux induits par la nouvelle cascade. Le résultat de ces simulations est en bon accord avec les caractérisations expérimentales réalisées par MET, montrant l'évolution de la population de cavités en fonction de la quantité de dommages présentée dans le paragraphe suivant.

I.3.4.ii. Observation de la nucléation des cavités par microscopie électronique en transmission

De nombreuses expériences menées sur du combustible vierge implanté aux ions ont vu le jour ces deux dernières décennies. La synthèse bibliographique de Michel [60], décrite dans le cadre de son

travail de thèse, regroupe les premières études concernant la caractérisation de cavités, menées sur des lames minces d'UO₂ implantées en gaz [61]–[63]. Dans ces premières études, les cavités sont observées après recuit au-delà d'une température seuil. Elles présentent des diamètres compris entre 1 et 2 nm et des densités de l'ordre de 10²³ m⁻³.

Afin d'étudier la nucléation hétérogène des cavités sous irradiation, des observations par microscopie *in situ* de lames minces ont été menées au cours d'une irradiation avec des ions Au de 4 MeV à température ambiante [60], [63], [64]. A cette énergie, les ions Au traversent la lame mince en générant des cascades de déplacements. Les auteurs mettent en évidence la formation de cavités nanométriques (1 nm de diamètre en moyenne) à partir d'une dose de 6.10¹² ions.cm⁻², soit un taux d'endommagement de 0,03 dpa². Avec la fluence, la taille des nano-cavités ne varie pas, mais la densité augmente jusqu'à atteindre une saturation à partir d'un taux d'endommagement de 0,2 dpa. Les cavités ne sont donc pas créées par la présence d'atomes exogènes dans la matrice de l'UO₂, mais bien par les cascades de déplacements générées par l'implantation. Ceci démontre que le mécanisme de nucléation est de type hétérogène sur les germes de défauts balistiques.

L'augmentation de la densité de cavités, puis la saturation, ont également été mises en évidence suite à des observations *in situ* de lames minces implantées en xénon à 390 keV à 600°C à différentes fluences entre 4.10¹² et 5.10¹⁴ ions.cm⁻² [60], [64], [65]. Ces auteurs mettent en évidence l'augmentation de la densité de cavités jusqu'à la saturation et montrent également que la taille des nanocavités ne varie pas. Différentes températures d'irradiation ont été réalisées par Onofri [64] (180°C, 600°C et 800°C). Aucun effet de température n'est mis en évidence sur les caractéristiques (tailles et densités) des cavités dans ces conditions d'irradiation.

L'étude de He *et al.* [66] confirme l'observation de la saturation en densité, sur des lames minces d'UO₂ implantées *in situ* avec des ions krypton à 150 keV à des fluences de 10¹⁵ à 5.10¹⁵ ions.cm⁻². Il montre également que la température d'irradiation, entre 25°C et 600°C, n'a pas d'effet sur les caractéristiques des cavités. Il réalise une étude similaire à 800°C avec des ions krypton de 1 MeV à une fluence de 5.10¹⁵ ions.cm⁻², et observe une densité de cavités comparable à l'étude précédente. En revanche, la taille moyenne des cavités observées est de 2,0 à 2,4 nm. Il est probable que dans ce cas, pour lequel le temps d'irradiation est important (fluence élevée), la diffusion des défauts sous irradiation soit activée, ce qui expliquerait le léger grossissement des cavités, qui n'a pas été observé par Onofri [64] pour des fluences 10 fois plus faibles. Il reproduit les observations sur des lames FIB (« Focused Ion Beam ») prélevées sur des échantillons massifs implantés. Il en déduit que les caractéristiques des cavités sont semblables à celles obtenues sur les lames minces implantées, pour des conditions d'implantation (ion, énergie, fluence et température) équivalentes. Cette observation a été confirmée par les récentes observations de Onofri [64] d'une lame FIB prélevée sur un échantillon massif implanté en xénon à 390 keV à 5.10¹⁴ ions.cm⁻², et d'une lame mince implantée dans les mêmes conditions. Dans les deux cas, les caractéristiques des cavités sont similaires.

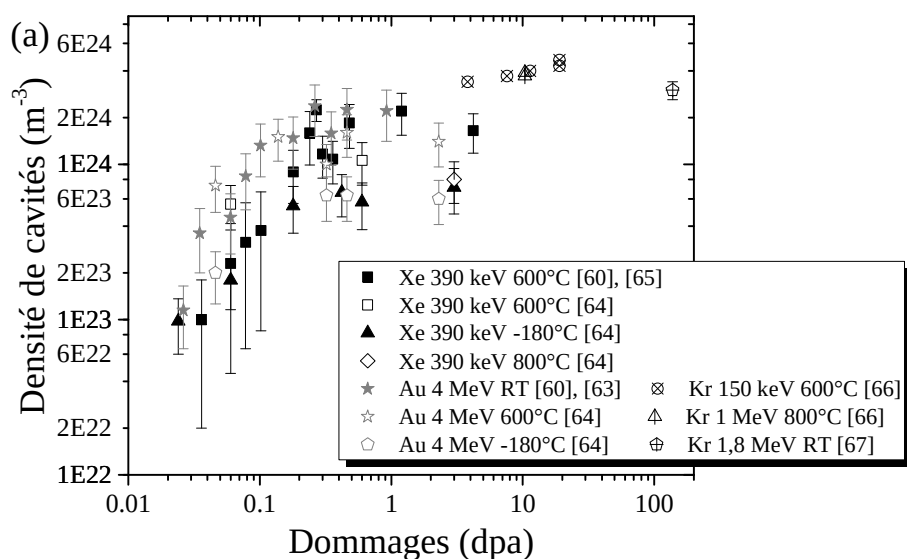
Enfin, suite à une implantation à température ambiante en krypton à 1,8 MeV à la fluence de 5.10¹⁶ ions.cm⁻², He *et al.* [67] observe, à partir d'une lame FIB prélevée de l'échantillon massif implanté, des nano-cavités dont la densité est semblable à celle observée dans les conditions précédentes.

² Calcul réalisé en considérant une lame mince de 20 nm d'épaisseur environ.

L'ensemble des conditions expérimentales de ces études sont rassemblées dans le Tableau 5, et les caractéristiques des cavités, en taille et en densité en fonction du nombre de dpa, sont regroupées sur la Figure 15 suivante.

Auteur	Lames observées	Conditions imp.	Temp. imp.	Epaisseur de lame	dpa max dans la lame	% ion/at.UO ₂ max dans la lame
Michel et al. [60], [65]	Lames minces implantées in situ	Xe 390 keV 6.10 ¹² à 7.10 ¹⁴	600°C	20 nm	0,036 à 4,2	3,3.10 ⁻⁴ à 0,04
Onofri [64]	Lames minces implantées in situ	Xe 390 keV 4.10 ¹² à 5.10 ¹⁴	-180, 600 et 800°C	20 nm	0,024 à 3,0	2,2.10 ⁻⁴ à 0,03
Michel [60] Sabathier et al. [63] Onofri [64]	Lames minces implantées in situ	Au 4 MeV 6.10 ¹² à 2.10 ¹⁴	-180, 25 et 600°C	20 nm	0,027 à 2,3	5,4.10 ⁻⁶ à 1,8.10 ⁻⁴
He et al. [66]	Lames minces implantées in situ	Kr 150 keV 10 ¹⁵ à 5.10 ¹⁵	25 et 600°C	12 nm	3,7 à 18,5	0,08 à 0,4
He et al. [66]	Lame FIB d'un éch. massif implanté	Kr 150 keV 5.10 ¹⁵	600°C	100 nm	19,2	1,16
He et al. [66]	Lames minces implantées in situ	Kr 1 MeV 5.10 ¹⁵	800°C	12 nm	10,4	0,04
He et al. [66]	Lame FIB d'un éch. massif implanté	Kr 1 MeV 5.10 ¹⁵	800°C	100 nm	16,3	0,2
He et al. [67]	Lame FIB d'un éch. massif implanté	Kr 1,8 MeV 5.10 ¹⁶	25°C	100 nm	137,8	1,3

Tableau 5 – Synthèse des expériences réalisées par microscopie électronique en transmission sur la nucléation de cavités, sur lames minces implantées et sur lames FIB prélevées dans des échantillons d'UO₂ massifs implantés



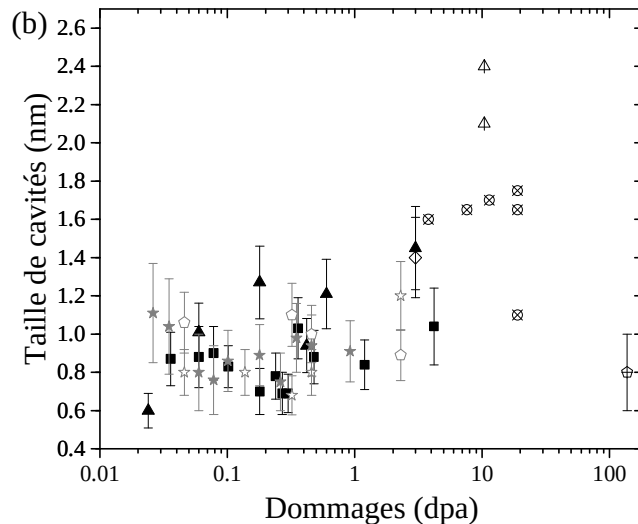


Figure 15 – Données de la littérature sur l'évolution (a) de la densité et (b) de la taille (diamètre) de cavités observées par MET, en fonction de la fluence pour différentes conditions d'implantation

Nous pouvons remarquer une légère disparité des valeurs de densité et de taille lorsque ces études sont prises séparément. Plusieurs raisons peuvent être évoquées. Tout d'abord, la bonne estimation des caractéristiques des cavités dépend de la qualité de la lame observée. En effet, les observations peuvent s'avérer complexes lorsque la lame est épaisse ou contrainte. Les résultats dépendent également d'une part du grandissement appliqué lors de l'observation, et d'autre part de la qualité des images obtenues dépendante de la résolution de la caméra utilisée. Ces paramètres expérimentaux peuvent conduire à la non-considération de cavités de petite taille ($< 0,7$ nm), ce qui engendre une erreur dans les estimations de la densité et de la taille moyenne. De plus, l'observation de cavités demande de travailler en sur-focalisation et en sous-focalisation. Ceci peut engendrer une erreur sur la mesure de la taille des cavités. En effet, Yao *et al.* [68] montre que la défocalisation a une influence significative sur la détermination de la taille des cavités. Par exemple, pour une cavité de 1 nm, l'erreur engendrée peut s'élever à $\pm 0,2$ nm. Ces paramètres engendrent des incertitudes complexes à évaluer qui peuvent expliquer la dispersion entre les études.

Il n'en reste pas moins que nous pouvons dégager une tendance claire sur les caractéristiques en taille et en densité de ces cavités avec la fluence d'implantation, issues de l'ensemble des données de la littérature. Les conditions d'irradiation (type d'ions incidents, énergie et température d'irradiation) ne semblent pas avoir d'influence significative sur les caractéristiques des cavités. Ces dernières sont observables pour un taux de dommages de l'ordre de 0,03 dpa avec une densité de 10^{23} m^{-3} environ. La densité augmente avec le taux de dommages jusqu'à atteindre une valeur de saturation de l'ordre de 2 à $4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ à partir de 0,2 dpa. Le diamètre des cavités reste globalement constant autour du nanomètre.

I.3.5. Localisation du gaz en présence de défauts d'irradiation

De nombreuses études de modélisation à l'échelle atomique ont été publiées sur l'incorporation des gaz de fission, en particulier le krypton et le xénon, dans la matrice de l' UO_2 [3], [4], [19], [60], [69]–[85]. Des revues ont été récemment faites par Konings *et al.* [86], Tonks *et al.* [87] et Rest *et al.* [88]. Ces études montrent que le xénon ou le krypton sont insolubles dans la matrice de l' UO_2 , avec des énergies d'incorporation positives. Ces énergies sont très élevées en interstitiel ou dans le sous-réseau oxygène et les gaz sont incorporés préférentiellement dans des lacunes impliquant le sous-réseau

cationique : monolacune d'uranium V_U , bilacune d'uranium et d'oxygène $V_U V_O$, défauts de Schottky $V_U 2V_O$ et lacunes complexes $2V_U nV_O$ (avec n de 1 à 4). Les études les plus récentes en DFT+U de Andersson *et al.* [19] et de Vathonne [18], qui considèrent différents états de charge pour les défauts, donnent les sites préférentiels d'incorporation suivants pour le krypton et le xénon dans l' UO_2 en fonction de la stœchiométrie :

- la bilacune $V_U V_O$, chargée ($V_U V_O^-$ ou $V_U V_O^{2-}$) dans l' UO_2 stœchiométrique ;
- le défaut de Schottky $V_U 2V_O$ dans l' UO_2 sous-stœchiométrique ;
- la lacune d'uranium chargée, V_U^{4-} dans l' UO_2 sur-stœchiométrique.

De plus, Vathonne [85] propose que l'atome de gaz, une fois incorporé au défaut, se place au milieu de ce dernier. Il montre également que l'énergie d'incorporation du krypton diminue lorsque la taille du défaut augmente (trilacune $2V_U V_O$, tétralacune $2V_U 2V_O$, bi-Schottky $2V_U 4V_O$) [18]. Il faut cependant noter que tous ces défauts ont une énergie de formation élevée, il sera donc difficile de les former à l'équilibre thermodynamique. En revanche, il est probable qu'ils soient créés sous irradiation, soit dans les cascades de dommages (voir paragraphe I.3.4.i), soit par agrégation en température de défauts plus petits (paragraphe I.3.3). Le classement des sites de piégeage peut donc être reconsidéré dans un matériau irradié, où la probabilité de former un cluster ne dépend pas uniquement de la température, mais également des conditions d'irradiation qui influencent le développement des cascades de collisions et la distribution des défauts résiduels. L'incorporation de gaz dans les plus gros défauts ne doit donc pas être écartée dans une matrice irradiée.

Expérimentalement, la localisation des atomes de gaz dans la matrice est plus difficile à étudier. Les travaux de Martin *et al.* [89] et Bès *et al.* [90], couplant la Spectroscopie d'Absorption des rayons X (SAX) et les calculs de structure électronique, permettent de déterminer la localisation des atomes de gaz dans l' UO_2 . Cette démarche a été appliquée à des échantillons d' UO_2 implantés en gaz, à température ambiante, suivant les conditions rassemblées dans le Tableau 6.

	Ion	Fluence (ion.cm ⁻²)	Concentration au pic (% at / at UO_2)	Rp (nm)	Dommages (dpa)
Martin [89]	Kr 1 MeV	1,2.10 ¹⁶	0,5	300	47
Martin [89]	Kr 4 MeV	3.10 ¹⁶	0,5	1200	84
Bès [90]	Xe 390 keV	1,7.10 ¹⁵	0,37	71	14

Tableau 6 – Conditions d'implantation, concentration atomique et concentration de dpa calculées par SRIM dans les études de Martin [89] et Bès [90]

La comparaison des spectres mesurés par SAX et simulés à partir des positions atomiques calculées en DFT+U montre que le krypton et le xénon sont préférentiellement localisés dans des défauts de Schottky d'orientation (100). Concernant le krypton, les résultats sont moins tranchés puisqu'il se répartit dans différents sites : 17% dans des défauts de Schottky (100), 18 % dans des défauts de Schottky (111), 16% en position interstitielle et 20% dans des bulles pressurisées. Bien que ces résultats ne s'accordent pas totalement, ils confirment l'importance des défauts contenant au moins une lacune d'uranium pour l'incorporation des gaz dans la matrice de l' UO_2 .

Concernant la mise en évidence de gaz dans les cavités, les deux études précédentes ne sont pas d'accord. En effet, Martin *et al.* [89] ne met pas en évidence de liaison Kr-Kr dans les échantillons présentés précédemment, alors que Bès *et al.* [90] détermine une fraction de 20% du xénon localisée dans des bulles faiblement pressurisées. Néanmoins, les deux études s'accordent sur la mise en

évidence de bulles de gaz pressurisées dans l'UO₂ implanté en gaz à 10¹⁷ ions.cm⁻² (8% at./at. UO₂ à 140 nm) [89], [91]. Les caractérisations par SAX menées sur ces échantillons révèlent la présence de bulles nanométriques pressurisées à 2,8 GPa dans le cas du xénon et à 2,6 GPa dans le cas du krypton.

Des caractérisations ont été réalisées par sonde atomique tomographique (SAT) sur des échantillons d'UO₂ implantés avec des ions krypton de 150 keV à 600°C, et de 1 MeV à 800°C à une fluence de 5.10¹⁵ ions.cm⁻² [66], dans lesquels des cavités nanométriques sont observées (voir paragraphe I.3.4.ii). Ces résultats ne suggèrent pas la présence d'amas d'atomes de gaz. Ce résultat conforte l'inexistence de liaisons Kr-Kr, mises en évidence dans l'étude de Martin *et al.* [89] présentée précédemment.

Les études de caractérisation par SAP menées sur des échantillons d'UO₂ irradiés ou implantés aux ions permettent de conclure que l'irradiation aux ions lourds induit la formation de défauts comportant au moins une lacune d'uranium (tels que la monolacune, la bilacune UO, le défaut de Schottky, la tétralacune et/ou le bi-Schottky). Les observations par MET de tels échantillons révèlent l'apparition de cavités nanométriques avec une densité de l'ordre de 10²³ m⁻³ à partir de 0,03 dpa. La densité de ces cavités augmente avec la fluence, jusqu'à atteindre une saturation à 2 - 4.10²⁴ m⁻³, à partir de 0,2 dpa. La présence de ces nano-cavités n'est pas clairement mise en évidence par les mesures par SAP. Cela est probablement dû à la faible densité de cavités par rapport à celle de défauts de plus petite taille associés à la lacune d'uranium. Les études théoriques confortent ces observations. En effet, les valeurs des énergies d'agrégation de défauts, déterminées par calculs de structure électronique, montrent que la formation de petits clusters de lacunes est un mécanisme favorable. Les simulations par dynamique moléculaire des cascades de déplacements démontrent la formation d'amas de défauts, dont la densité diminue avec l'augmentation de la taille. Concernant la localisation du gaz dans les défauts d'irradiation, il existe peu de résultats. Le couplage de mesures d'absorption X à des calculs de structure électronique nous indique l'incorporation préférentielle du xénon et du krypton dans les défauts de Schottky. La présence de gaz dans les nanocavités est mise en évidence dans des échantillons très fortement implantés.

I.4. ETUDES DE L'EVOLUTION THERMIQUE DES DEFAUTS DANS L'UO₂

Les défauts générés lors de l'irradiation/implantation dans le dioxyde d'uranium peuvent évoluer lors de recuits thermiques, via des processus de recombinaison proche (déplacement d'un interstitiel dans une lacune de proximité) et/ou de migration, qui conduisent également à leur recombinaison ou à leur agglomération.

I.4.1. Auto-diffusion dans l'UO₂

L'auto-diffusion dans l'UO₂ stœchiométrique a été mesurée par plusieurs auteurs en utilisant différentes techniques : des traceurs radioactifs, des couples de diffusion ou encore des mesures de conductivité électrique. Les résultats expérimentaux concernant l'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium sont rassemblés respectivement sur les Figure 16 et Figure 17 tirées de la revue de Konings [86]. Les mesures de coefficient d'auto-diffusion sont complexes et le contrôle de la stœchiométrie, qui a une grande influence sur les propriétés de transport, est délicat. Les résultats concernant l'auto-diffusion de l'oxygène sont en relativement bon accord, hormis l'étude d'Auskern *et al.* [92]. En

revanche, les coefficients de diffusion pour l'uranium sont très dispersés, ce qui rend l'interprétation et l'utilisation de ces coefficients difficiles.

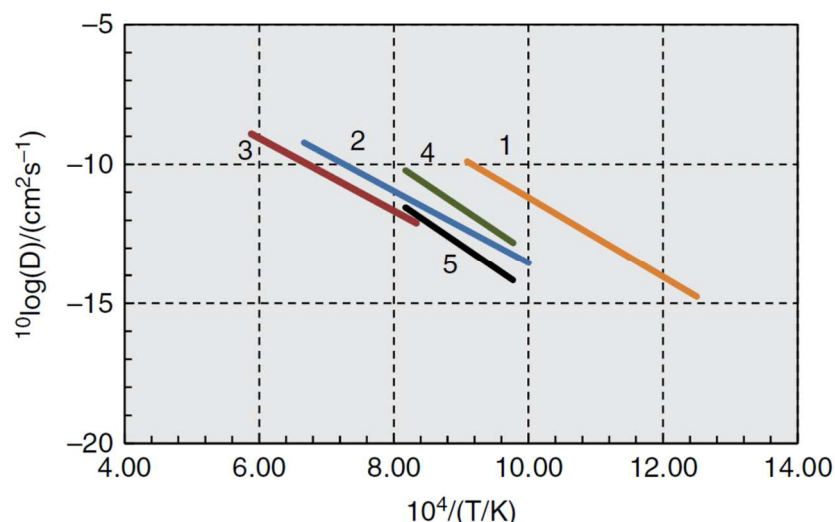


Figure 16 – Coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène dans l'UO₂ déterminés par (1) Auskern et al. [92], (2) Marin et Contamin [93], (3) Hadari et al. [94], (4, 5) Dorado et al. [14]. Toutes les droites concernent UO₂ polycristallin, sauf (5) qui concerne un monocristal. Figure tirée de Konings et al. [86]

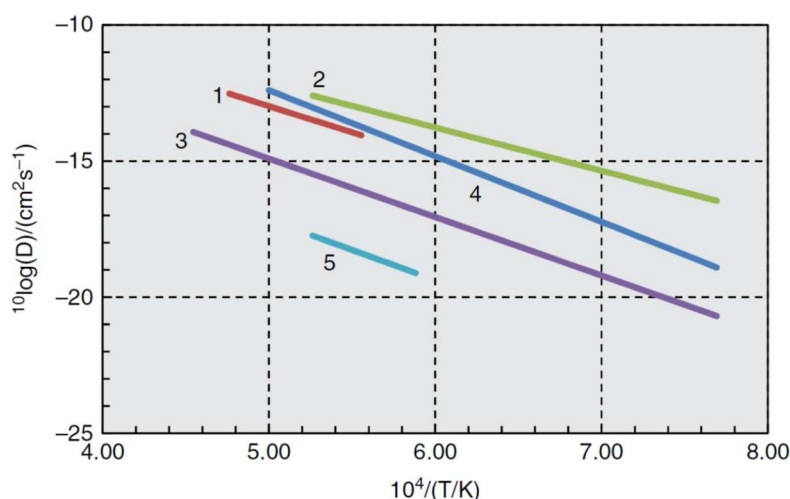


Figure 17 – Coefficients d'auto-diffusion de l'uranium dans l'UO₂ déterminés par (1) Auskern et al. [95], (2) Yajima et al. [96], (3) Reimann et al. [97], (4) Matzke [98], (5) Sabioni et al. [73]. Figure tirée de Konings et al. [86]

L'auto-diffusion dans l'UO₂ a également été étudiée par modélisation à l'échelle atomique, en particulier par méthode de structure électronique, en considérant différents mécanismes interstitiels et lacunaires pour le sous réseau oxygène, et lacunaires pour le sous réseau uranium [14], [18], [85], [86], [99]. Le Tableau 7 rassemble les énergies d'activation pour la diffusion de l'oxygène et de l'uranium en calcul de structure électronique (enthalpies à 0 K) dans l'UO₂ stœchiométrique.

	Oxygène		Uranium
	Mécanisme Lacunaire	Mécanisme Interstitiel	Mécanisme Lacunaire
Andersson et al. [19]	-	-	7,2
Dorado [14], [99] (défauts neutres)	0,67	0,63 - 0,88	3,1-3,9
Vathonne [18] (défauts chargés)	1,68	1,83	6,1

Tableau 7 – Energies d'activation de la diffusion de l'oxygène par mécanisme lacunaire et interstitiel, et de la diffusion de l'uranium par mécanisme lacunaire dans l'UO₂ stœchiométrique, obtenues par calcul de structure électronique

Les énergies d'activation calculées pour l'oxygène dans les différentes études citées ici sont proches, et sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. Les énergies d'activation pour l'uranium présentent, quant à elles, la même dispersion que les résultats expérimentaux.

I.4.2. Caractérisation du recuit des défauts ponctuels

Les stades de recuit des défauts ponctuels induits par l'irradiation dans le dioxyde d'uranium ont été investigués par Turos *et al.* [100] grâce à des recuits effectués sur un monocristal d' UO_2 implanté à 5 K en xénon à 100 keV à une fluence de 10^{15} ions.cm⁻², puis analysés par RBS-C *in situ*. Cet auteur détermine que les interstitiels d'oxygène migrent entre 150 et 250°C, et les lacunes d'uranium entre 600 et 750°C. Les interstitiels d'uranium sont considérés mobiles à très basse température. Les principaux stades de recuit des défauts ponctuels de l' UO_2 sont présentés dans le Tableau 8.

Défaut	Tm (°C)
Interstitiel U	-190 à -160
Lacune U	600 à 750
Interstitiel O	150 à 250

Tableau 8 – Températures de recuit des défauts ponctuels dans l' UO_2 [100]

L'étude de Weber *et al.* [101] par DRX sur la restauration thermique des défauts induits par l'irradiation α de 5,5 MeV dans des monocristaux d' UO_2 , confirme les stades de recuit observés à 150°C et à 600°C. A plus haute température, il observe un troisième stade de recuit à 925°C, qu'il attribue à la dissociation de l'hélium piégé dans des défauts lacunaires.

A partir d'un échantillon irradié aux ions Au de 4 MeV à 10^{15} ions.cm⁻², Onofri [27] met en évidence par DRX deux stades de recuit des défauts entre 0 et 600°C, en cohérence avec les résultats présentés précédemment. Un premier stade apparaît à une température de 200°C et est apparenté à la recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène ($I_O - V_O$). Le deuxième stade apparaît entre 500 et 750°C et est assimilé à la migration des lacunes d'uranium. Sur des échantillons implantés en xénon à 390 keV à $7 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻², cette auteure met également en évidence ces deux stades de recuit, le second stade entre 500 et 750°C étant observé dans une moindre mesure. Cela signifie que **la mobilité des lacunes d'uranium semble être limitée par la présence d'atomes de xénon**.

La restauration thermique des défauts lacunaires induits par des irradiations aux ions He de 1 MeV a été étudiée par Labrim *et al.* [48]–[50] en spectroscopie d'annihilation des positons sur des échantillons d' UO_2 recuits sous vide. Les résultats obtenus sont en accord avec les précédents. Il observe un stade autour de 200°C associé à la recombinaison des défauts lacunaires avec les interstitiels d'oxygène, et un autre stade autour de 800°C qu'il assimile à la migration des lacunes d'uranium [49].

L'évolution thermique des défauts induits par des implantations aux ions lourds a été investiguée dans le travail de thèse de Belhabib [51]. Des recuits entre 200 et 1500°C ont été effectués sur des échantillons irradiés avec des ions iode de 8 MeV à deux fluences : 10^{13} ions.cm⁻² et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻². Ces implantations génèrent principalement des défauts associés à la lacune d'uranium et la saturation du piégeage des positons dans ces derniers est atteinte pour la forte fluence ($5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻²). Avec la température, l'auteur observe plusieurs stades de recuit qui sont illustrés par la Figure 18, qui

représente la variation du paramètre S (fraction d'annihilation de faible moment) en fonction de la température.

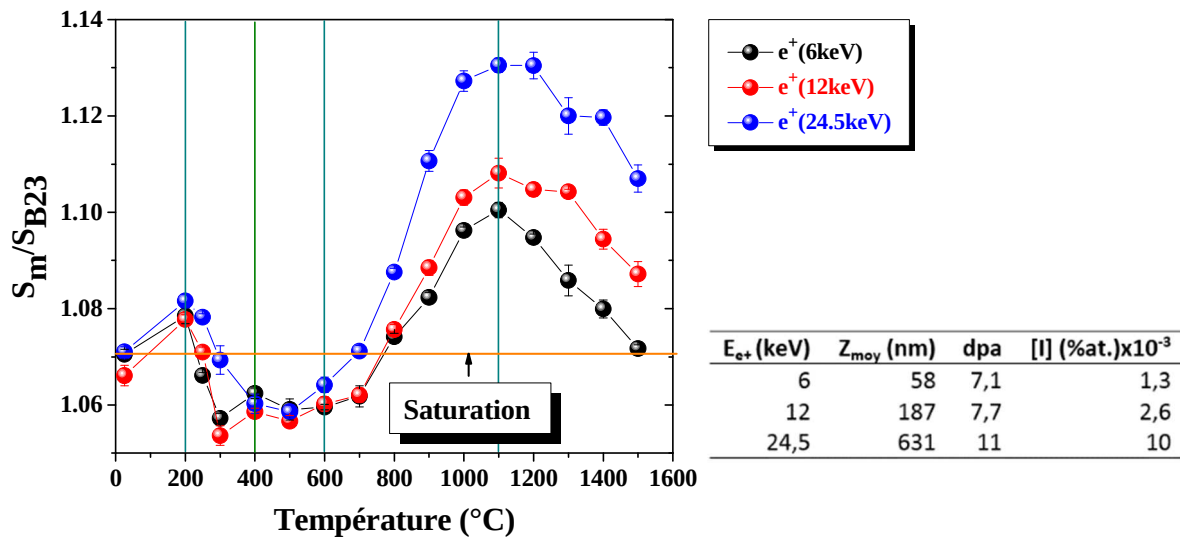


Figure 18 – Variation de la valeur moyenne de S_m/S_{B23} mesurée pour les positons de 6, 12 et 24,5 keV en fonction de la température de recuit pour l'échantillon irradié en Iode à 8 MeV à 5.10^{15} ions.cm⁻² [51]

Le stade de recuit entre 25 et 600°C est assimilé à la recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène. Pour l'échantillon le plus faiblement implanté, les mesures suggèrent une légère agglomération des défauts lacunaires à partir de 700°C. Sur l'échantillon plus fortement implanté, cet effet est observé dès 600°C, comme le montre la figure ci-dessus (les valeurs de S augmentent avec la température). Il faut également remarquer qu'à partir de 700, voire 800°C, les caractéristiques d'annihilation dépassent la saturation S_s (voir Figure 18). Cela signifie certainement que la proportion des défauts a évolué. A partir de 800°C pour la faible fluence et 1100°C pour la forte fluence, les valeurs de S diminuent avec la température, ce qui se traduit par la dissociation des amas lacunaires. L'auteur suggère que les différences observées entre ces deux échantillons sont dues à l'écart de la quantité de défauts. En effet, les simulations effectuées par SRIM montrent que la plus forte fluence induit un endommagement 320 fois plus élevé que la faible fluence. L'effet d'agglomération, dans l'échantillon faiblement implanté, est alors limité par la faible concentration des défauts et par le fait que les lacunes sont probablement trop éloignées les unes des autres pour se rencontrer.

A partir des irradiations avec des ions krypton de 3,5 MeV à une fluence de 3.10^{16} ions.cm⁻², Belhabib montre suite à un recuit à 1000°C pendant 12h, que l'agglomération des défauts lacunaires conduit à la formation de défauts de très gros volume libre. Les caractéristiques d'annihilation se décalent alors pour s'aligner sur une droite nommée D_{cav} . L'auteur émet l'hypothèse que cette évolution est due à la grande quantité de lacunes d'irradiation générées dans ces échantillons, qui favorisent l'effet d'agglomération. Les mesures révèlent que ces gros défauts sont présents dans les 100 premiers nanomètres sous la surface d'implantation. Au-delà, les positons sondent des défauts plus petits.

L'effet du temps de recuit à 1500°C a été investigué par Belhabib sur des échantillons implantés en krypton à 4 MeV à la fluence de 10^{16} ions.cm⁻². Entre 2 et 12 heures de recuit, l'auteur observe une légère augmentation du volume libre des défauts. Il est probable qu'à cette température, les lacunes thermiques aient une influence significative sur l'augmentation du volume libre des défauts par agglomération.

Enfin, l'effet de la fluence a été investigué sur des échantillons implantés en krypton à 4 MeV à 5.10^{15} et 10^{16} ions.cm⁻², et recuits à 1500°C pendant 2 heures. Belhabib met en évidence que la quantité de défauts est similaire entre les deux échantillons. Cependant, dans une zone où la concentration de krypton n'est pas négligeable, il observe que le volume libre des défauts sondés par les positons dans l'échantillon fortement implanté est plus faible que dans celui implanté à faible fluence. Il en déduit alors que le krypton se piège dans ces défauts. La quantité de gaz étant plus élevée dans le cas de la forte fluence, le piégeage du gaz par ces défauts est plus visible.

I.4.3. Caractérisation de l'évolution thermique des nano-cavités

L'évolution thermique des cavités induites par l'implantation a été investiguée dans le travail de thèse de Michel [60]. Des lames tripodes implantées à température ambiante en xénon à 400 keV ou en krypton à 250 keV à 7.10^{15} ions.cm⁻² ont été recuites à 600°C (12h), 800°C (12h), 1000°C (12h), 1400°C (4h) et 1500°C (2h). L'auteure observe une légère diminution de la densité et une augmentation de leur diamètre allant jusqu'à un facteur 3 à 1500°C. De plus, elle met en évidence l'apparition de cavités de taille de l'ordre de 10 nm à partir de 1000°C. La population de nano-cavités coexiste avec cette population de cavités de plus grosse taille. L'effet du temps de recuit est également étudié à 1000°C. La densité des cavités nanométriques tend à diminuer, aux dépens de celle des plus grosses cavités. Par ailleurs, cette auteure a également caractérisé des lames minces prélevées par FIB, dans des échantillons d'UO₂ massif implantés en krypton à 4 MeV à 3.10^{16} et 6.10^{16} ions.cm⁻², et recuits à 1400°C pendant 4 heures. Elle montre l'existence de bulles nanométriques, présentant les mêmes caractéristiques en taille et en densité pour les deux fluences, qui coexistent avec des bulles de l'ordre de 10 nm, comme celles observées sur les lames tripodes. Il faut alors noter que le recuit sur lame mince, ou sur échantillon massif, n'a pas d'influence notable sur le mécanisme de grossissement des cavités.

Les cavités de grosse taille sont observées pour la plupart sur les lignes de dislocation et aux joints de grains (voir Figure 19). L'auteure propose alors que ces bulles grossissent par capture de lacunes, qui seraient drainées par un phénomène de « pipe diffusion » au voisinage des dislocations ou bien qui proviendraient des surfaces libres comme les joints de grains.

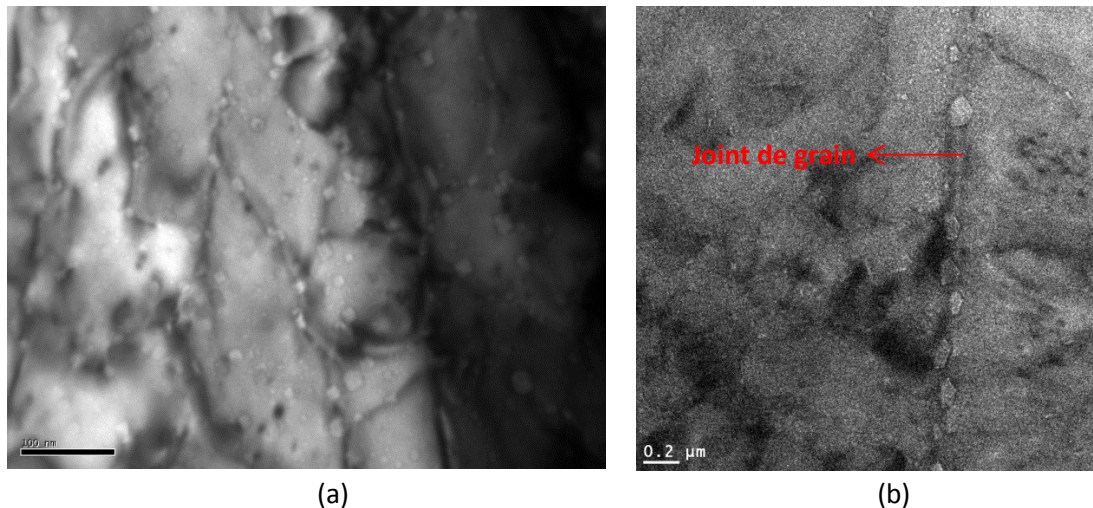


Figure 19 – Image MET sous-focalisée (a) d'une lame mince d' UO_2 implantée en Kr à 250 keV à 7.10^{15} ions. cm^{-2} , (b) d'une lame FIB d' UO_2 implantée en Kr à 4 MeV à 6.10^{16} ions. cm^{-2} , recuite à 1400°C 4h [60]

He *et al.* [67] étudie la croissance de cavités sur des lames FIB prélevées sur des échantillons implantés en krypton à 1,8 MeV à 5.10^{16} ions. cm^{-2} , et recuits à 1000°C, 1300°C et 1600°C pendant 1 heure. La bipopulation de cavités a également été mise en évidence après le recuit à 1000°C.

Dans le cadre de sa thèse, Marchand [102] a également étudié l'évolution des cavités observées en MET en fonction de la température, sur une lame FIB prélevée dans un échantillon massif implanté en xénon à 800 keV à 10^{16} ions. cm^{-2} et recuit à 1600°C pendant 8h. La population des cavités dépend de la profondeur, elle est bimodale en taille : l'auteur met en évidence, à partir de cette lame transverse, que les grosses cavités apparaissent à une profondeur de 120 nm environ, ce qui correspond globalement au pic de la concentration d'atomes de gaz. Ceci est illustré sur la Figure 20.

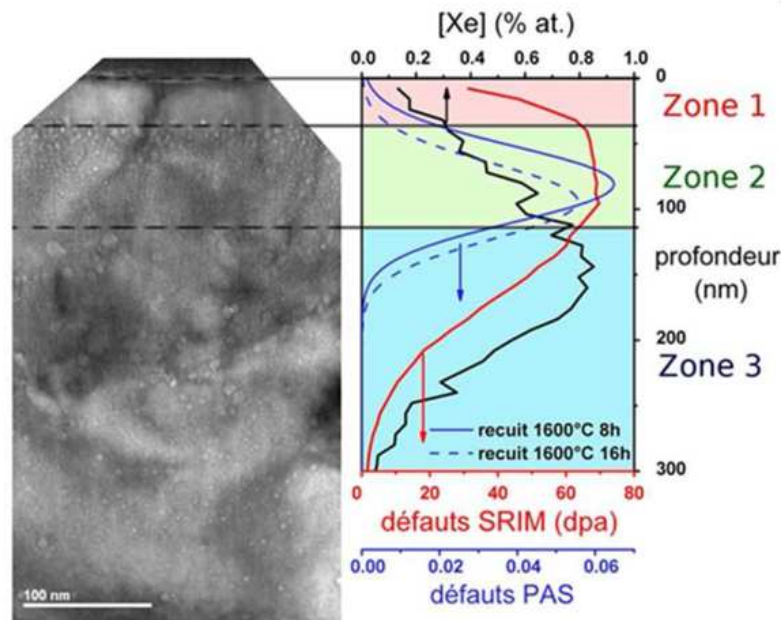


Figure 20 – Image MET de la lame mince préparée à partir d'un échantillon implanté en Xe à 800 keV à 10^{16} ions. cm^{-2} et recuit à 1600°C pendant 8h, comparée à la zone de défauts déterminée par SAP ou calculée par SRIM [102]

Nous pouvons également observer sur cette image MET que des nano-cavités sont présentes au-delà du profil d'endommagement simulé par le logiciel SRIM.

I.4.1. Présence de gaz rare dans les défauts après recuit

Martin *et al.* [89], [91] et Bès *et al.* [90] ont caractérisé par Spectrométrie d’Absorption X (SAX) les échantillons implantés en krypton et en xénon, présentés précédemment, après traitement thermique sous Ar-5%H₂.

	Ion	Fluence (ion.cm ⁻²)	Conditions recuit
Martin <i>et al.</i> [89], [91]	Kr 1 à 4 MeV	1,2 à 3.10 ¹⁶	1000°C 12h 1400°C 4h
Bès <i>et al.</i> [90]	Xe 390 keV	1,7.10 ¹⁵	600°C 12h 1400°C 4h

Tableau 9 – Conditions de recuit des échantillons implantés en krypton et xénon dans les études de Martin [89] et Bès [90]

L’étude de Martin *et al.* [89], [91] montre qu’après un recuit à 1000°C pendant 12h, 26% du krypton occupe un Schottky (100), tandis que le reste du gaz se trouve dans des bulles pressurisées (30 ions.nm⁻³). Après un recuit à 1400°C pendant 4 heures, le krypton se répartit dans des bulles pressurisées et non pressurisées. Concernant l’étude sur le xénon, Bès *et al.* [90] annonce qu’à 600°C, l’environnement du gaz n’est pas modifié par rapport à celui déterminé sur l’échantillon tel qu’implanté, savoir : 17% dans des défauts de Schottky (100), 18 % dans des défauts de Schottky (111), 16% en position interstitielle, et 20% dans des bulles faiblement pressurisées. Une évolution est mise en évidence après le recuit à 1400°C, la répartition du gaz est alors la suivante : 23% dans des défauts de Schottky (100), 20% dans des bulles faiblement pressurisées, et 60% dans des bulles pressurisées (28 ions.nm⁻³). Ces deux études ne s’accordent pas sur la présence de gaz dans les Schottky à haute température. Après recuit à 1400°C pendant 4h le xénon est encore détecté dans les défauts de Schottky (100) pour 23% alors que tout le Kr est dans les bulles. En revanche, elles sont d’accord sur la répartition du gaz dans des bulles de pressions différentes. Il faut noter que les modèles utilisés pour ajuster les données de SAX ne considèrent pas de défauts plus gros que le Schottky dans lequel le gaz peut s’incorporer, ni la bilacune $V_U V_O$, considéré comme le site de piégeage préférentiel du xénon et du krypton dans l’UO₂ stœchiométrique [18], [19].

Sous l’effet du recuit, la taille et la densité des défauts d’irradiation évoluent. Les caractérisations par SAP montrent que la proportion des défauts associés à une lacune d’uranium (tels que la monolacune, la bilacune UO, le défaut de Schottky, la tétralacune et/ou le bi-Schottky) évolue au cours du recuit. Il apparaît qu’en température, les défauts peuvent s’agglomérer pour former des agrégats de lacunes, ou se dissocier. Le couplage des observations par MET et des mesures par SAX met en évidence la présence de bulles de gaz nanométriques pressurisées à partir de 1000°C, auxquelles s’ajoutent à plus haute température des bulles de gaz non pressurisées de plus grosse taille (10 nm). Sur ce type d’échantillon, les mesures par SAP suggèrent la présence de gros défauts qui peuvent donc être assimilés aux bulles/cavités de taille importante (2 à 10 nm). Leur volume libre diminue avec l’augmentation de la fluence d’implantation en gaz, ce qui se traduit par la présence d’atomes de gaz dans les défauts, faisant diminuer la probabilité de piégeage des positons dans ces complexes. Ces études constituent une première approche pour décrire l’interaction du gaz avec les défauts d’irradiation. Néanmoins, les conditions d’implantation et de recuit ne sont pas nombreuses, ce qui ne permet pas de définir de façon complète ces mécanismes.

La partie suivante rassemble les études expérimentales et théoriques concernant la diffusion des gaz rares dans l'UO₂.

I.5. DIFFUSION DES GAZ RARES DANS L'UO₂

Dans la littérature, il existe de nombreuses études concernant la diffusion thermique des gaz rares dans le dioxyde d'uranium. Peu d'études ont été réalisées en pile en raison des contraintes techniques de mise en œuvre. Dans un premier temps, l'étude de référence réalisée en pile par Turnbull *et al.* [103] est présentée et permet de définir trois régimes de diffusion selon le domaine de température étudié. Dans un second temps, nous nous focalisons sur les études marquantes concernant la diffusion thermique des gaz rares dans l'UO₂. Après avoir détaillé l'influence du taux de combustion et de la stœchiométrie sur l'évaluation des coefficients de diffusion sur combustibles irradiés, nous présentons une sélection d'études à partir de laquelle nous comparerons nos résultats. La littérature portant sur de l'UO₂ implanté en gaz à l'état de traces est également reportée. Enfin, les principaux résultats des études de modélisation à l'échelle atomique identifiant les mécanismes de migration sont rassemblés et comparés aux résultats expérimentaux.

I.5.1. Régimes de diffusion en pile

Turnbull *et al.* [103] réalise une expérience en pile et montre que la diffusion du gaz est régie par différents mécanismes, selon le domaine de températures étudié. Cet auteur irradie avec un flux de neutrons à 4.10^{16} neutrons.m⁻².s⁻¹ des échantillons polycristallins et monocristallins d'UO₂ enrichis à 20%. Pendant l'irradiation, un balayage He-2%H₂ entraîne les gaz relâchés, et permet à l'aide de mesures en spectrométrie γ d'obtenir les isothermes de relâchement du krypton et du xénon entre 225°C et 1400°C. Les coefficients de diffusion sont ensuite déterminés. Trois régimes de diffusion sont identifiés en fonction du domaine de température.

Aux températures inférieures à 800°C, la diffusion du gaz est considérée comme un mécanisme athermique, engendré par les déplacements des atomes de gaz par chocs successifs avec les produits de fission. Cette diffusion est directement proportionnelle à la densité de fission et s'exprime de la façon suivante :

$$D^{athermique} = A \times F \quad (1)$$

avec A en m⁵, et F (fissions.m⁻³.s⁻¹) le taux de fission.

Entre 800 et 1200°C, les défauts créés par l'irradiation ne sont pas totalement recombinaisonnés ou éliminés, et contrôlent la migration des gaz. La diffusion du gaz assistée par les défauts d'irradiation est définie par :

$$D^{irradiation} = s^2 j_V V \quad (2)$$

avec $s = 1,73.10^{-12}$ m la distance de saut atomique, j_V le taux de sauts du cation ($j_V = 10^{13} \times e^{(-2,4/k_B T)}$), et V la concentration en lacunes qui assistent la migration, définie par $\sqrt{K'/j_V Z}$, avec K' le taux de production des défauts (fixé à 10^4 défauts/fission dans l'étude de Turnbull), et Z le nombre

de sites autour du défaut avec lesquels la recombinaison est possible ($Z = 2$). Il en résulte finalement l'équation suivante :

$$D^{irradiation} = 9,46 \cdot 10^{-16} \times e^{(-1,2/k_B T)} \quad (3)$$

Enfin, au-delà de 1200°C, l'auteur considère que les défauts d'irradiation sont recuits et que la diffusion thermique domine. Cette diffusion suit une loi d'Arrhenius :

$$D^{thermique} = D_0 \times e^{(-E_a/k_B T)} \quad (4)$$

avec D_0 le pré-facteur exponentiel en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et E_a l'énergie d'activation en eV.

Ainsi, le coefficient de diffusion du gaz sur une gamme de températures qui varient entre 600 et 1400°C s'exprime selon la relation suivante :

$$D(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = D^{athermique} + D^{irradiation} + D^{thermique} \quad (5)$$

Le diagramme d'Arrhenius se présente alors de la façon suivante :

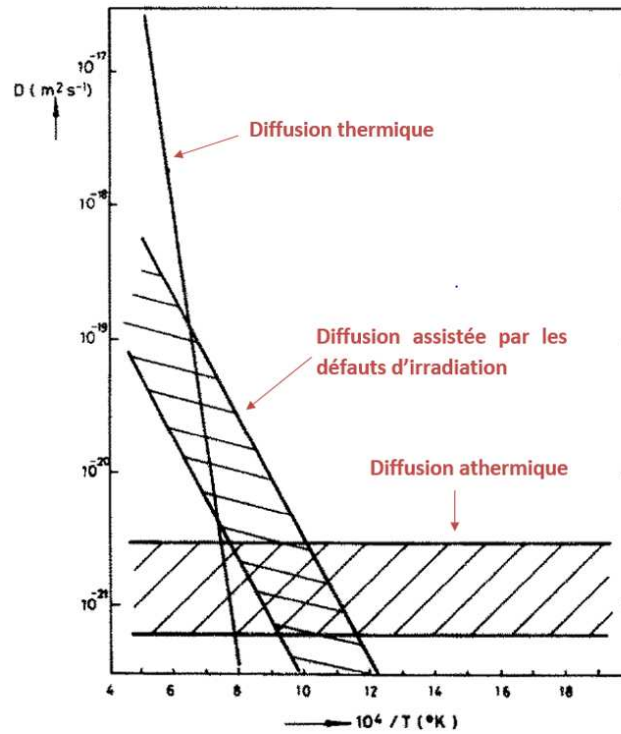


Figure 21 – Diagramme d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares dans l' UO_2 [103]

La partie suivante présente une synthèse des études de la littérature sur la détermination de la diffusion thermique des gaz rares.

I.5.2. Diffusion thermique

Ce chapitre est inspiré des synthèses concernant la diffusion thermique des gaz rares dans l' UO_2 écrites par Matzke en 1980 [104], Lawrence en 1978 [105], Carlot en 2003 [106] et Rest *et al.* en 2018 [88]. On trouve trois classes d'études que l'on distingue par la méthode retenue pour introduire le xénon dans l'échantillon de dioxyde d'uranium. La première technique consiste à irradier aux neutrons les échantillons d' UO_2 afin de fissionner les atomes lourds. La seconde utilise l'implantation de xénon

stable ou radioactif dans un échantillon d'UO₂. Le troisième consiste à implanter les gaz par recul de fragments de fission.

Les études menées sur la diffusion des gaz s'accordent à dire que les cinétiques de relâchement se composent d'une phase transitoire appelée « la phase de bouffée » au début du recuit, puis d'une phase de diffusion (voir exemple sur la Figure 22). Dans la plupart des cas, la bouffée n'est pas considérée dans la simulation des isothermes et les coefficients de diffusion du gaz sont obtenus par simulation de la partie linéaire de l'isotherme, associée au régime diffusionnel.

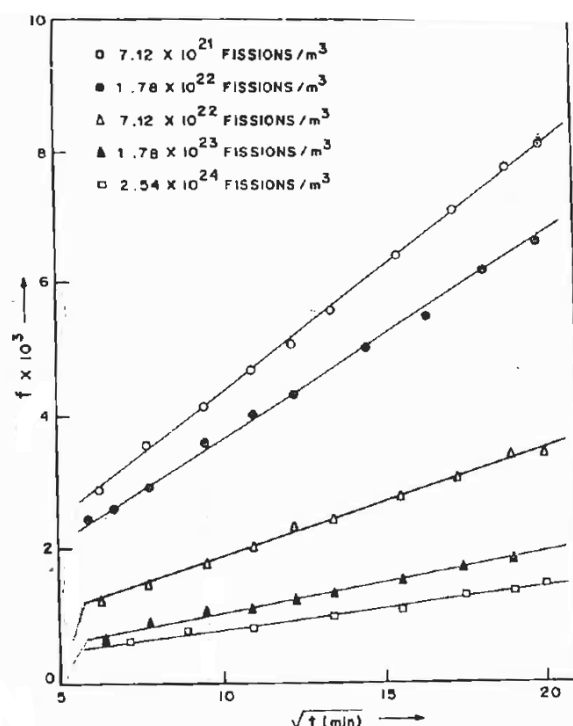


Figure 22 – Isothermes de relâchement en ¹³³Xe obtenus après recuits à 1200°C d'échantillons d'UO₂ frittés, préalablement irradiés à différents taux de fission [70]

I.5.2.i. Relâchement par bouffée

Le régime de bouffée se caractérise par un fort relâchement de gaz au début du recuit. Bien que les mécanismes liés à ce phénomène restent encore sujets à discussion, plusieurs explications ont été proposées dans la littérature.

Dans le combustible irradié, Une *et al.* [107] propose que ce relâchement soit dû aux joints de grains contenant des atomes de gaz qui, en température, atteignent très vite les surfaces libres. Or la bouffée est également observée dans des monocristaux, c'est-à-dire dans des échantillons dépourvus de joints de grains [69].

Evans *et al.* [108] et Stevens *et al.* [109] concluent que l'effet de bouffée est dépendant de la stœchiométrie. En effet, ils montrent que le relâchement par bouffée est plus important dans des échantillons irradiés présentant une couche oxydée en surface que dans le cas d'échantillons stœchiométriques. Ce résultat est conforté par l'étude de Carter *et al.* [110] qui montre que l'apport d'une petite fraction d'air dans le dispositif de désorption thermique induit un relâchement de gaz rapide et important. L'étude de Taketani *et al.* [111] qui porte sur le relâchement de xénon dans des échantillons d'UO₂ irradiés et légèrement oxydés, va également dans ce sens. Néanmoins, cet auteur

montre que l'oxydation ne peut pas être l'unique responsable de l'effet de bouffée. Il propose alors que la bouffée soit également due au relâchement de gaz de l'extrême surface de l'échantillon (5 Å). Cette hypothèse est soutenue par Kaimal *et al.* [70]. Cet auteur montre en outre que le relâchement par bouffée ne dépend pas du taux de combustion lorsque ce dernier est inférieur à 2.10^{20} fissions.m⁻³, mais qu'il diminue lorsque le taux de combustion augmente, jusqu'à un facteur 7 pour un taux de 10^{24} fissions.m⁻³. Taketani *et al.* [111] montre par ailleurs que l'effet de bouffée est d'autant plus important que la température est élevée, comme l'ont montré Davies et Long [77]. Il fait alors l'hypothèse que la bouffée est un phénomène activé par la température. Cette proposition est supportée par l'étude de Naik *et al.* [112], qui ajoute que la taille de grains et la densité de l'UO₂ ont également un rôle sur la bouffée. En effet, il montre que plus la taille de grains et la densité sont élevées, moins l'effet de bouffée est important.

Dans le combustible vierge implanté aux ions, Cavaleru *et al.* [113] réalise des expériences de désorption thermique entre 25 et 1600°C sur des échantillons implantés selon différentes conditions. Il observe dans cette gamme de températures, l'apparition de pics de désorption en fonction de la température (comme le montre la figure suivante) qui peuvent être apparentés à des bouffées.

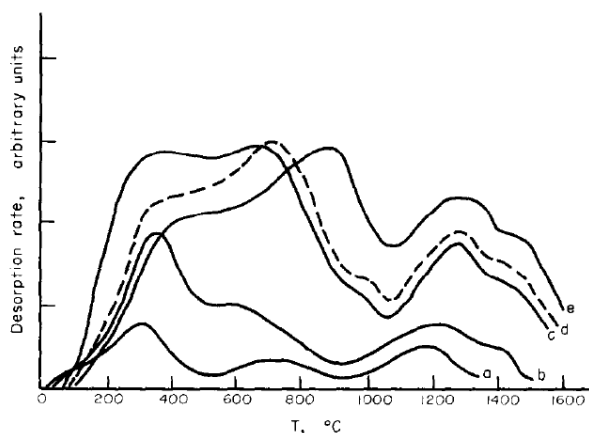


Figure 23 – Spectre de désorption du krypton implanté à la fluence de $1,5.10^{14}$ ions.cm⁻² à des énergies incidentes de (a) 50 eV, (b) 200 eV, (c) 1 keV, (d) 1,5 keV, (e) 3 keV [113]

Il montre que la température à laquelle apparaissent les pics de désorption dépend de l'ion incident et de son énergie. La fluence d'implantation a également un effet sur ces pics, notamment pour les faibles températures. L'auteur propose que ces bouffées soient liées à l'activation thermique du relâchement d'atomes de gaz faiblement liés à des sites de piégeage (substitutionnels ou interstitiels) présents en proche surface. Il suggère que chacune de ces bouffées ne dépend pas d'un seul mécanisme de migration, mais sont plutôt le résultat de plusieurs mécanismes couplés. Il détermine ainsi une gamme d'énergie d'activation pour chaque bouffée.

Ces différentes études nous amènent à penser que le relâchement de xénon ou de krypton par bouffée est un phénomène de surface, qui dépend de la température, des joints de grains et des porosités, ainsi que de la stœchiométrie.

I.5.2.ii. Résultats des expériences de relâchement post irradiatoires

Ce sujet d'étude fait l'objet d'un grand nombre de publications regroupées dans trois synthèses bibliographiques relatives à la diffusion du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium [88], [104]–[106]. D'après les différentes études référencées dans ces synthèses, les auteurs montrent que la

diffusion du xénon et du krypton dans l'UO₂ dépend fortement du taux de combustion ainsi que de la stœchiométrie de l'oxyde.

I.5.2.ii.a. Modèle de Booth

Le modèle de Booth [114] est utilisé pour simuler les isothermes de relâchement obtenues dans les expériences post irradiatoires. Ce modèle décrit le combustible comme un assemblage de sphères de rayon a , appelés sphères équivalentes, indépendantes les unes des autres. Ces sphères sont considérées comme un milieu homogène sans défauts (bulles, pores, joints de grains). Les atomes de gaz sont considérés relâchés lorsqu'ils atteignent la surface d'une des sphères.

Ce modèle se base sur la seconde loi de diffusion de Fick en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C(r, t)}{\partial t} = D \Delta C(r, t) = D \left(\frac{\partial^2 C(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right) \quad (6)$$

avec D le coefficient de diffusion, $C(r, t)$ la concentration de gaz au cours du temps, et r la distance du centre de la sphère équivalente. Les conditions aux limites de cette équation sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} C(r, 0) = C_0 \quad \forall r \in [0, a[\\ C(a, t) = 0 \\ \frac{\partial C(0, t)}{\partial r} = 0 \end{array} \right. \quad (7)$$

avec C_0 la concentration initiale. Le rayon a de cette sphère équivalente est lié à la surface spécifique du matériau par la relation suivante :

$$S/V = \frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} \quad \text{ou} \quad a = \frac{3}{S/V} \quad (8)$$

Pour des temps relativement courts, la fraction relâchée f , donnée par la résolution de l'équation de diffusion, est proportionnelle à la racine carrée du temps de recuit t :

$$f = 6 \sqrt{\frac{D't}{\pi}} \quad \text{avec} \quad D' = \frac{D}{a} \quad (9)$$

La pertinence des résultats obtenus par le modèle de Booth est garante d'une bonne évaluation de la surface spécifique S/V , généralement mesurée par adsorption gazeuse. Cependant, les études de la littérature ne l'ont pas toujours évaluée, induisant une erreur non négligeable sur les valeurs du facteur pré-exponentiel (un facteur 3 sur le rayon de la sphère équivalente entraîne une différence d'un ordre de grandeur sur le coefficient de diffusion). De plus, ce modèle considère que la concentration de gaz initiale est homogène dans tout l'échantillon. La distribution du gaz dans l'échantillon n'est généralement pas mesurée, ce qui induit une erreur supplémentaire sur les coefficients de diffusion.

I.5.2.ii.b. Effet du taux de combustion

Les études [69]–[71], qui portent sur la dépendance du coefficient de diffusion du xénon dans l'UO₂ irradié avec le taux de combustion, montrent que le xénon dans l'UO₂ irradié à faible taux de combustion n'a pas le même coefficient de diffusion que dans celui irradié à fort taux de combustion.

A partir de pastilles d' UO_2 frittées et irradiées à des taux de fission compris entre 10^{20} et 3.10^{24} fissions. m^{-3} , à des températures inférieures à 130°C , Kaimal *et al.* [70], [71] a étudié l'effet du taux de combustion sur le relâchement du xénon. Des recuits effectués à 1200°C sous He sur ces pastilles ont permis d'obtenir les isothermes de relâchement du xénon. Des mesures de relâchement sont également effectuées à 1300 et 1400°C à des taux de fission de 6.10^{20} et 10^{24} fissions. m^{-3} . Les auteurs observent que lorsque le taux de fission augmente, le coefficient de diffusion du xénon diminue. Comme le montre la Figure 24, entre les taux de combustion de 10^{21} et de 10^{24} fissions. m^{-3} , le coefficient de diffusion diminue d'un facteur 38 à 1200°C (facteur 23 à 1300°C et 14 à 1400°C). A des taux de fission faibles (jusqu'à 5.10^{21} fissions. m^{-3}), le coefficient de diffusion reste relativement stable, ainsi qu'à partir de 10^{24} fissions. m^{-3} , où il tend vers une valeur de saturation. L'effet du taux de combustion sur la détermination de la loi d'Arrhenius a également été étudié par cet auteur. Ceci est illustré sur la Figure 25, qui présente les droites d'Arrhenius obtenues sur des combustibles irradiés à faible taux (6.10^{20} fissions. m^{-3}) et à fort taux (10^{24} fissions. m^{-3}). Les auteurs ne constatent pas de variation notable de l'énergie d'activation, mais déterminent que le pré-facteur diminue d'un facteur 40 environ pour le combustible fortement irradié.

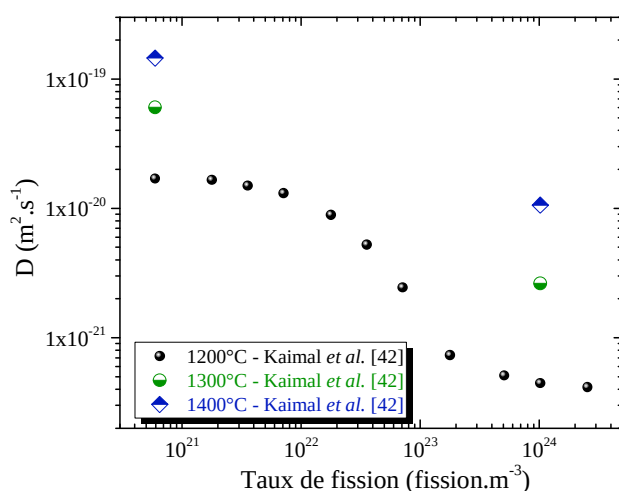


Figure 24 – Evolution du coefficient de diffusion à 1200 , 1300 et 1400°C du xénon dans l' UO_2 fritté, en fonction du taux de combustion [70], [71]

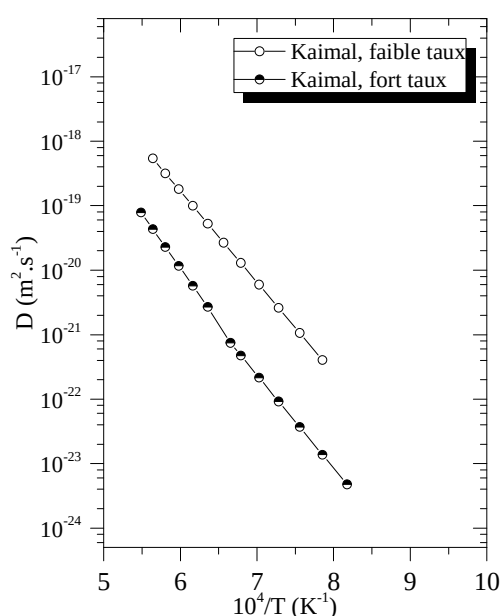


Figure 25 – Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon dans l' UO_2 fritté irradié à faible taux (6.10^{20} fissions. m^{-3}) et à fort taux (10^{24} fissions. m^{-3}) [70], [71]

MacEwan [69] a également étudié le coefficient de diffusion en fonction du taux d'irradiation dans des pastilles d' UO_2 frittées, ainsi que sur des monocristaux fabriqués à partir de poudres. Ces échantillons sont irradiés à des taux de combustion compris entre $3.5.10^{20}$ et $1.8.10^{24}$ fissions. m^{-3} à des températures inférieures à 650°C , puis recuits sous vide à 1400°C . D'après les résultats de l'étude, pour un taux de fission inférieur à 10^{21} fissions. m^{-3} dans le cas des poudres monocristallines, et à 10^{22} fissions. m^{-3} pour les échantillons polycristallins, le coefficient de diffusion est constant, de l'ordre de $10^{-18} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Lorsque le taux de combustion augmente jusqu'à 10^{24} fissions. m^{-3} , le coefficient diminue d'un facteur 17 dans les échantillons frittés et d'un facteur 100 dans les poudres monocristallines. Enfin, au-delà de 10^{24} fissions. m^{-3} , les coefficients de diffusion sont constants, et sont d'environ $5.10^{-20} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans les échantillons frittés et $10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans les poudres monocristallines. Ces résultats sont présentés sur la Figure 26 suivante.

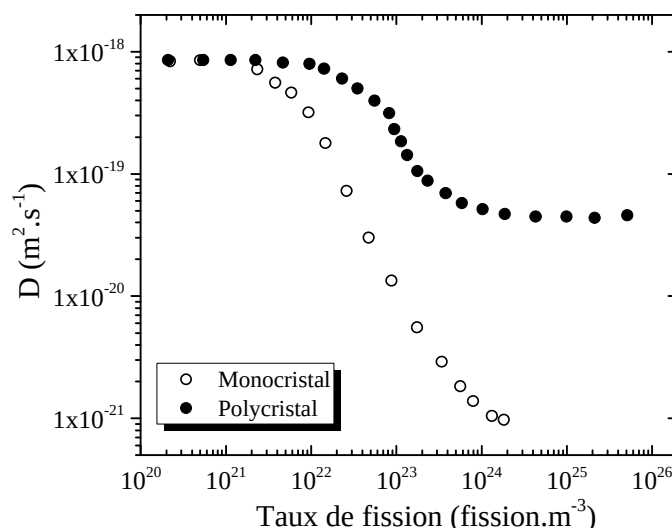


Figure 26 – Evolution du coefficient de diffusion du xénon dans l'UO₂ fritté et monocristallin en fonction du taux de combustion à 1400°C [69]

L'auteur interprète la diminution du coefficient de diffusion par le piégeage d'une fraction du gaz dans deux types de défauts. Les premiers sont les pores pré-existants dans le matériau, et les seconds des clusters de lacunes induits par l'irradiation. La différence observée entre le monocristal et le polycristal peut s'expliquer en considérant la température d'irradiation (600°C) à laquelle certains défauts sont probablement mobiles. Les joints de grains dans le polycristal peuvent agir comme des puits de défauts dans lesquels les lacunes s'annihilent, réduisant ainsi le nombre de sites lacunaires dans lesquels le xénon peut se piéger.

La comparaison de ces deux études montre un comportement des gaz de fission en fonction du taux de combustion semblable. En effet, entre les taux de combustion de 10²¹ et de 10²⁴ fissions.m⁻³, la diminution du coefficient de diffusion (à 1400°C) est évaluée à un facteur 17 selon MacEwan et à un facteur 14 selon Kaimal. Ces études sont donc en bon accord. Néanmoins, nous pouvons remarquer que le coefficient de diffusion obtenu à de faibles taux de combustion à 1400°C est 10 fois plus grand dans l'étude de MacEwan. Cette différence peut s'expliquer par la méthode d'analyse ainsi que par le contrôle de la stœchiométrie, qui sont des paramètres à prendre en compte lors de l'interprétation de ces résultats. L'étude de Kaimal annonce une stœchiométrie de l'UO₂ à 2,00 (mesurée par thermogravimétrie) tandis que MacEwan ne la précise pas.

D'après ces deux études, la détermination d'un coefficient de diffusion intrinsèque des gaz rares dans l'UO₂ doit s'effectuer à un faible taux de combustion, afin d'éviter le phénomène de piégeage. Le taux de fission doit être inférieur à 10²² fissions.m⁻³, soit une concentration de xénon inférieure à 1,1.10⁻⁵ % atomique et un taux d'endommagement de l'ordre de 5.10²³ défauts.m⁻³.

I.5.2.ii.c. Effet de la stœchiométrie

Selon plusieurs auteurs [72], [76], [115], [116], la stœchiométrie a une influence sur le coefficient de diffusion du xénon dans l'UO₂. Lindner et Matzke [76], [116] ont été les premiers en 1959 à regarder l'effet de la stœchiométrie sur le relâchement du xénon dans l'UO₂. Ils ont réalisé une étude post irradiatoire (10²² fissions.m⁻³) sur des poudres de stœchiométries respectives de l'ordre de 2,00, 2,02 et 2,12. Les isothermes de relâchement réalisées sous vide entre 750 et 1150°C ont permis de déterminer des coefficients de diffusion définissant ainsi des lois d'Arrhenius, présentées sur la Figure 27, pour chaque stœchiométrie. Les valeurs du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation

sont données dans le Tableau 10. L'énergie d'activation, de l'ordre de 2 eV, est constante pour les trois rapports de O/U mais le pré-facteur est plus important dans l' $\text{UO}_{2,12}$ que dans l' $\text{UO}_{2,00}$.

Auteur	Rapport O/U	E_a (eV)	D_0 ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Lindner et Matzke [76], [116]	2,00	2,1	$2,5.10^{-12}$
	2,02	2,2	2.10^{-11}
	2,12	2,1	$6,3.10^{-11}$
Miekeley et Felix [72]	1,934 à 1,997	5,9	$(4 - 16).10^{-2}$
	$2,000 \pm 0,005$	3,9	$(5 - 500).10^{-6}$
	2,021 à 2,240	1,7	$(1 - 10^4).10^{-12}$

Tableau 10 – Variation du coefficient de diffusion thermique du xénon en fonction de la stœchiométrie

Miekeley et Felix [72] ont également mené une étude post irradiatoire (10^{21} à 10^{22} fissions. m^{-3}) pour mettre en évidence l'effet de la stœchiométrie. Ils ont travaillé sur de la poudre d' UO_2 recuite sous hydrogène pendant 24 h à 1000°C . La stœchiométrie a été contrôlée par thermogravimétrie à 800°C sous air. Les échantillons sont recuits dans un four HF sous vide dans différents creusets, selon le domaine de stœchiométries étudié. Pour garder l' UO_2 stœchiométrique, l'échantillon est placé dans un creuset en tungstène, tandis que l'échantillon sous-stœchiométrique est placé dans un creuset en tantale et que l'échantillon sur-stœchiométrique est recuit sous O_2 dans un creuset en platine. Les échantillons analysés ont une stœchiométrie variant entre 1,934 et 2,240. Les résultats expérimentaux sont également rassemblés dans le Tableau 10. Ils mettent en évidence trois domaines de stœchiométries ($\text{UO}_{1,934}$ à $\text{UO}_{1,997}$, $\text{UO}_{2,00}$ et $\text{UO}_{2,021}$ à $\text{UO}_{2,240}$), pour lesquels il n'y a aucune dépendance du coefficient de diffusion avec le rapport O/U et l'énergie d'activation est constante. Ils définissent donc trois droites d'Arrhenius (pour chaque domaine de stœchiométries) présentées sur la Figure 27. Bien que les coefficients de diffusion soient plus faibles, les résultats s'accordent avec l'étude de Lindner uniquement dans le domaine sur-stœchiométrique. En effet, les énergies d'activation déterminées sont très proches : 1,7 et 2,1 eV.

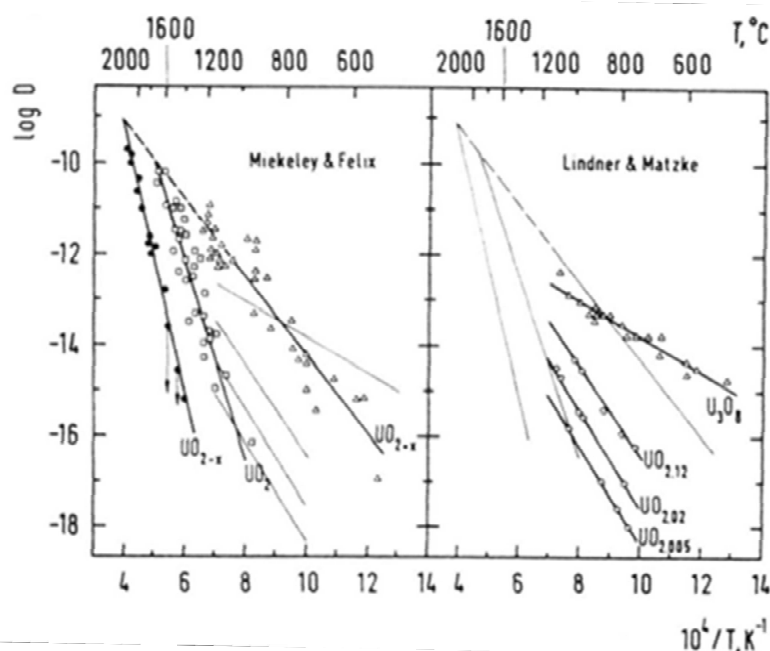


Figure 27 – Diagramme d'Arrhenius présentant la variation des coefficients de diffusion (exprimés en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) du xénon dans l' UO_2 , en fonction de la stœchiométrie [72], [76]

Une *et al.* [115] a étudié l'effet de la stœchiométrie sur la diffusion du xénon dans des poudres d' UO_2 (taille de grains : 20-50 μm). Après irradiation à un taux de fission de $1,2 \cdot 10^{23}$ fissions. m^{-3} , les poudres sont recuites à 1400°C à différents potentiels d'oxygène, déduits du rapport des pressions partielles de H_2 sur H_2O . Ses résultats sont présentés sur la Figure 28. Ils montrent que lorsque le rapport O/U passe de 2,000 à 2,001, le coefficient de diffusion du xénon dans l' UO_2 augmente rapidement d'un facteur 2,8 puis est quasiment constant jusqu'à une stœchiométrie de 2,001.

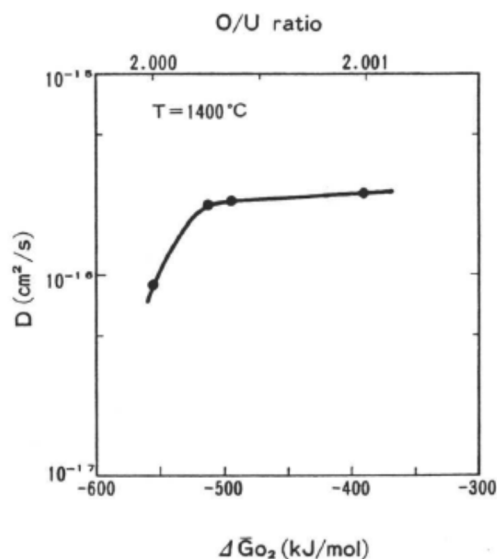


Figure 28 – Variation du coefficient de diffusion du xénon dans l' UO_2 en fonction du potentiel d'oxygène et du rapport O/U [115]

Ces trois études mettent en évidence que la diffusion du xénon est extrêmement sensible à la stœchiométrie de l'oxyde. Par rapport à la diffusion dans l' UO_2 stœchiométrique, la valeur du coefficient de diffusion du xénon augmente dans l' UO_{2+x} et diminue dans l' UO_{2-x} .

I.5.2.ii.d. Lois d'Arrhenius de la diffusion thermique des gaz rares dans l' UO_2

Dans les paragraphes précédents, nous avons mis en évidence les principaux paramètres influençant la détermination des valeurs des coefficients de diffusion du xénon. Nous avons donc choisi de sélectionner, parmi les nombreuses études portant sur la diffusion du xénon, celles qui respectent les conditions expérimentales suivantes :

- un taux de combustion qui doit être inférieur à $2 \cdot 10^{22}$ fissions. m^{-3} ;
- une atmosphère de recuit qui doit être réductrice ($\text{Ar-5\%H}_2$ ou H_2) permettant de maintenir la stœchiométrie à 2,00 ou un contrôle de la stœchiométrie $< 2,005$ pour les recuits sous vide ou sous He.

Les expériences qui respectent ces deux critères sont regroupées dans le Tableau 11, qui décrit les principaux paramètres expérimentaux utilisés. La majorité des études portent sur la diffusion du xénon. Concernant la diffusion du krypton, la littérature mentionne beaucoup moins d'études. Une seule respectant les deux critères précédents est reportée (Auskern. [118]). Les droites d'Arrhenius, déterminées dans une gamme de température spécifique pour chaque étude, sont reportées sur la Figure 29. Les énergies d'activation ainsi que les pré-facteurs exponentiels obtenus sont également spécifiés dans le Tableau 11.

Auteur	Domaine de T°C	Type échantillon	Dose (fissions.m ⁻³)	Mesure de la surface spécifique	Rapport O/U	Atm. recuit Analyse	D ₀ (m ² .s ⁻¹)	E _a (eV)
Barnes <i>et al.</i> [117]	1200 - 1400	Frittés	1,8.10 ²¹	OUI	2,004	He	5,4.10 ⁻¹²	2,5
Kaimal <i>et al.</i> [70]	1000 - 1500	Frittés	6.10 ²⁰	OUI	2,0	He	4,9.10 ⁻¹¹	2,8
Lindner and Matzke [76]	750 - 1150	Poudres	10 ²²	OUI	2,00	H ₂	2.10 ⁻¹²	2,1
Miekeley and Felix [72]	950 - 1700	Poudres issues du broyage d'un monocristal	1 à 10.10 ²¹	-	2,000	Creuset W vide	5.10 ⁻⁶ à 5.10 ⁻⁴	3,9
Davies and Long [77]	1000 - 1600	Frittés	2.10 ²²	OUI	-	H ₂	7.6.10 ⁻¹⁰	3,04
Long <i>et al.</i> [75]	800 - 1600	Poudres	8.10 ²¹	OUI	2,0	H ₂	5,6.10 ⁻¹⁰	3
Auskern. [118] (Kr)	900 - 1500	Poudres	3.10 ²¹	OUI	2,002	sous vide	4,9.10 ⁻⁸	3,2

Tableau 11 – Paramètres détaillés et résultats des études sélectionnées sur la diffusion thermique du xénon et du krypton dans l'UO₂

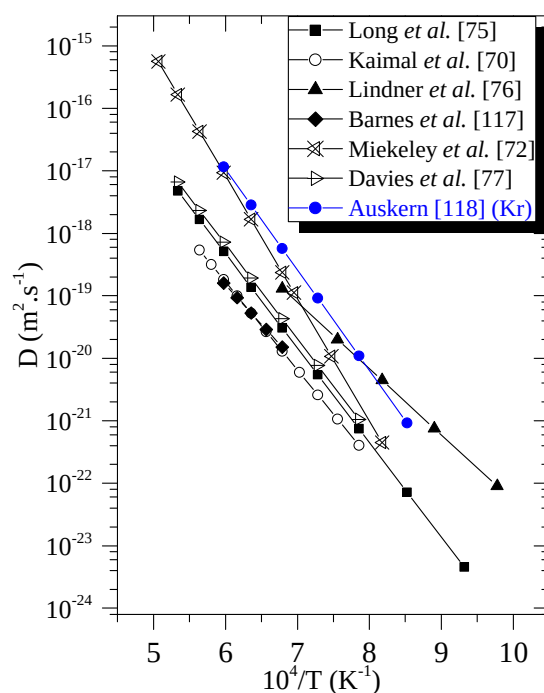


Figure 29 – Diagramme d'Arrhenius de la diffusion thermique du xénon et du krypton, dans du combustible UO₂ fritté et sous forme de poudre, irradiés avec un taux de combustion < 2.10²² fissions.m⁻³

L'énergie d'activation varie de 2,1 à 3,9 eV et le pré-facteur varie entre 2.10⁻¹² et 5.10⁻⁴ m².s⁻¹. Nous constatons alors qu'il existe une légère dispersion des droites d'Arrhenius, même dans le cas où la stœchiométrie est fixée à 2,00 et le taux de fission ne dépasse pas 10²² fissions.m⁻³.

I.5.2.iii. Etudes de la diffusion du gaz dans l'UO₂ implanté

Par rapport aux études sur matériaux irradiés, l'implantation ionique présente l'avantage d'introduire un seul élément diffuseur, dont l'énergie d'implantation (profondeur d'implantation) et la fluence (concentration de l'élément dans la matrice implantée) sont contrôlées. L'implantation crée également des défauts d'implantation dont la distribution peut être évaluée par simulation (logiciel SRIM [26]).

L'inconvénient principal de cette méthode est la faible gamme des énergies accessibles conduisant à l'implantation du gaz en surface (400 nm pour du xénon à 800 keV par exemple). Cela implique que la préparation de surface des échantillons et le phénomène d'évaporation en température peuvent impacter les résultats.

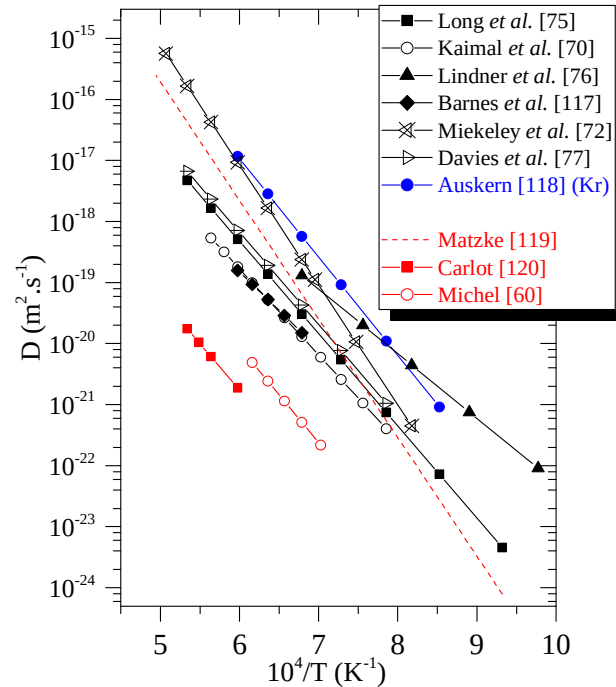
Dans la littérature, seulement quelques études utilisant l'implantation ionique sont recensées. Matzke [119] a implanté des échantillons d' UO_2 frittés avec l'isotope radioactif 133 du xénon à une énergie de 40 keV. Le profil d'implantation de gaz s'apparente à une forme gaussienne, dont le maximum se situe autour de 12 nm. Le relâchement du xénon est mesuré par spectrométrie γ lors de recuits sous H_2 . Il choisit de travailler sur des échantillons ayant une faible teneur en gaz ($8 \cdot 10^{10}$ ions. cm^{-2}). A partir d'expériences de relâchement en rampe de montée en température entre 800 et 1750°C, il détermine une énergie d'activation de $3,86 \pm 0,22$ eV.

Dans l'étude de Carlot [120], des disques d' UO_2 frittés, polis et recuits au préalable à 1400°C pendant 4 heures, ont été implantés en xénon 133 à 400 keV à une fluence de $1,5 \cdot 10^{10}$ ions. cm^{-2} . Les isothermes de relâchement sont obtenues par des recuits effectués entre 1400 et 1600°C sous $\text{Ar-5\%H}_2$. Ces derniers sont simulés à partir d'un modèle qui prend en compte les deux régimes de l'isotherme : la bouffée et le régime diffusionnel. La bouffée est considérée comme un phénomène de transport, qui a pour conséquence le déplacement du pic d'implantation de 15 nm environ vers la surface. Cette modélisation a permis de déterminer une énergie d'activation de 3 eV et un pré-facteur exponentiel de $2 \cdot 10^{-12}$ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, dans son travail de thèse, Michel [60] a étudié le comportement thermique du xénon implanté à 400 keV et à une fluence de 10^{12} Xe. cm^{-2} dans l' UO_2 . Les isothermes de relâchement sont obtenues entre 1150 et 1350°C sous vide, dans le dispositif PIAGARA du CENBG. Ils présentent les deux régimes de relâchement : une bouffée et un régime diffusionnel. L'auteure établit un modèle de diffusion basé sur la variation du coefficient de diffusion en fonction de la profondeur d'implantation, permettant de simuler les deux régimes. De plus, elle détermine, à partir d'échantillons implantés en krypton à 250 keV à $5 \cdot 10^{11}$ et $7 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} , que le relâchement à 1350°C est plus faible dans l'échantillon implanté à forte fluence. Ce résultat s'explique par une fraction de gaz piégé, quantifiée à 85% du gaz implanté. Cet effet de piégeage est également mis en évidence par les mesures SIMS (« Secondary Ion Mass Spectrometry ») menées par Marchand [102] dans le cadre de sa thèse. Dans ce cas, le xénon est implanté à 800 keV à des fluences de 10^{15} et 10^{16} ions. cm^{-2} dans l' UO_2 . Les caractérisations par SIMS réalisées avant et après traitements thermiques (1400°C - 32h et 1600°C - 16h) ne montrent aucun élargissement du profil de concentration en gaz. La diffusion du gaz n'est pas quantifiable probablement en raison du piégeage important du gaz dans les défauts d'implantation.

Les principaux résultats de ces études sont regroupés dans le Tableau 12. Les droites d'Arrhenius associées sont présentées sur la Figure 30 et comparées à celles obtenues à partir des expériences de relâchement post-irradiatoires présentées dans la partie précédente.

Auteurs	Matériaux	Domaine de T°C	Fluence (at.cm ⁻²)	Conc. au Rp (%at)	Rp (nm)	D ₀ (m ² .s ⁻¹)	E _a (eV)
Matzke [119]	Frittés	900-1600 (sous H ₂)	Xe 40 keV 8.10 ¹⁰	2.10 ⁻⁴	~ 12	1.10 ⁻⁶	3,86 ± 0,22
Carlot [120]	Frittés	1400-1600 (sous Ar-5%H ₂)	Xe 400 keV 1,5.10 ¹⁰	2.10 ⁻⁶	~ 70	2.10 ⁻¹²	3,0
Michel [60]	Frittés	1150-1350 (sous vide)	Xe 400 keV 10 ¹²	1,4.10 ⁻⁴	~ 70	2.10 ⁻¹¹	3,1

Tableau 12 – Résultats de la littérature des coefficients de diffusion du xénon implantés dans l'UO₂Figure 30 – Comparaison des lois d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares dans l'UO₂ implanté aux ions et irradié en réacteur (taux de combustion < 2.10²² fissions.m⁻³)

Nous pouvons constater que les résultats obtenus sur les échantillons implantés en gaz (représentés en rouge sur le diagramme d'Arrhenius) sont dispersés. L'étude de Matzke [119] est réalisée sur des échantillons implantés en gaz à une faible profondeur ($R_p = 12$ nm) et le coefficient de diffusion déterminé à 1400°C entraîne un relâchement de 75% en 60 secondes de recuit. Il est probable que ce relâchement soit impacté par des effets de surfaces tels que la rugosité, l'évaporation, ou encore une légère oxydation, qui induiraient une surestimation des coefficients de diffusion. Dans l'étude de Carlot [120], l'implantation de xénon radioactif engendre l'implantation de son descendant, le césium 133. Une analyse SIMS a permis d'estimer la fluence de césium implanté, qui s'élève à 2.10^{12} ions.cm⁻², soit deux ordres de grandeur plus élevée que celle du xénon. La quantité de dommages est donc plus importante que celle générée uniquement par le gaz implanté. Le piégeage du gaz, non pris en considération dans le modèle de diffusion utilisé, peut conduire à une sous-estimation des coefficients de diffusion. Concernant l'étude de Michel [60], elle est réalisée sur des échantillons polis et traités thermiquement à 1400°C pendant 4h sous Ar-5%H₂. Ces conditions de recuit ne permettent pas de recuire intégralement les défauts de polissage, comme cela a été montré par Labrim [48] dans sa thèse. Le modèle de diffusion utilisé dans cette étude ne prend pas en compte l'éventuel piégeage du gaz dans ces défauts, ce qui peut induire une sous-estimation des coefficients de diffusion.

La gamme de valeurs des pré-facteurs exponentiels obtenus pour le combustible implanté (entre 10^{-6} et 2.10^{-12} m².s⁻¹) est étendue mais cohérente avec celle obtenue pour le combustible irradié (entre

5.10^{-4} et $2.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). Les valeurs d'énergie d'activation (de 3,0 à 3,86 eV) sont cohérentes avec celles obtenues sur combustible irradié (de 2,1 à 3,9 eV).

I.5.2.iv. Etude de la diffusion du gaz incorporé par recul de fragments de fission

L'étude particulière de Carter [110] utilise le recul des fragments de fission pour implanter en gaz des monocristaux d' UO_2 stœchiométrique. Pour cela, une feuille d'uranium enrichi en ^{235}U à 90 % est placée contre les monocristaux d' UO_2 (préalablement recuits à 1300°C pendant 20h sous vide). Le dispositif est irradié avec un flux de neutrons ($10^{14} \text{ neutrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les produits de fission créés principalement dans la feuille d'uranium enrichi s'implantent par recul dans les monocristaux. La fluence en fragments de fission implantés est de l'ordre de $3,6.10^{11} \text{ par cm}^2$, soit une concentration en gaz d'environ $1,8.10^{-7} \text{ \% at/at. UO}_2$. Les isothermes de relâchement en xénon 133 sont obtenues par spectrométrie γ lors de recuits réalisés entre 1065 et 1300°C sous vide. Notons que les isothermes obtenues dans ces conditions ne présentent pas de régime transitoire de bouffée. Dans cette étude, l'énergie d'activation obtenue est de 4,78 eV et le pré-facteur exponentiel est de $2,88.10^{-1} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

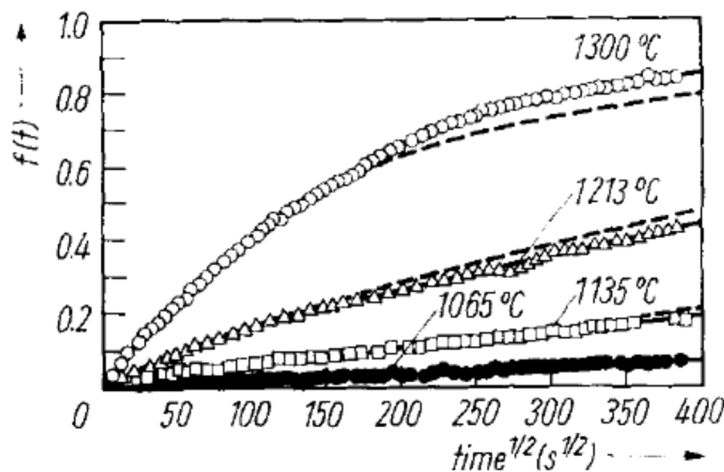


Figure 31 – Relâchement du xénon implanté par recul de fragments de fission dans l' UO_2 ($3,6.10^{11} \text{ fragments.cm}^{-2}$) à 1065 et 1213°C . Symboles : points expérimentaux ; lignes en pointillés : simulation via un modèle de diffusion classique [110]

Les études qui illustrent la comparaison entre les relâchements expérimentaux et simulés sont rares. Cette comparaison, illustrée sur la Figure 31, met en évidence le fait que la simulation de l'isotherme de relâchement du xénon, effectuée via un modèle de diffusion classique, ne reproduit pas correctement l'expérience au-delà de 2 heures de recuit à 1300°C et 1213°C . A 1300°C , un phénomène d'évaporation de l'échantillon, non pris en compte dans la modélisation, est évoqué par l'auteur pour expliquer le relâchement expérimental plus important. A 1213°C , le relâchement de gaz est plus faible que ce que prévoit la simulation. Le gaz est certainement soumis à **un effet de piégeage au cours du recuit**, qui n'est pas considéré dans la modélisation.

Il est important de noter que cette étude est réalisée sur des échantillons très faiblement irradiés. En effet, le taux de combustion estimé pour cette expérience est de l'ordre de $10^{20} \text{ fissions.m}^{-3}$. Ce taux de combustion est bien inférieur à la valeur seuil, de $10^{22} \text{ fissions.m}^{-3}$, définie par MacEwan *et al.* [69] et Kaimal *et al.* [70], [71] (voir paragraphe I.5.2.ii.b). Rappelons que cette valeur seuil définit deux domaines de diffusion : un domaine intrinsèque et un domaine de diffusion apparente, car le gaz est piégé dans les pores pré-existants et/ou dans les clusters de lacunes induits par l'irradiation.

Certaines études [121]–[124] proposent des modèles de diffusion de gaz prenant en compte le piégeage au cours du temps (le long du parcours de diffusion du gaz) décrit par l'équation suivante :

$$k = 4\pi \times r_{\text{piège}} \times C_{\text{piège}} \times D_{\text{Xe}} \quad (10)$$

avec k la fréquence de piégeage, $r_{\text{piège}}$ le rayon du piège, $C_{\text{piège}}$ la concentration de pièges, et D_{Xe} le coefficient de diffusion intrinsèque du xénon.

A notre connaissance, ces modèles n'ont jamais été appliqués à des isothermes expérimentales mesurées sur des combustibles irradiés à faible taux de combustion, ou sur de l' UO_2 vierge implanté aux ions. Il n'existe donc pas d'ordre de grandeur du paramètre k dans les données de la littérature.

D'après la synthèse des études expérimentales, présentées dans les paragraphes I.5.2.ii et I.5.2.iii et rassemblées dans le diagramme d'Arrhenius de la Figure 30, les résultats restent dispersés malgré la sélection des études réalisées. Cette dispersion vient probablement de la non prise en compte d'un phénomène de piégeage au cours du recuit dans la modélisation des données.

Dans le but d'identifier les mécanismes élémentaires de migration des gaz rares dans l' UO_2 , nous présentons dans la partie suivante les calculs à l'échelle atomique publiés dans la littérature.

I.5.3. Détermination par modélisation à l'échelle atomique des mécanismes et des coefficients de diffusion thermique des gaz rares dans l' UO_2

La diffusion thermique des gaz a été étudiée par de nombreux auteurs en potentiels empiriques et par calcul de structure électronique. Comme pour l'auto-diffusion, la plupart des études calculent les énergies d'activation de la diffusion du krypton et du xénon.

Les deux études récentes d'Andersson *et al.* [19], [78] et Vathonne *et al.* [85] ont pour objet la détermination de coefficients de diffusion intrinsèques du xénon et du krypton en fonction de la stœchiométrie. Ces études sont réalisées en combinant des calculs DFT+U, des méthodes de potentiels interatomiques empiriques et des modèles de diffusion. Plusieurs mécanismes mettant en jeu différents pièges dans différents états de charge ont été considérés. Ces deux études s'accordent et montrent que la diffusion du gaz est, sauf à très faible potentiel d'oxygène où la diffusion par mécanisme interstitiel est la plus favorable, assistée par les lacunes du sous-réseau uranium. Elle est gouvernée par l'agrégation d'une lacune d'uranium supplémentaire au site d'incorporation du gaz puis à la relocalisation du gaz vers une position voisine dans l'agrégat de lacunes ainsi formé. Ce mécanisme est illustré par la Figure 32.

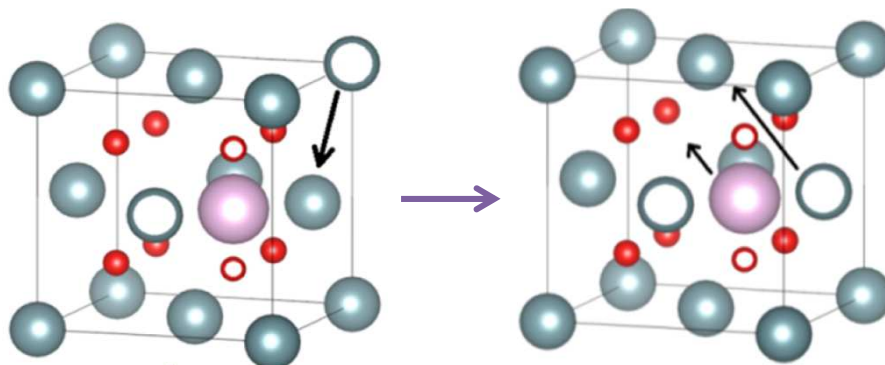


Figure 32 – Schéma de la migration assistée par une lacune d'uranium du krypton situé au milieu d'un défaut de Schottky. Les atomes d'uranium sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et l'atome de krypton en violet [85]

L'énergie d'activation de la diffusion du gaz assistée par des lacunes dépend de quatre paramètres :

- l'énergie de formation du défaut dans lequel l'atome de gaz est incorporé initialement ;
- la différence d'énergies entre celle de ce défaut et celle du défaut le plus stable à la stœchiométrie considérée ;
- l'énergie d'incorporation du gaz dans le défaut ;
- l'énergie de migration de la lacune d'uranium supplémentaire qui assiste la diffusion.

Le Tableau 13 ci-dessous rassemble les coefficients de diffusion (énergies d'activation et pré-facteurs exponentiels) pour les différents mécanismes notés $V_{pi\grave{e}ge}/V_{lac\ assist}$, où $V_{pi\grave{e}ge}$ est le site d'incorporation initial du gaz et $V_{lac\ assist}$, la lacune qui assiste la migration à l'équilibre thermodynamique.

Krypton (Vathonne [85])				Xénon (Andersson [78])		
	Mécanisme	E_a (eV)	D_0 (m ² /s)		E_a (eV)	D_0 (m ² /s)
UO ₂	$(V_U V_O)^{2-}/V_U^{4-}$	4,09 – 7,80	$7,08 \cdot 10^{-9}$	$(V_U V_O)^{2-}/V_U^{4-}$	2,93 – 3,94	$2,82 \cdot 10^{-9} - 8,34 \cdot 10^{-12}$
UO _{2-x}	$V_U 2V_O/V_U^{4-}$	7,80 – 8,01	$5,35 \cdot 10^{-8}$	$V_U 2V_O/V_U^{4-}$	5,99 – 6,39	$2,03 \cdot 10^{-3} - 2,49 \cdot 10^{-5}$
UO _{2+x}	V_U^{4-}/V_U^{4-}	0,73 – 4,09	$3,07 \cdot 10^{-7}$	V_U^-/V_U^- ou V_U^{2-}/V_U^{2-}	1,71 – 2,73	$2,21 \cdot 10^{-8} - 1,19 \cdot 10^{-13}$

Tableau 13 – Mécanisme, énergies d'activation et facteur pré-exponentiel de la diffusion des gaz déterminés par calcul de structure électronique couplé aux potentiels empiriques dans le cas de la migration du krypton et du xénon dans l'UO_{2±x}

Les résultats montrent que le mécanisme de migration varie avec l'écart à la stœchiométrie de l'oxyde. De plus, l'énergie de formation des lacunes dépendant fortement de la stœchiométrie de l'oxyde, le coefficient de diffusion varie fortement avec cet écart, augmentant de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'on passe d'UO₂ sous-stœchiométrique à UO₂ sur-stœchiométrique.

Si les tendances sont similaires pour les deux gaz, l'intervalle des énergies est cependant plus étendu dans l'étude de Vathonne que dans celle d'Andersson. Cette différence pourrait être due aux modèles différents utilisés pour calculer les énergies de formation des défauts dans les deux études.

D'après les études expérimentales présentées en partie I.5.2.iii, l'énergie d'activation de la diffusion thermique du xénon dans l'UO₂ stœchiométrique varie entre 2,1 et 3,9 eV, et le pré-facteur entre $5 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-12}$ m²·s⁻¹ (implanté et irradié confondus). Ces valeurs correspondent à celles obtenues par le calcul et présentées dans le tableau ci-dessus, dans le cas de l'UO₂ stœchiométrique, voire légèrement sur-stœchiométrique. Cela pourrait laisser penser qu'à l'équilibre thermodynamique (en régime thermique), le krypton et le xénon se positionnent soit dans la bilacune $(V_U V_O)^{2-}$, soit dans la lacune d'uranium chargée quatre fois négativement (V_U^{4-}), et que leur diffusion est assistée dans les deux cas par une autre lacune d'uranium chargée. Cela reste à confirmer en tenant compte du terme entropique dépendant de la température.

I.6. CONCLUSION

Lors de l'irradiation, les réactions de fission de l'uranium provoquent la formation de gaz tels que le xénon et le krypton. Ces gaz de fission peuvent soit être relâchés hors du combustible vers le volume libre du crayon, soit, du fait de leur caractère insoluble dans l'UO₂, précipiter sous forme de bulles dans la pastille combustible. Dans ces deux situations, ils ont potentiellement un effet négatif sur le comportement thermique et mécanique du crayon. Des codes de performance ont été développés au CEA afin de prédire le relâchement des gaz et le gonflement du combustible pour différents domaines

de fonctionnement du crayon (nominal, incidentel et accidentel). Cependant, ces derniers ne décrivent pas l'ensemble de la phénoménologie des gaz de fission. Afin de les rendre plus prédictifs, des recherches sont menées depuis plusieurs années au sein du Département d'Études des Combustibles (DEC) du CEA Cadarache. Ces études sont basées sur un couplage de caractérisations expérimentales fines sur combustibles vierges implantés/irradiés aux ions et de modélisations avancées dans une approche multi-échelle (calculs de structure électronique, dynamique moléculaire, dynamique d'amas).

Dans ce chapitre, nous avons rapporté les principaux résultats expérimentaux et théoriques des études menées dans le but de mieux comprendre les mécanismes élémentaires d'interaction du gaz avec les défauts d'irradiation et de sa migration dans l' UO_2 .

Les expériences menées par SAP montrent que l'irradiation aux ions lourds dans l' UO_2 induit la formation de défauts lacunaires, principalement associés à la lacune d'uranium. Les calculs DFT des caractéristiques d'annihilation des monolacunes, bilacunes UO , défauts de Schottky, tétralacunes et bi-Schottky, montrent qu'elles sont proches les unes des autres ; il peut donc se révéler difficile de distinguer ces différents types de défauts. Dans certaines conditions, des défauts de taille plus importante ont été détectés. Les observations par MET révèlent l'apparition de cavités nanométriques sans présence d'atomes exogènes, démontrant ainsi l'existence du mécanisme de nucléation hétérogène pour la formation de ces cavités. Les études théoriques par calculs de structure électronique et par dynamique moléculaire confortent ces observations. Le couplage de mesures par SAX avec des calculs de structure électronique établit la présence de xénon et de krypton dans les défauts de Schottky. Les résultats concernant la présence de gaz dans les nanocavités diffèrent selon les études. Elle a été montrée uniquement dans des échantillons très fortement implantés. Ces études décrivent une microstructure endommagée par l'irradiation, dans laquelle les gaz sont certainement piégés dans les amas de lacunes générés. Ce phénomène est démontré dans les études rapportant la diminution du coefficient de diffusion des gaz dans du combustible irradié à partir d'une valeur seuil de taux de combustion.

Au cours de recuits à haute température, les études par SAP montrent une évolution des défauts lacunaires vers des défauts de taille plus importante, mais les mécanismes ne sont pas clairement décrits. Le couplage des observations par MET et des mesures par SAX met en évidence la présence de bulles de gaz nanométriques pressurisées à partir de 1000°C , auxquelles s'ajoutent à plus haute température des bulles de gaz non pressurisées de plus grosse taille (10 nm). Ces dernières sont assimilées aux gros amas lacunaires sondés par SAP. La présence d'atomes de gaz dans ces gros défauts est évoquée en raison de la diminution de leur volume libre avec l'augmentation de la fluence d'implantation en gaz. La sélection des études expérimentales concernant la diffusion des gaz rares dans l' UO_2 , sur combustibles irradiés ou implantés, montre que l'énergie d'activation de la diffusion du xénon dans l' UO_2 stœchiométrique varie entre 2,1 et 3,9 eV, et le pré-facteur entre $5 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Les études théoriques de la migration du gaz situé soit dans la bilacune V_{UO}^{2-} , soit dans la lacune d'uranium chargée, donnent des valeurs comparables pour un mécanisme de migration assistée par une lacune d'uranium chargée. Il faut tout de même mentionner que la dispersion obtenue sur les résultats expérimentaux sélectionnés peut provenir d'un phénomène de piégeage du gaz au cours du recuit. Ce phénomène de piégeage est envisagé dans la littérature mais n'est pas considéré dans la simulation des isothermes.

Cette analyse bibliographique montre que les mécanismes d'interaction entre les gaz rares et les défauts d'irradiation sont encore mal connus. Ils sont pourtant essentiels pour décrire les mécanismes de migration des gaz. Les conditions d'implantation et de recuit explorées dans la littérature sont disparates et incomplètes, rendant difficile la description des phénomènes. Les caractérisations des défauts lacunaires induits par l'irradiation et leur évolution en température doivent être enrichies par des études paramétriques plus complètes. L'existence du piégeage du gaz pendant l'irradiation a été démontrée sur des combustibles irradiés à différents taux de combustion, mais ce phénomène doit être confirmé sur de l' UO_2 implanté aux ions à différentes fluences.

Afin d'apporter des éléments de compréhension indispensables à la description de l'interaction du gaz avec les défauts d'irradiation, nous avons développé une démarche d'étude à effets séparés, basée sur un couplage d'implantation/irradiation aux ions avec des techniques de caractérisation fines.

Ce travail de thèse se base sur des expériences menées sur des échantillons vierges, irradiés/implantés aux ions permettant de contrôler la profondeur et le taux d'endommagement ainsi que la concentration en gaz. Les défauts générés ainsi que leur évolution thermique, au cours du temps à différentes températures, seront caractérisés à l'échelle atomique par SAP et par MET. Dans un premier temps, nous réaliserons une étude sur des échantillons irradiés aux ions Au à 4 MeV (Chapitre III). Cette irradiation a la particularité de créer des défauts sur les 100 premiers nanomètres des échantillons sans introduire la présence d'atomes exogènes. Dans un second temps, nous étudierons des échantillons implantés en xénon à 800 keV (Chapitre IV). Cette implantation permet de générer des défauts de nature et en quantité comparables à ceux générés par l'irradiation Au avec la présence de gaz sur les 100 premiers nanomètres. Cette démarche expérimentale permettra de caractériser l'effet de la présence de gaz sur les défauts d'irradiation ainsi que sur leurs évolutions en température.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la diffusion du gaz dans différentes microstructures, préalablement caractérisées par MET et par SAP (dans les Chapitre III et IV). Pour cela, des mesures de désorption du gaz par spectrométrie de masse seront effectuées. Un modèle de diffusion sera développé dans le but de déterminer les coefficients de diffusion du gaz en fonction de différents paramètres (fluence et température). Ces résultats, présentés dans le Chapitre V, nous permettront de mettre en évidence les phénomènes de piégeage opérants, de proposer des interprétations concernant l'interaction du gaz avec les défauts ponctuels et/ou sous forme d'amas et d'identifier les mécanismes élémentaires de la migration du gaz dans l' UO_2 .

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à la présentation de la démarche expérimentale et des techniques de caractérisation mises en œuvre dans ce travail. La collaboration réalisée entre le CEA Cadarache, le laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) d'Orléans et le Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG), a permis de mettre en place un couplage de techniques uniques en France dans le but de répondre à la problématique du comportement thermique des gaz rares dans le combustible UO_2 .

Les différents types d'échantillons d' UO_2 étudiés dans ce travail (UO_2 polycristallin et monocristallin) ont été préparés dans le Laboratoire UO_2 , Installation Classée pour la Protection de l'Environnement (ICPE), au CEA Cadarache. Les irradiations aux ions Au dans l' UO_2 ont été réalisées sur l'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique) du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM). Les implantations de gaz ont été réalisées sur l'implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) permettant de choisir les conditions d'implantation de nos échantillons (en fluence et en énergie).

La Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) utilisée pour cette étude a été développée par le CEMHTI d'Orléans. Les observations par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille et au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse. Enfin, la cinétique de relâchement des gaz rares implantés dans l' UO_2 a été évaluée par spectrométrie de masse mise en œuvre sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine) du CENBG.

II.2. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

Deux types d'échantillons ont été utilisés pour ce travail de thèse : des échantillons monocristallins d' UO_2 et des disques polycristallins d' UO_2 .

Les échantillons polycristallins utilisés dans cette étude proviennent de pastilles frittées d' UO_2 vierge appauvri. Ces pastilles ont été réalisées au Laboratoire UO_2 du CEA Cadarache par frittage de la poudre d' UO_2 appauvri (0,3% ^{235}U) à 1700°C pendant 4 heures sous $\text{Ar-5\%H}_2$ [27]. La densité, déterminée par pesée hydrostatique, est évaluée à 98% de la densité théorique. Ces pastilles ont un diamètre de 8,4 mm et une longueur d'environ 13 mm. La taille moyenne de grains dans les pastilles frittées a été caractérisée par analyse d'images obtenues par microscopie optique et évaluée à $7,6 \pm 1,5 \mu\text{m}$.

Les disques d' UO_2 sont obtenus par découpage des pastilles à l'aide d'une scie à fil. Les échantillons monocristallins utilisés dans ce travail sont issus d'une expérience de simulation de fusion du cœur du réacteur, réalisée à ISPRA (Italie). Il s'agit donc d' UO_2 obtenu par croissance cristalline lors d'un refroidissement lent à partir d'une phase liquide [125]. Ces monocristaux se présentent sous forme de blocs qui sont ensuite découpés pour obtenir des plaquettes monocristallines (0,5 x 0,5 cm approximativement). Ces différents échantillons subissent ensuite plusieurs étapes successives de polissage selon le protocole suivant : étapes de polissage avec des draps en carbure de silicium de différentes tailles de grains (entre 22 et 15 μm), suivie d'une étape de polissage avec une solution

diamant (1 μm) répartie sur un drap en soie. Après chaque étape, les échantillons sont nettoyés à l'éthanol dans un bac à ultrasons pendant plusieurs minutes. Après la dernière étape, ces échantillons sont nettoyés à l'acétone dans le bac à ultrasons. La face polie d'apparence lisse et brillante est appelée « polie miroir ». L'épaisseur finale des échantillons, mesurée à l'aide d'un comparateur, varie entre 400 et 600 μm .

Suite au polissage « miroir » des échantillons, un traitement thermique est réalisé dans le but de recuire les défauts de polissage. Les échantillons sont recuits à 1700°C pendant 24 heures (noté TT1) sous atmosphère réductrices ($\text{Ar-5\%H}_2$) [48].

La topographie observée par MEB de l'échantillon polycristallin, recuit à 1700°C pendant 24 heures sous $\text{Ar-5\%H}_2$, est présentée sur la Figure 33 (a). Les mesures réalisées par microscopie à force atomique (AFM) par Martin [126], présentées sur la Figure 34 (b), montre un creusement des joints de grains sur une profondeur de 400 nm par rapport à l'échantillon non recuit présenté sur la Figure 34 (a). Une étape de polissage supplémentaire à la silice colloïdale (OPU) est effectuée sur les échantillons polycristallins. Cette étape permet d'abraser la surface et d'atténuer le creusement aux joints de grains. Cet effet est visible sur l'image MEB (Figure 33 (b)) et sur la cartographie AFM présentée sur la Figure 34 (c).

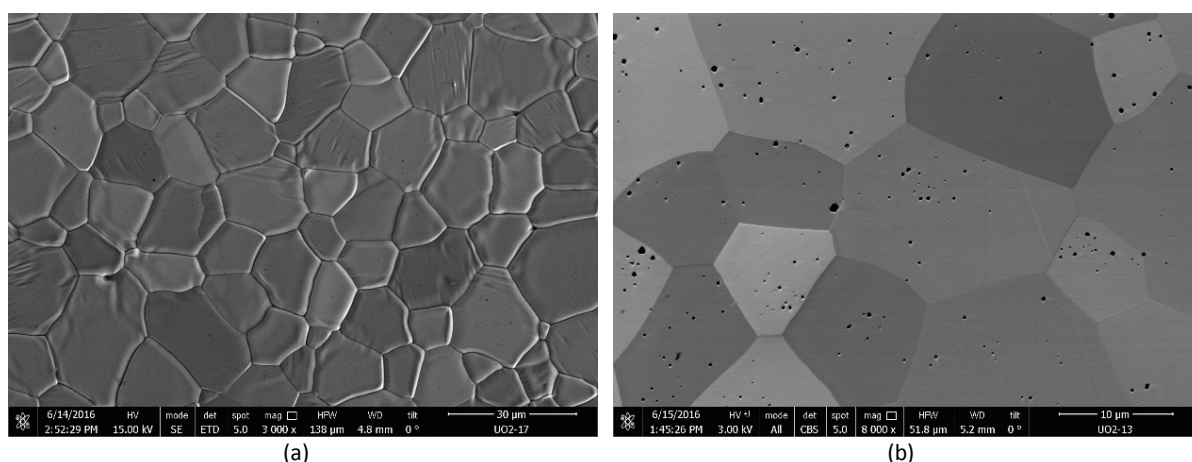
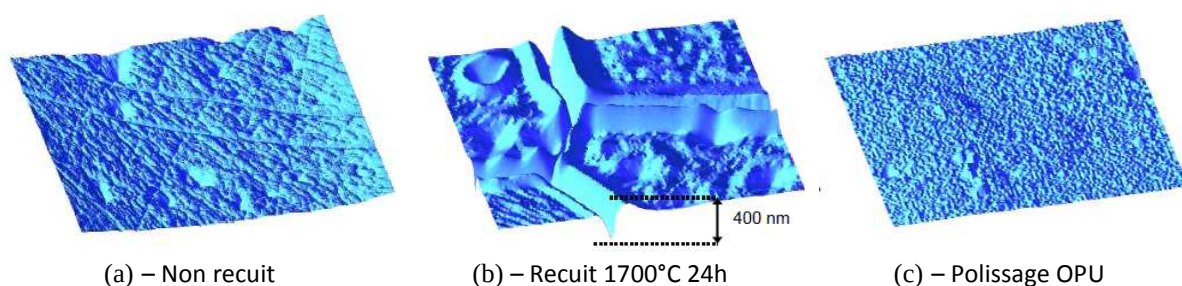


Figure 33 – Image MEB de la surface du disque d' UO_2 (a) recuit à 1700°C pendant 24h et (b) recuit à 1700°C pendant 24h puis polis à l'OPU



(a) – Non recuit (b) – Recuit 1700°C 24h (c) – Polissage OPU
Figure 34 – Images AFM à la surface de polycristaux d' UO_2 vierge (sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$) [126]

Cependant, l'analyse EDX sur le MEB de ces échantillons polis à l'OPU montre que des traces de silicium subsistent dans les porosités. (Figure 35)

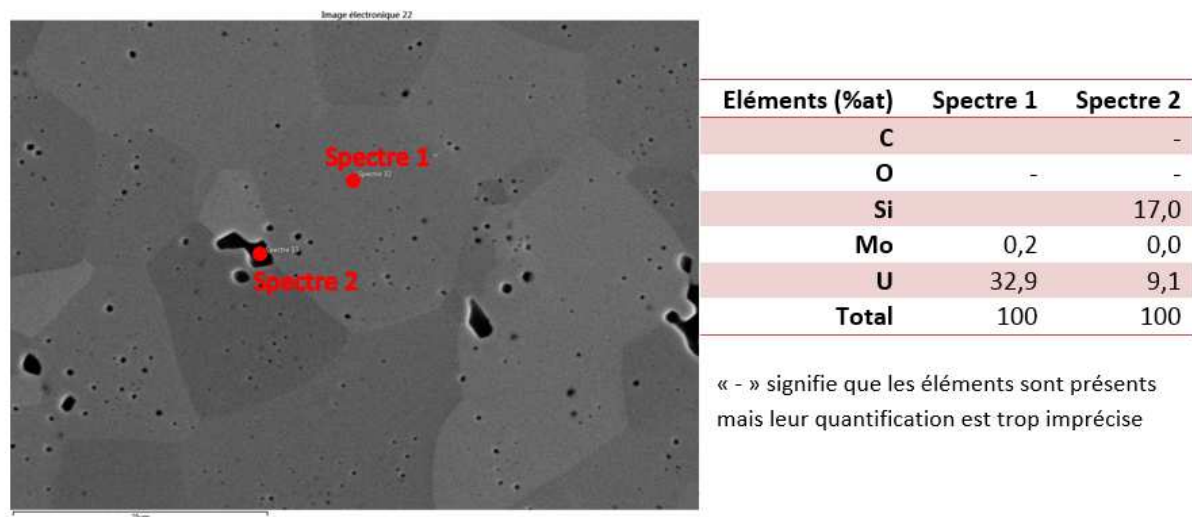


Figure 35 – Analyse EDX de l'échantillon ayant subi un polissage OPU ; concentration des éléments en présence

Un deuxième traitement thermique à 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5%H₂ est effectué sur ces mêmes échantillons. L'élimination des résidus de silice est confirmée par une analyse EDX. Ce deuxième traitement thermique, engendre un léger creusement aux joints de grains qui est de l'ordre d'une centaine de nanomètres (Figure 36).

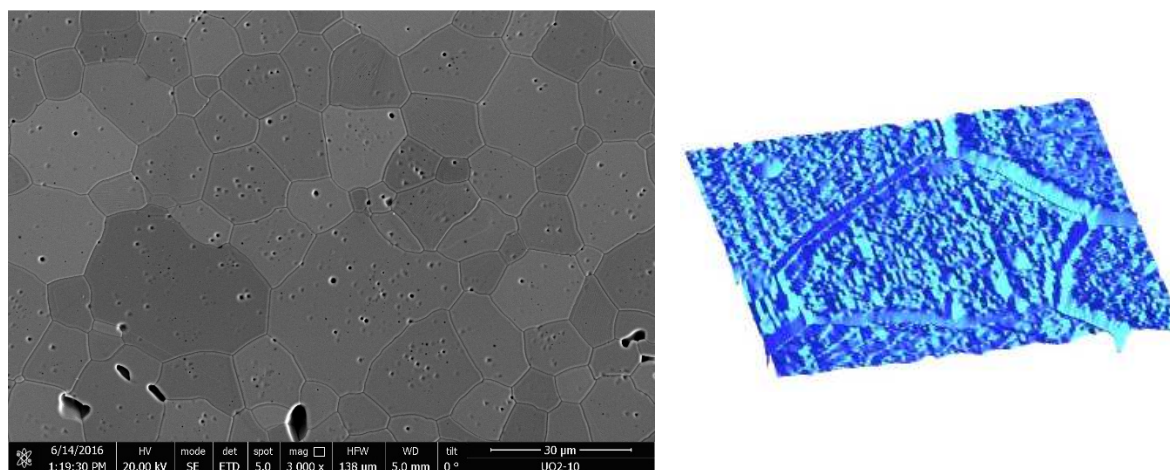


Figure 36 – Images MEB et AFM [126] de la surface du disque d'UO₂ recuit à 1400°C pendant 4 heures

Afin d'étudier l'effet de l'atmosphère de recuit sur le relâchement des gaz, certains échantillons ont été recuits à 1400°C sous atmosphère humide dans deux conditions : H₂ + 300 vpm H₂O (TT2*) et Ar - 5% H₂ + 1200 vpm H₂O (TT2**). Les conditions de recuit utilisées dans notre étude sont rassemblées dans le Tableau 14, ainsi que les calculs thermodynamiques réalisés avec la base de données TAF-ID afin d'estimer la stœchiométrie des échantillons. Nous avons également estimé ces grandeurs pour les deux conditions de recuit pour lesquelles la teneur en H₂O n'est pas fixée (TT1 et TT2) ; nous considérons une valeur de 200 ppm de H₂O résiduelle dans le mélange Ar-5%H₂, comme mentionnée dans le travail de Bourgeois [127].

Notation recuit	Conditions de recuit			P_{O_2} (atm)	μ_{O_2} (kJ/mol O_2)	O/M (TAF-ID)
	Température	Temps	Gaz			
TT1	1700°C	24h	Ar-5%H ₂ + 200 vpm H ₂ O	$8,55 \cdot 10^{-13}$	-456	1,9996
TT2	1400°C	4h	Ar-5%H ₂ + 200 vpm H ₂ O	$1,28 \cdot 10^{-13}$	-463	2,0003
TT2**	1400°C	4h	Ar-5%H ₂ + 1200 vpm H ₂ O	$3,55 \cdot 10^{-15}$	-413	2,0012
TT2*	1400°C	4h	H ₂ + 300 vpm H ₂ O	$2,10 \cdot 10^{-17}$	-535	1,9998

Tableau 14 – Conditions de recuit des échantillons d' UO_2 , potentiel d'oxygène μ_{O_2} et écart à la stœchiométrie (TAF-ID) associés

La Figure 37 présente les courbes d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 vierge, obtenues à partir de calculs thermodynamiques réalisés avec la base de données TAF-ID, afin de relier μ_{O_2} au rapport O/M. Les conditions de recuit utilisées dans notre étude sont reportées sur cette figure.

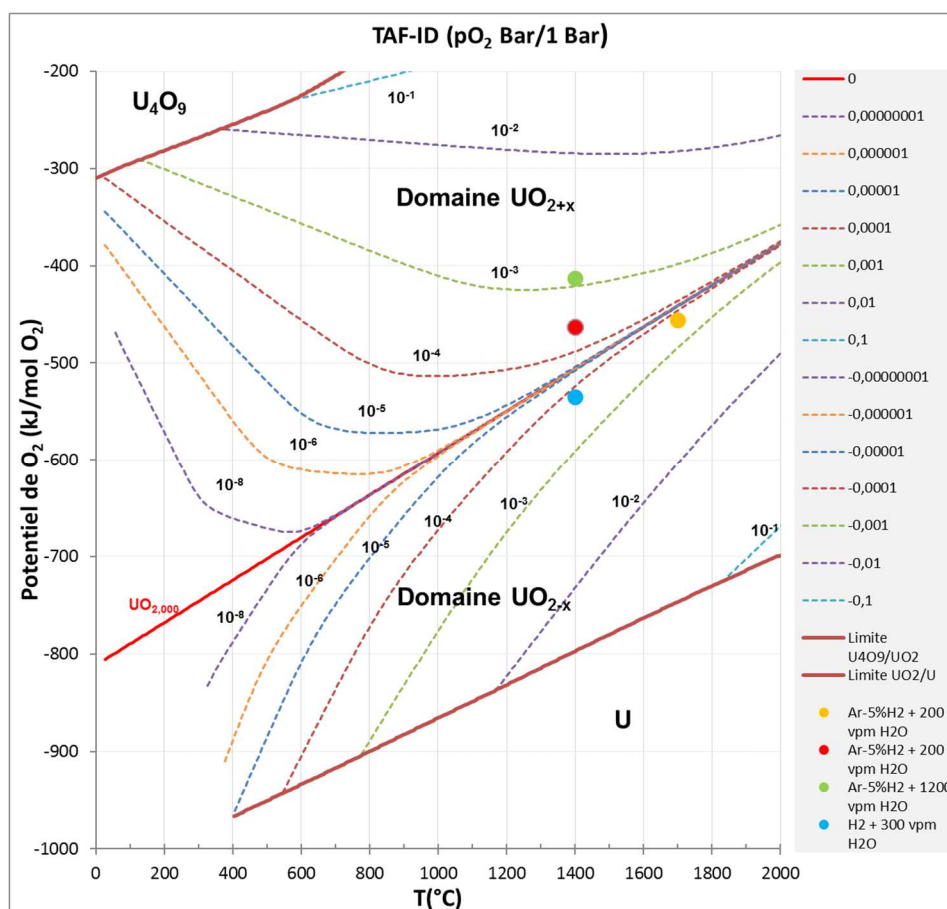


Figure 37 – Repère potentiel oxygène en fonction de la température présentant les courbes d'iso-stœchiométrie de l' UO_2 vierge obtenues à partir de calculs thermodynamiques réalisés avec la base de données TAF-ID et les conditions de recuit utilisées

Les échantillons ainsi préparés sont ensuite implantés ou irradiés selon les conditions suivantes :

- Irradiation aux ions lourds pour générer une zone endommagée sur les 100 premiers nanomètres sous la surface de l'échantillon sans atome exogène. Ces échantillons sont ensuite caractérisés par SAP et MET afin d'étudier les défauts induits en fonction de la fluence d'irradiation et leurs évolutions en fonction des conditions de recuit appliquées ;
- Implantation en gaz à basse énergie afin de générer une zone de dommage sur les 100 premiers nanomètres sous la surface contenant du gaz. Ces échantillons sont également caractérisés par SAP et MET afin de mettre en évidence la présence de gaz sur les défauts

d'irradiation et sur leurs évolutions en température. En parallèle, les cinétiques de relâchement des gaz sont mesurées par spectrométrie de masse, afin de déterminer les coefficients de diffusion des gaz et de mettre en évidence les phénomènes de piégeage du gaz dans les défauts d'irradiation.

La partie suivante présente les deux dispositifs expérimentaux ainsi que les conditions d'implantation et d'irradiation utilisés.

II.3. DESCRIPTION DES IMPLANTATIONS ET IRRADIATIONS DANS LES ECHANTILLONS D' UO_2

Nous avons eu recours à deux types de dispositifs :

- L'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique) disponible sur la plateforme JANNuS Orsay permettant des implantations/irradiations très énergétiques. Ce dispositif est utilisé pour pré-irradier les échantillons d' UO_2 avec des ions Au ;
- L'implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL), permettant d'introduire le xénon ou le krypton dans l' UO_2 .

II.3.1. Irradiations aux ions Au sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS d'Orsay

Des irradiations aux ions $^{197}\text{Au}^{2+}$ de 4 MeV ont été réalisées sur des disques d' UO_2 sur l'accélérateur ARAMIS de la plateforme JANNuS Orsay [128]. Ce dispositif, pouvant atteindre une tension maximale de 2MV, est relié à deux sources pour la production des ions, ce qui permet de travailler soit en mode Van de Graaf (production d'ions H et He principalement mono ou deux fois chargés), soit en mode Tandem (production d'ions lourds multichargés). Ce dernier permet de produire des ions négatifs à partir de la pulvérisation d'une cathode (contenant les éléments à implanter) par des ions césium. Les ions obtenus sont pré-accélérés à 150 kV et sont focalisés dans un tube épilucheur maintenu sous faible pression d'azote. Par collisions atomiques avec le gaz, les ions négatifs peuvent perdre des électrons et deviennent chargés positivement comme pour les ions $^{197}\text{Au}^{2+}$ utilisés pour cette étude. Ils subissent ensuite une accélération dans le tube haute énergie, sous vide, qui peut être porté à une tension maximale de 1,8 MV. Les irradiations aux ions Au de 4 MeV ont été effectuées à différentes fluences allant de 5.10^{12} à 5.10^{15} ions.cm⁻².

II.3.2. Implantations en xénon et krypton sur l'implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon

Les implantations de xénon et de krypton ont été réalisées à l'IPNL sur l'implanteur IMIO 400 à température ambiante [129]. Les éléments qui composent l'implanteur sont décrits ci-dessous :

- une source de type Bernas Nier permettant l'utilisation d'espèces gazeuses, liquides ou solides : les éléments chimiques à implanter sont introduits à l'état vapeur dans le plasma régnant dans la source. Les atomes ou molécules sont ensuite ionisés par impact électronique dans la décharge entretenue entre l'anode et la cathode chaude qui émet des électrons par effet thermoélectronique ;
- un aimant électromagnétique d'analyse : les isotopes, pré-accélérés à 30 kV, sont triés en fonction de leur masse ;

- un accélérateur de particules qui, à l'aide d'un champ électrique entre 60 et 400 kV, permet d'accélérer les ions à l'énergie souhaitée, entre 60 et 800 keV, en fonction de leur état de charge ;
- un balayage électrostatique qui permet une implantation homogène sur la surface souhaitée ;
- la chambre d'implantation où trois supports d'échantillons (exemple d'une plaque support en Figure 38) au maximum peuvent être introduits.

Dans notre étude, nous avons travaillé avec l'isotope 129 du xénon et l'isotope 83 du krypton. Nous utilisons des ions deux fois chargés pour le xénon ($^{129}\text{Xe}^{2+}$) et monochargés pour le krypton ($^{83}\text{Kr}^+$). Les énergies d'implantation de xénon et de krypton sont respectivement 800 keV et 500 keV. Les fluences utilisées varient entre 10^{11} (plus petite fluence accessible sur l'implanteur) et 5.10^{15} ions.cm⁻².

Les supports d'implantation (voir photographie en Figure 38) sur lesquels sont placés les échantillons à implanter contiennent également des morceaux d'aluminium (en gris), généralement placés autour des échantillons de dioxyde d'uranium (en noir). Ces morceaux d'aluminium servent de références pour vérifier la fluence réellement implantée. Ces références sont recuites à leur température de fusion dans un four dédié de la plateforme PIAGARA du CENBG, permettant ainsi de mesurer par spectrométrie de masse la quantité globale de gaz implanté. L'évaluation de la fluence reçue par ces différentes références d'aluminium nous permet d'avoir une bonne estimation de la répartition des fluences sur la plaque d'implantation, et donc d'évaluer le plus précisément celle reçue par les échantillons d'UO₂.

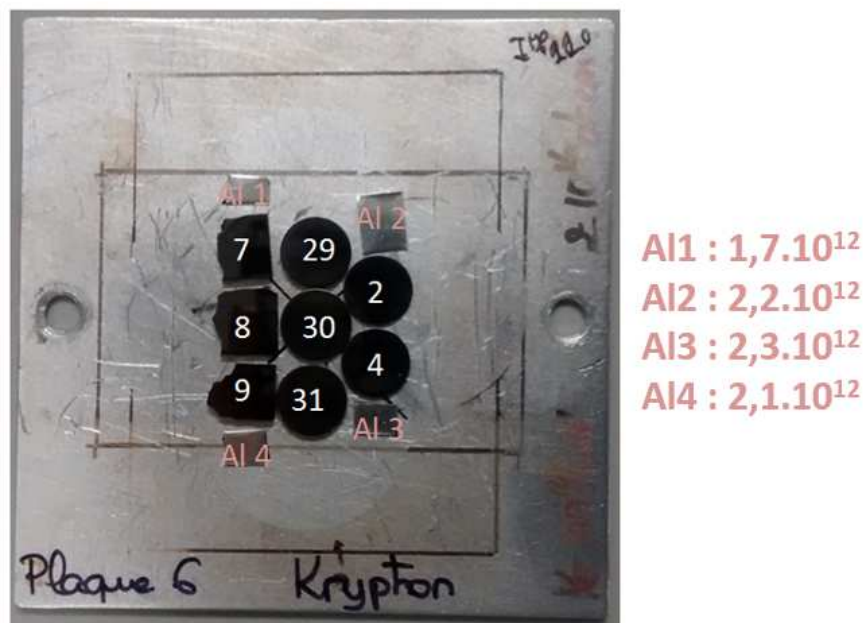


Figure 38 – Photographie d'une plaque d'échantillons à implanter dans IMIO 4000

II.3.3. Simulation des profils de dommages et de concentration

Le logiciel SRIM (« the Stopping and Range of Ions in Matter ») [26] simule la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire. Ces calculs se basent sur la méthode Monte Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur de la première collision ainsi que le paramètre d'impact. A l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi empiriques, le programme permet principalement de calculer :

- l'énergie déposée par ionisation dans la cible en fonction de la profondeur ;
- la distribution en profondeur des ions incidents implantés ;
- la distribution en profondeur des déplacements atomiques induits dans la cible ;
- la distribution en énergie des PKA uranium.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux profils des pertes d'énergie nucléaire et électronique, dans l' UO_2 , des ions or, xénon et krypton respectivement à 4 MeV, 800 keV et 500 keV. Ces différents profils, obtenus par le logiciel SRIM, sont présentés sur la Figure 39.

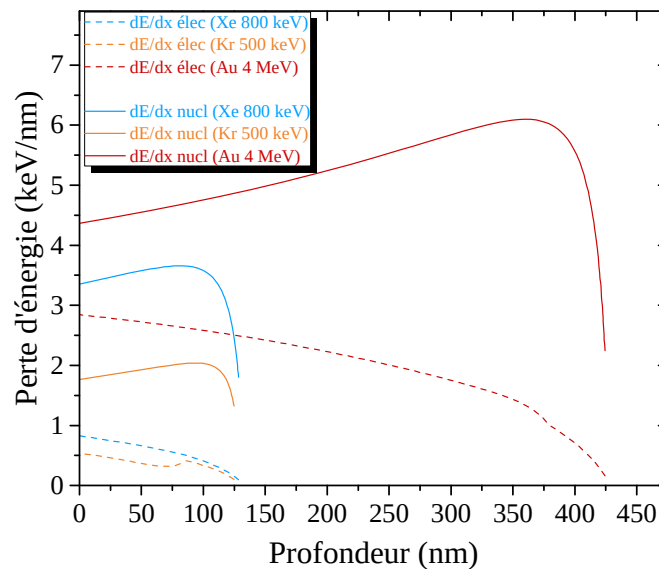


Figure 39 – Profils des pertes d'énergie électronique et nucléaire avec la profondeur sous la surface implantée, obtenus par calcul avec le logiciel SRIM pour des ions Au 4 MeV, Kr 500 keV et Xe 800 keV

D'après cette figure, nous remarquons que dans tous les cas, les pertes d'énergie nucléaire sont toujours plus élevées que les pertes électroniques. Cela suggère que l'endommagement de l' UO_2 par le passage des ions utilisés dans notre étude est principalement de type balistique.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la distribution en énergie des PKA créés lors de ces implantations. Comme nous l'avons mis en évidence dans le Chapitre Bibliographique, les premiers atomes choqués, PKA (Primary Knock on Atoms), peuvent induire des cascades de déplacements qui, selon leur énergie, pourront conduire à la formation de défauts plus ou moins complexes. L'énergie des PKA joue alors un rôle important sur la nature des défauts induits par les différents ions.

La distribution en énergie des PKA uranium créés lors des implantations nous donne des informations complémentaires sur la nature des défauts. L'estimation de cette distribution est effectuée à l'aide du logiciel SRIM en générant le fichier « Collision Details ». Cet outil permet d'obtenir les spectres en énergie des premiers atomes U choqués pour chaque cascade générée. La distribution en énergie $P(E,T)$ est calculée en fonction de l'énergie des ions incidents E (eV) et de l'énergie des PKA générés T (eV). Afin de comparer différentes conditions d'implantation, il est défini deux grandeurs physiques :

- $P_{1/2}$: la moitié des PKA ont une énergie inférieure à $P_{1/2}$, et l'autre moitié une énergie supérieure.
- P_{99} : 99% des PKA ont une énergie inférieure à P_{99} , et 1% une énergie supérieure.

Les résultats des calculs de la distribution en énergie des PKA ainsi que le tableau comparatif des différentes conditions d'implantation mises en œuvre dans cette étude sont présentés ci-dessous. La Figure 40 présente les spectres des primaires uranium créés par le xénon à 800 keV, le krypton à 500 keV et l'or à 4 MeV.

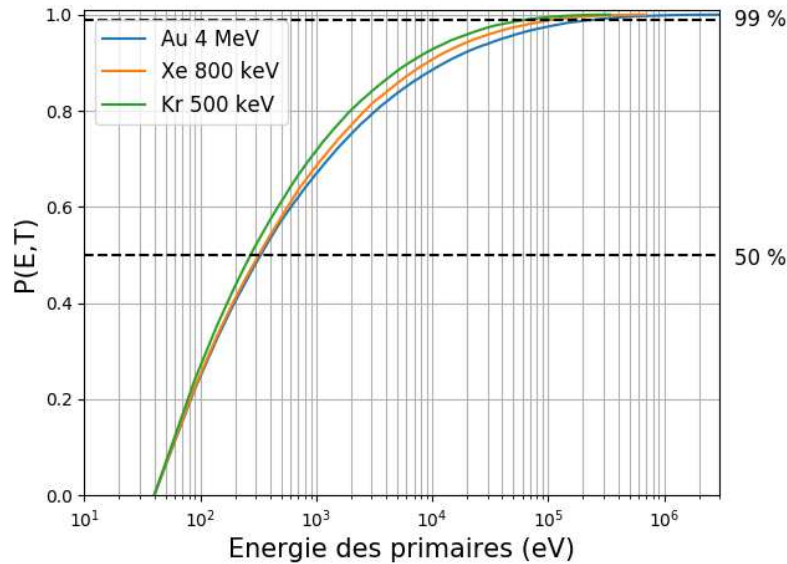


Figure 40 – Spectre $P(E,T)$ des PKA du réseau uranium en fonction de l'énergie des PKA calculés pour des implantations Au 4 MeV, Kr 500 keV et Xe 800 keV à l'aide du logiciel SRIM.

	Au	Kr	Xe
E (keV)	4000	500	800
$P_{1/2}$ (eV)	310	260	310
P_{99} (keV)	230	60	100

Tableau 15 – Valeurs de $P_{1/2}$ et P_{99} suite à différentes conditions d'irradiation de l' UO_2

D'après le modèle de Kichin-Pease modifié [34], pour que le primaire engendre une cascade de déplacements, il faut que son énergie T soit 5 fois supérieure à l'énergie seuil de déplacement des atomes de la cible, soit 200 eV dans le cas de l'uranium. En dessous de cette énergie, le primaire U ne pourra créer qu'une paire de Frenkel. D'après la Figure 40, 42% des PKA induits par les implantations Xe 800 keV, Kr 500 keV et Au 4 MeV créent des paires de Frenkel. Cela signifie que 58% des PKA contribueront à la formation de cascades. Ce résultat laisse penser que ces irradiations engendrent la création de divers défauts, plus ou moins complexes, néanmoins de même nature pour les ions et les énergies considérés ici.

Nous avons ensuite simulé avec le logiciel SRIM les profils d'implantation et des déplacements induits en choisissant le mode « Quick calculation damage » basé sur le formalisme de Kinchin-Pease [34] pour l'irradiation Au de 4 MeV et les implantations en xénon à 800 keV et en krypton à 500 keV. Nous présentons tout d'abord la comparaison de ceux obtenus pour l'irradiation Au et l'implantation xénon puis la comparaison des résultats obtenus pour les deux gaz.

Les profils de concentration et de dommages obtenus avec des ions xénon à 800 keV et des ions Au à 4 MeV, pour une fluence de $5 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², sont présentés sur la Figure 41 (a). La Figure 41 (b) présente le rapport de la concentration d'atomes implantés sur le nombre de dpa en fonction de la profondeur sous la surface implantée.

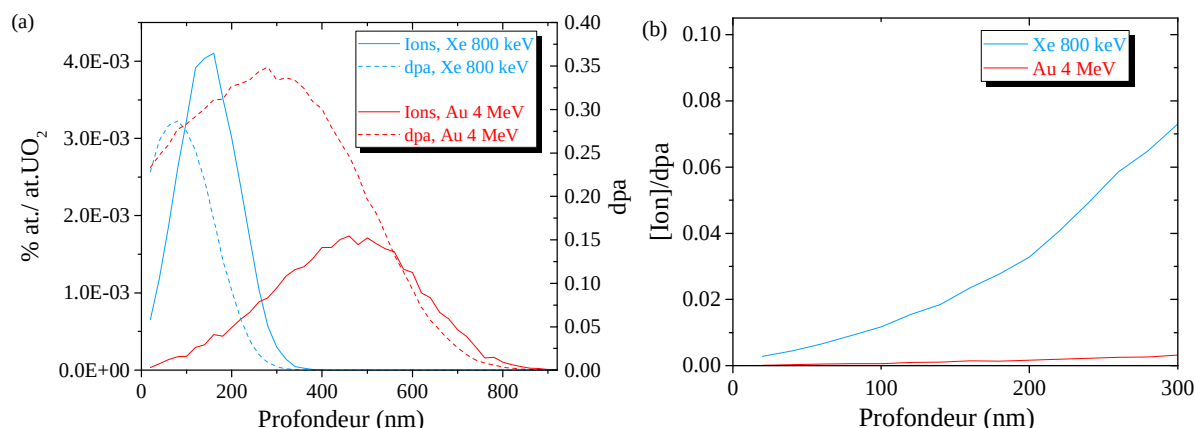


Figure 41 – Calculs effectués par le logiciel SRIM pour du xénon à 800 keV et pour des ions Au de 4 MeV implantés dans l'UO₂ (a) Profil d'implantation des ions et des dpa, implantés à 5.10^{13} ions.cm⁻² et (b) rapport de la concentration de gaz sur la quantité de dpa en fonction de la profondeur

Nous constatons que l'or s'implante jusqu'à 900 nm avec un maximum de concentration à 500 nm. La zone endommagée s'étend jusqu'à 800 nm et présente un maximum à 300 nm. Comparées aux profils d'implantation du xénon, nous pouvons remarquer que, à fluence équivalente, les irradiations aux ions Au de 4 MeV génèrent une distribution des dpa semblable à celle du xénon à 800 keV, sur les 100 premiers nanomètres sous la surface. Dans cette zone, le rapport [Xe]/dpa est de 0,012 et le rapport [Au]/dpa est de $6,3.10^{-4}$. Nous pouvons alors raisonnablement considérer que la quantité d'atomes d'or implantés est négligeable.

Ainsi, d'après la comparaison des pertes d'énergie, de la distribution des PKA et du profil des dpa, les irradiations aux ions Au de 4 MeV permettent de reproduire la distribution des défauts induits par les implantations en xénon à 800 keV sur les 100 premiers nanomètres, à fluence équivalente. **La comparaison des résultats de caractérisation sur les échantillons implantés en or et en xénon, nous permet alors de distinguer l'effet de la présence de gaz sur les défauts d'irradiation générés sur les 100 premiers nanomètres sous la surface.**

La Figure 42 présente les profils de concentration en gaz et en défauts donnés par ce logiciel SRIM du xénon et du krypton implantés respectivement à 800 keV et 500 keV à la fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻² dans l'UO₂. Dans les deux cas, le maximum de la concentration est atteint à 147 nm de profondeur environ et le maximum d'endommagement est créé à 76 nm sous la surface.

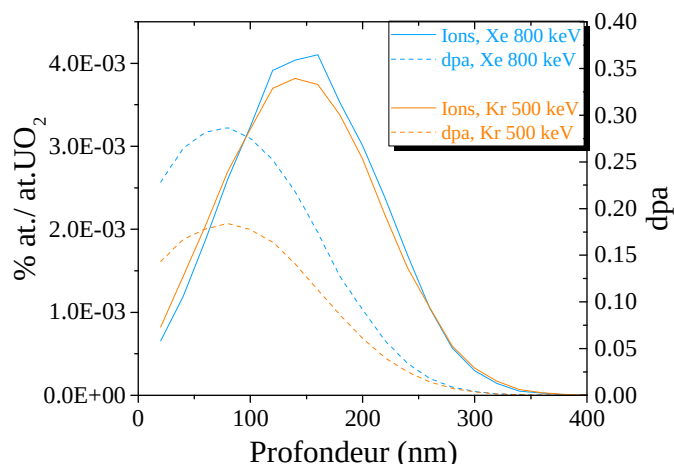


Figure 42 – Profils d'implantation en concentration de gaz et en dpa calculés avec SRIM du xénon à 800 keV et du krypton à 500 keV implantés dans l' UO_2 à $5 \cdot 10^{13}$ ions. cm^{-2}

Les énergies d'implantation des gaz ont été choisies afin que le xénon et le krypton soient implantés à la même profondeur. Les fluences utilisées varient entre 10^{11} (plus petite fluence accessible sur l'implanteur) et $5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} . Cela permet de travailler avec des concentrations en gaz dans la gamme allant de $8 \cdot 10^{-6}$ à 0,4 %at./at. UO_2 au maximum du pic d'implantation, et un endommagement variant de $5,5 \cdot 10^{-4}$ à 27,8 dpa au maximum du pic de dommages.

La figure suivante présente le rapport de la concentration de gaz par le nombre de dpa en fonction de la profondeur. De ce graphique, nous pouvons distinguer trois zones. Nous définissons la première zone entre 0 et 20 nm sous la surface, qui se caractérise par un rapport [gaz]/dpa qui reste très faible (inférieur à $3 \cdot 10^{-3}$ pour le xénon et $6 \cdot 10^{-3}$ pour le krypton). La seconde zone est définie entre 20 et 140 nm, où le rapport [gaz]/dpa augmente (0,018 pour le xénon et 0,025 pour le krypton à 140 nm). De plus, la profondeur de 140 nm sous la surface correspond à la zone où la concentration maximale de gaz est atteinte. Au-delà de 140 nm, le rapport augmente et atteint 0,065 pour le xénon et 0,080 pour le krypton à 280 nm.

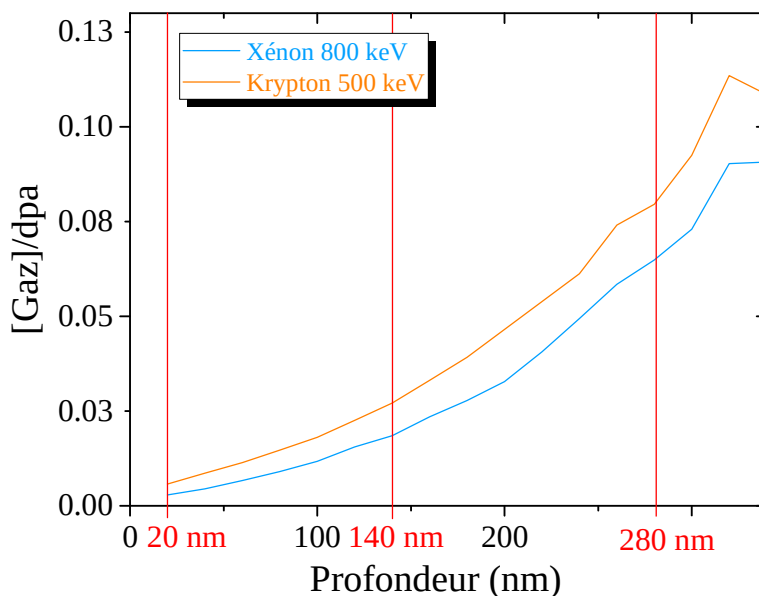


Figure 43 – Rapport [Gaz]/dpa du xénon implanté à 800 keV et du krypton implanté à 500 keV dans l' UO_2

Dans le Chapitre IV dédié à l'étude de la microstructure de l' UO_2 implanté en xénon, **nous utiliserons ces trois zones** pour caractériser la microstructure en profondeur, et ce en fonction des conditions d'implantation et de recuit.

Les trois parties suivantes présentent les techniques de caractérisation utilisées. La caractérisation des défauts est effectuée par un couplage entre la Spectroscopie d'Annihilation de Positon (SAP) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les cinétiques de désorption thermique des gaz rares sont mesurées par spectrométrie de masse en ligne.

II.4. SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DES POSITONS (SAP)

La spectroscopie d'annihilation des positons est une technique non destructive de caractérisation de la matière. Elle permet de sonder la structure électronique des matériaux en mesurant les caractéristiques d'annihilation des positons, qui 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 [130]. Le positon, antiparticule de l'électron, est sensible aux variations de potentiel coulombien dans un matériau. Cette propriété fait de l'annihilation des positons une technique analytique privilégiée pour la caractérisation de la structure atomique des défauts de type lacunaire.

Le positon sonde préférentiellement les régions éloignées des noyaux atomiques, constituant des minima ou des puits de potentiel. Les défauts de type lacunaire, où manquent des noyaux, forment en général des puits de potentiel suffisamment profonds dans les solides pour piéger le positon. Il s'annihile ensuite par rencontre avec les électrons de son environnement et entraîne l'émission de deux rayons gamma qui emportent l'énergie et la quantité de mouvement de la paire $e^+ - e^-$. Cette technique de caractérisation consiste à détecter ce rayonnement γ et à en déduire les propriétés des défauts de type lacunaire du matériau sondé. A partir de ce principe, deux procédés peuvent ainsi être mis en œuvre : l'évaluation des défauts par mesure du temps de vie du positon ou par mesure de l'effet Doppler.

II.4.1. Source des positons

Dans la plupart des dispositifs expérimentaux, les positons sont obtenus à partir de la désintégration β^+ d'une source contenant l'isotope radioactif ^{22}Na , selon la réaction suivante :

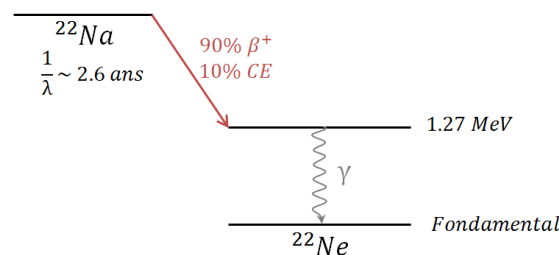
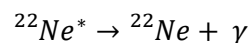
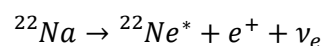


Figure 44 – Schéma de la décroissance du radioisotope ^{22}Na

La distribution en énergie des positons présente un maximum à 190 keV et finit à 541 keV. Le noyau fils, $^{22}\text{Ne}^*$ (de période 3 ps) émet un photon gamma d'énergie 1,27 MeV (Figure 44), permettant la mesure du temps de vie du positon dans l'échantillon. En effet, la différence de temps entre la détection du rayonnement gamma à 1,27 MeV et celle du rayonnement gamma à 511 keV, résultant de l'annihilation de la paire $e^+ - e^-$, permet de déterminer le temps de piégeage du positon dans le matériau, caractéristique d'un défaut lacunaire.

II.4.2. Positons lents

Dans le but de caractériser des couches endommagées proches surfaciques, il est nécessaire d'utiliser un faisceau de positons mono-énergétiques de faible énergie à l'aide d'un accélérateur de positons lents [131]. Ce type de système a été installé au laboratoire des Conditions Extrêmes des Matériaux, Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans. Le dispositif mis en place est décrit de façon schématique sur la Figure 45.

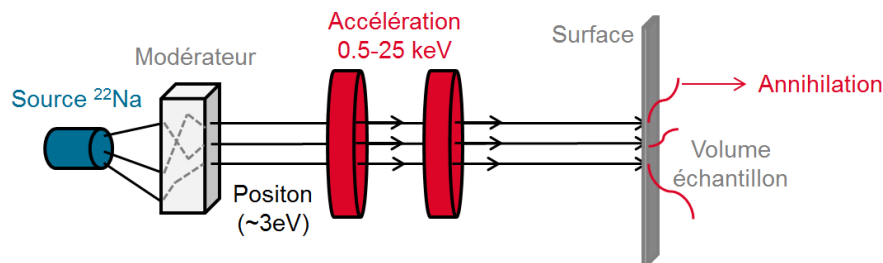


Figure 45 – Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie d'annihilation des positons mis en place au CEMHTI

Une partie des positons émis par la source radioactive de sodium 22 est thermalisée par un modérateur, puis spontanément réémise avec une faible énergie de l'ordre de 3 eV dans une direction normale à la surface du modérateur. Le modérateur, constitué d'une feuille de tungstène (W), possède un travail de sortie négatif (3 eV) pour les positons et a un faible rendement de modération, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} . Les positons qui n'ont pas été modérés par la feuille de tungstène sont éliminés par un filtre en énergie (coude dans lequel est appliqué un champ magnétique). Les positons sont ensuite accélérés dans une gamme d'énergie allant de 0,5 à 25 keV par une succession de champs électromagnétiques et sont envoyés sur la surface de l'échantillon.

II.4.3. Pénétration des positons dans la matière

Les positons envoyés sur la surface de l'échantillon subissent alors dans la matière une thermalisation (ralentissement) par ionisation, par excitation des électrons de cœur, par création de paires électron-trou, ou par excitation photonique. Les principales interactions du positon avec la matière sont illustrées ci-dessous.

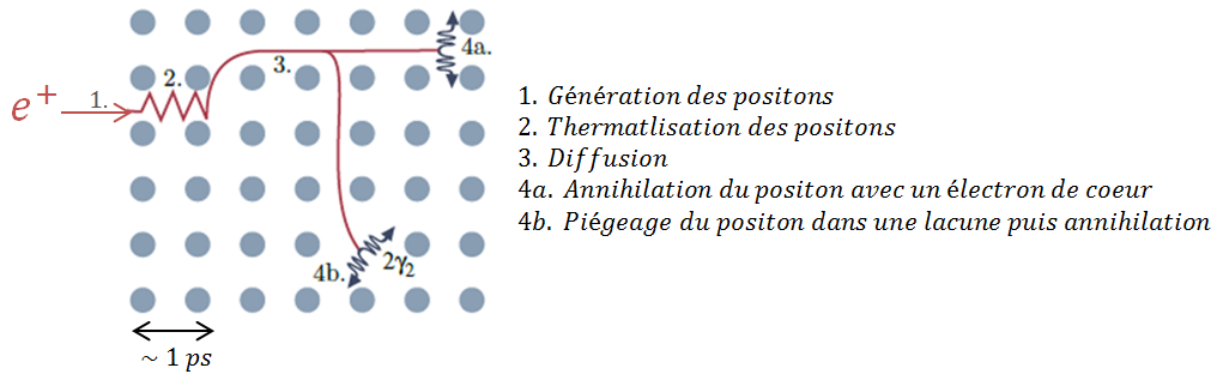


Figure 46 – Schéma des différentes interactions d'un positon avec la matière

II.4.3.i. Implantation

Les positons perdent progressivement leur énergie dans la matière jusqu'à s'implanter dans le matériau. Le profil d'implantation dépend essentiellement de leur énergie cinétique initiale et des caractéristiques du milieu traversé. Pour des positons mono-énergétiques d'énergie E , le profil est donné par la formule suivante [130], [132]:

$$p(z) = -\frac{d}{dz} \left(e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \right) \quad (11)$$

avec z_0 une constante, et z la profondeur moyenne d'arrêt des positons. Cette dernière est donnée par la relation :

$$\bar{z}(\text{cm}) = 0.886 z_0 = \frac{A}{\rho} E^n \quad (12)$$

avec ρ ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) la densité du matériau, et A ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-n}$) et n des constantes qui dépendent faiblement du matériau. Les valeurs les plus couramment utilisées sont respectivement $2,95 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{keV}^{-1,7}$ et $1,7$ [133].

La figure suivante représente le profil d'implantation des positons de différentes énergies dans le dioxyde d'uranium. On constate que l'épaisseur de couche analysée augmente avec l'énergie des positons allant de 0,5 à 25 keV. Au maximum de leur énergie, les positons peuvent sonder jusqu'à $1,6 \mu\text{m}$ dans l' UO_2 .

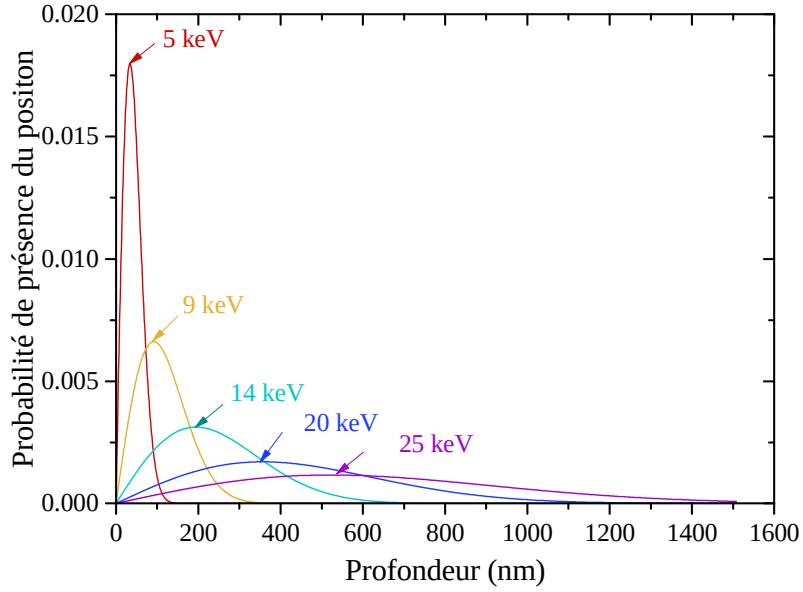


Figure 47 – Profil d'implantation des positons lents à différentes énergies dans l' UO_2 de densité $10,76 \text{ g.cm}^{-3}$

II.4.3.ii. Thermalisation et Diffusion

La phase de thermalisation est très rapide, de l'ordre de 1 picoseconde [134]. Le positon devient thermalisé à la suite de chocs élastiques et inélastiques avec les noyaux et les électrons du milieu. Le temps de thermalisation dans un semi-conducteur ou un métal est très faible devant le temps de vie du positon. La section efficace d'annihilation est inversement proportionnelle à la vitesse de l'électron. La probabilité d'annihilation avec les électrons dans cette phase est donc plus faible que la probabilité de diffusion. Après thermalisation, les positons diffusent dans le réseau jusqu'à leur annihilation ou leur piégeage dans un défaut. S'ils sont piégés, les positons peuvent s'annihiler dans le défaut ou revenir vers le réseau. D'après la relation de Nernst-Einstein, le coefficient de diffusion D_{e^+} du positon dans le réseau cristallin s'écrit [135]:

$$D_{e^+} = \frac{\mu_{e^+}}{e} k_b T = \frac{k_b T}{m_{e^+}} \tau_{relaxation} \quad (13)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, μ_{e^+} la mobilité du positon, m_{e^+} la masse effective du positon, $\tau_{relaxation}$ le temps de relaxation pour sa diffusion, T la température en K, et e la charge élémentaire de l'électron.

En relation avec le coefficient de diffusion, la longueur de diffusion L_{diff}^+ des positons dans la matière est donnée par :

$$L_{diff}^+ = \sqrt{\frac{D_{e^+}}{\lambda_L}} \quad (14)$$

avec λ_L le taux d'annihilation du positon dans le réseau du matériau. En présence d'un défaut lacunaire V , les positons peuvent s'y piéger ; on définit alors le taux de piégeage des positons dans ce défaut, noté K_V . La longueur de diffusion s'écrit alors :

$$L_{eff}^+ = \sqrt{\frac{D_{e^+}}{\lambda_L + K_V}} \quad (15)$$

Ainsi, la longueur de diffusion effective du positon dépend de la concentration en défauts lacunaires et est d'autant plus grande que la concentration des défauts est petite.

II.4.3.iii. Piégeage et dépiégeage des positons dans les défauts

Dans les matériaux denses, les positons s'annihilent avec les électrons dans un état libre à partir d'un état délocalisé ou d'un état localisé, c'est-à-dire lorsqu'ils sont piégés dans les défauts lacunaires.

Etats délocalisés : Dans un solide parfait, la fonction d'onde associée au positon est une fonction de Bloch de type :

$$\varphi(r) = e^{ikr} \cdot u_k(r) \quad (16)$$

où $u_k(r)$ est le potentiel périodique du réseau. Le positon suit la périodicité du réseau et sa probabilité de présence est maximale dans les sites interstitiels. Le positon s'annihile dans le réseau.

Etats localisés : Les défauts de type lacunaire se comportent comme des centres attractifs qui piègent les positons si la densité de charges positives est suffisamment faible. Ces défauts constituent des puits de potentiel pour les positons, qui s'annihilent dans cet environnement électronique appauvri, en particulier en électrons de cœur. Les positons peuvent alors être piégés dans la lacune où ils ont une énergie de liaison de l'ordre de 1 à 2 eV, et s'annihilent dans cet état dit localisé.

II.4.3.iv. Annihilation

L'annihilation du positon avec un électron correspond à une conversion spontanée d'une paire électron-positon en un rayonnement électromagnétique gamma :

$$e^+ + e^- \rightarrow n\gamma \quad (17)$$

Le processus d'annihilation conserve l'énergie, le spin, la charge et la quantité de mouvement de la paire [136]. Le nombre de photons émis n dépend de l'état de spin S de la paire électron-positon et de la présence d'autres particules ou noyaux au voisinage du site d'annihilation.

- L'annihilation à un gamma se produit pour des positons d'énergie cinétique élevée (> 1 MeV) [137]. Cet état est quasiment inexistant dans nos conditions puisque les positons provenant de la source ^{22}Na sont modérés puis accélérés entre 0,5 et 25 keV ;
- L'annihilation à deux gammas présente la section efficace la plus importante. Elle a lieu pour un spin $S=0$. Ce processus domine dans les matériaux denses comme les métaux ou les semi-conducteurs ;
- Les annihilations à trois gammas ou plus ont des sections efficaces faibles. La section efficace diminue lorsque le nombre de photons émis augmente [130].

II.4.3.v. Effet Doppler

Dans le cas d'une annihilation à deux gammas, la quantité de mouvement de la paire est nulle dans le repère du centre de masse lié à la paire $e^+ - e^-$. Les deux photons sont émis dans des directions opposées avec une énergie égale à 511 keV. Dans le repère lié au laboratoire (Figure 48), l'énergie des photons est égale à $511 \pm \Delta E_\gamma$ où $\Delta E_\gamma = \frac{1}{2}cp_L$, p_L étant la projection longitudinale du moment de la paire électron-positon.

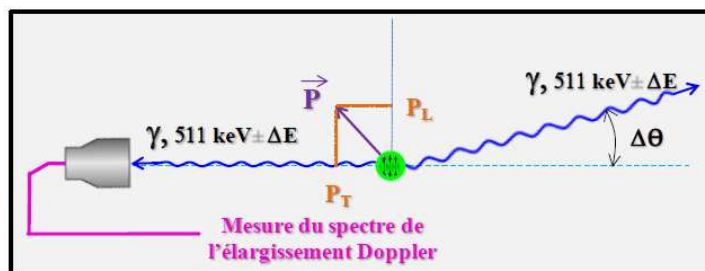


Figure 48 – Schéma de l'effet Doppler lors de l'annihilation de la paire électron-positon

L'élargissement Doppler est défini par la distribution en énergie ΔE_γ autour de la raie d'annihilation à 511 keV.

II.4.4. Mesure de l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation

La spectrométrie d'élargissement Doppler consiste à mesurer l'énergie des photons gamma issus de l'annihilation électron-positon autour du pic d'annihilation centré à 511 keV. L'élargissement Doppler ΔE_γ résultant de cet effet est de l'ordre de quelques keV. La mesure de cette différence d'énergies nécessite une chaîne de spectrométrie gamma de haute résolution.

II.4.4.i. Chaîne d'acquisition

La chaîne d'acquisition mise en place au CEMHTI d'Orléans est représentée sur le schéma suivant :

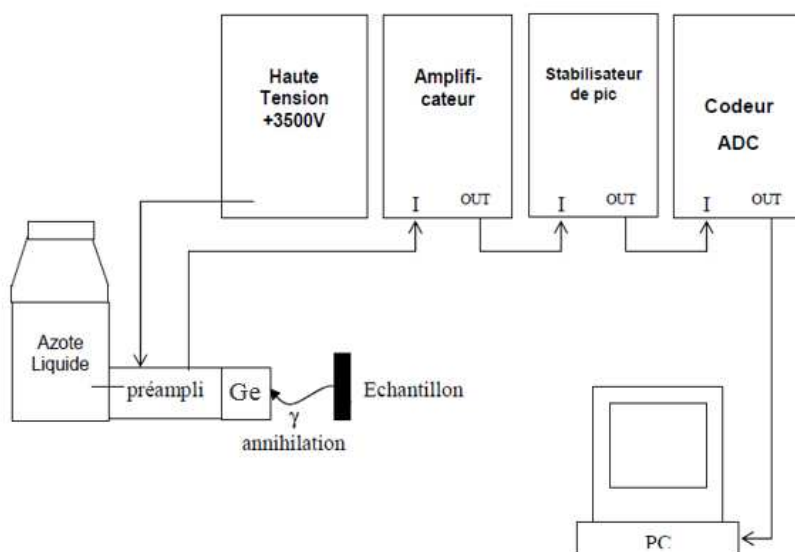


Figure 49 – Schéma de la chaîne d'acquisition pour la mesure de l'élargissement Doppler de la raie d'annihilation à 511 keV [48]

Les gammas émis lors de l'annihilation sont détectés par une jonction Ge très pure maintenue à la température de l'azote liquide (77 K) et polarisée à une tension de +3500 V. Les charges créées dans le détecteur sont recueillies par l'intermédiaire d'un préamplificateur placé au contact de la jonction. Les signaux passent ensuite dans un amplificateur conventionnel. Un dispositif anti-empilement est nécessaire car le taux de comptage lors des mesures d'élargissement Doppler peut être élevé.

Les signaux obtenus sont ensuite classés et stockés suivant leur amplitude par un convertisseur analogique digital (ADC). Ces données sont collectées par informatique et forment un spectre Doppler (Figure 50) dans lequel sont classés les photons gamma d'énergie comprise entre $511 \pm dE$, où dE est la largeur d'un canal en keV ($8,23 \cdot 10^{-2}$ keV/canal dans ce cas).

En général, on accumule $\sim 7 \cdot 10^5$ coups dans un spectre Doppler. La Figure 50 représente la raie d'annihilation obtenue sur un échantillon d' UO_2 vierge. Le spectre, représenté en coordonnées semi-logarithmiques, est centré sur la raie d'annihilation qui se situe à 511 keV.

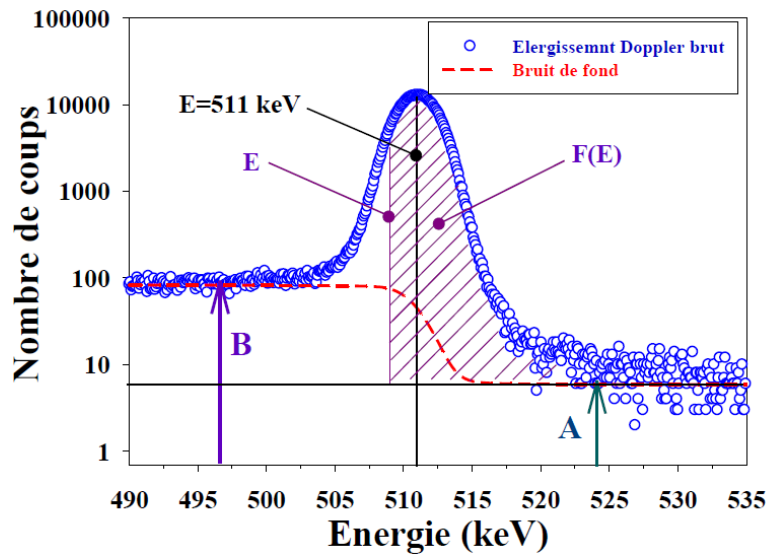


Figure 50 – Spectre brut d'un spectre d'élargissement Doppler [51]

Il est ensuite nécessaire de soustraire le bruit de fond du spectre, qui est essentiellement dû au comptage des photons produits par diffusion Compton. Ce traitement s'effectue linéairement en évaluant les bruits de fond moyens à gauche et à droite du pic à 511 keV, mais cette méthode ne conduit pas à une bonne représentation du bruit de fond à soustraire, car elle ne rend pas bien compte de sa discontinuité au passage du front Compton. Le bruit de fond se calcule alors à une énergie donnée par la relation suivante :

$$BF(E) = A + (B - A) \frac{F(E)}{F_{Totale}} \quad (18)$$

où A est le bruit de fond à droite du pic ($E_r > 523$ keV), B le bruit de fond à gauche du pic ($E_l < 504$ keV), $F(E)$ l'aire du spectre comprise entre E et E_r , et F_{Totale} l'aire totale du spectre entre E_l et E_r (Figure 50).

Après soustraction du bruit de fond, le phénomène d'élargissement Doppler présente des variations relativement faibles d'un échantillon à l'autre. Pour quantifier l'évolution des spectres Doppler, deux paramètres, S et W , sont définis (Figure 51). S est la fraction d'annihilation avec un faible écart à l'énergie d'annihilation 511 keV (résultat d'une annihilation électron-positon de faible moment), tandis que W est la fraction d'annihilation avec un fort écart à l'énergie d'annihilation 511 keV (résultat d'une annihilation électron-positon de fort moment). La fraction d'annihilation de faible moment S représente donc essentiellement les annihilations avec les électrons de valence, tandis que la fraction d'annihilation de fort moment W représente les annihilations avec les électrons de cœur. L'annihilation des positons **dans un défaut lacunaire** engendre une **diminution** de la fraction d'annihilation des

paires électron-positon **de fort moment W**, et **une augmentation** de la fraction d'annihilation **de faible moment S**.

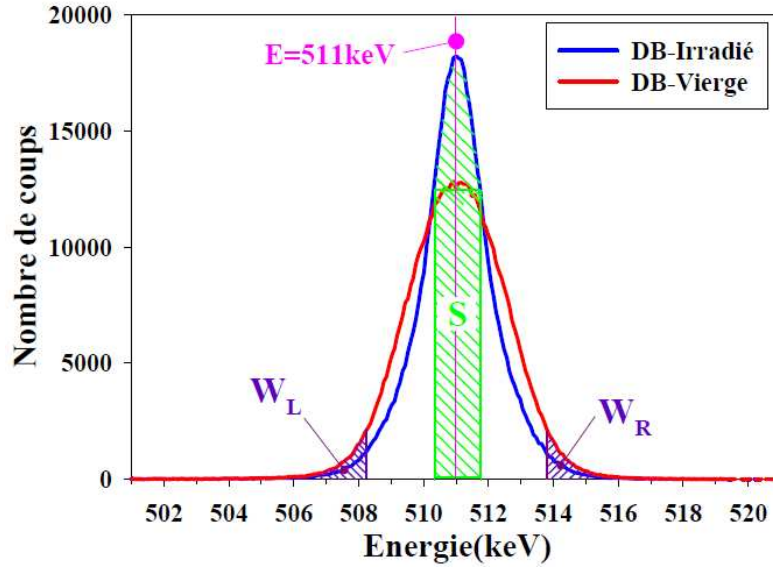


Figure 51 – Schéma d'un spectre d'élargissement Doppler corrigé du bruit de fond représentant les fenêtres en énergie définies pour le calcul des fractions d'annihilation S et W [51]

Les paramètres S et W obtenus pour un matériau sans défauts, dans le réseau duquel les positons s'annihilent, sont appelés S_L et W_L (L pour « Lattice »). Dans un matériau qui présente des défauts lacunaires de type i , ces paramètres sont notés S_{Vi} et W_{Vi} .

Expérimentalement, ces fractions sont mesurées dans des fenêtres en énergie définies par :

$$\begin{aligned} S &= I[-\Delta E_S; \Delta E_S] \\ W &= I[-\Delta E_{W_1}; -\Delta E_{W_2}] + I[\Delta E_{W_2}; \Delta E_{W_1}] \end{aligned} \quad (19)$$

Pour étudier les défauts lacunaires, les ouvertures optimales des fenêtres pour S et W sont obtenues lorsque les différences entre les valeurs du réseau (S_L, W_L) et celles caractéristiques du défaut lacunaire étudié (S_{Vi}, W_{Vi}) sont maximales. Dans la pratique, on ne connaît pas toujours les caractéristiques du réseau (S_L, W_L). Les fenêtres pour S et W sont alors déterminées à partir d'un échantillon de référence étudié en faisceau de positons lents, en comparant les fractions S et W de surface pour des énergies de positons faibles comprises entre 1 et 3 keV, et les fractions S et W en profondeur pour des énergies de positons élevées comprises entre 20 et 25 keV. La valeur de la fenêtre centrale est d'environ 1,4 keV autour de la raie d'annihilation à 511 keV. Quant aux fenêtres des ailes, elles doivent être suffisamment éloignées du centre pour que W reflète essentiellement les annihilations positon-électron de cœur. Ces fenêtres sont définies entre 504,3 et 508,3 keV, ainsi qu'entre 513,4 et 517,4 keV.

II.4.4.ii. Analyse des spectres – VEPFIT

L'utilisation d'un faisceau de positons monoénergétiques variant entre 0,5 et 25 keV permet de mesurer les caractéristiques d'annihilation des positons en fonction de l'énergie : $S(E)$ et $W(E)$. Afin d'obtenir la distribution des défauts en fonction de la profondeur, les mesures d'élargissement Doppler $S(E)$ et $W(E)$ sont dépouillées à l'aide d'un programme d'ajustement et de modélisation des courbes expérimentales : le programme VEPFIT [138]. Celui-ci utilise, pour décrire l'échantillon, un modèle de structure en empilement de couches homogènes dans lesquelles les caractéristiques

d'annihilation différent. Ce programme tient compte du profil d'implantation des positons dans la matière en fonction de leur énergie (Cf Figure 47) ainsi que de leur diffusion à travers les différentes couches homogènes de l'échantillon. Chaque couche i est représentée par trois paramètres : S_i , W_i et $L_{eff,i}^+$. Les valeurs de S et W mesurées à l'énergie E peuvent s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} S(E) &= \sum_{i=1}^n f_i(E)S_i + f_{surface}(E)S_{surface} \\ W(E) &= \sum_{i=1}^n f_i(E)W_i + f_{surface}(E)W_{surface} \end{aligned} \quad (20)$$

où $f_i(E)$ est la fraction d'annihilation des positons d'énergie E annihilés dans la couche homogène i , et $f_{surface}(E)$ la fraction d'annihilation des positons d'énergie E annihilés à la surface. L'ajustement des courbes expérimentales $S(E)$ et $W(E)$ permet de remonter aux caractéristiques de chaque couche i : S_i , W_i , la longueur de diffusion effective des positons $L_{eff,i}^+$, et l'épaisseur de chaque couche d_i .

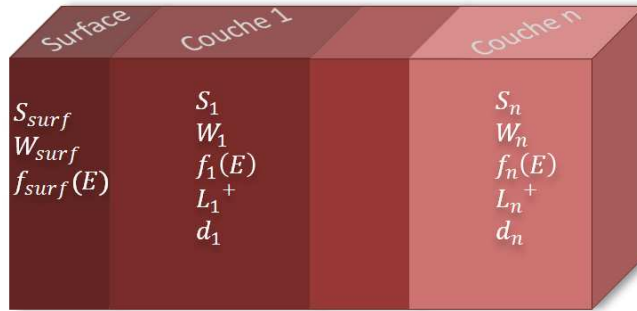


Figure 52 – Représentation de la structure en couches homogènes modélisée par le programme VEPFIT

Précautions sur l'ajustement des données par VEPFIT

Les paramètres décrits dans la partie précédente sont des variables que la procédure d'ajustement optimise afin de minimiser l'écart entre les données expérimentales et la simulation. Etant donné le nombre de variables, il semble évident que l'optimisation puisse converger vers plusieurs ensembles de valeurs possibles. De plus, le modèle en couches homogènes généré par le logiciel ne peut pas traduire des variations très fines des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur, mais permet d'obtenir des tendances globales de l'évolution de ces caractéristiques avec la profondeur. Une évaluation partielle des limites du programme a été effectuée par Lhuillier [139] qui, par le biais d'un ajustement sur des données théoriques, montre que la modélisation reproduit très bien le spectre initial, mais donne une largeur de couche perturbée (avec des défauts lacunaires) beaucoup plus large que la structure réelle. Il est donc nécessaire d'apporter un regard critique sur la pertinence physique des résultats des ajustements, notamment sur les valeurs de largeur de couche.

II.4.4.iii. Analyses dans le dioxyde d'uranium

II.4.4.iii.a. Caractéristiques d'annihilation des positons dans l'UO₂ vierge

Toute série de mesure en spectroscopie d'annihilation des positons commence par la mesure de l'échantillon d'UO₂ référence. Dans notre cas, nous utilisons la référence appelée AA23 : c'est un disque d'UO₂ vierge, recuit à 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂. Les mesures d'une série d'échantillons sont ensuite normalisées par rapport à cette référence. Cette dernière est caractérisée à chaque campagne de mesure, ce qui permet de s'affranchir d'éventuels biais du dispositif

expérimental. Afin de mettre en relation les mesures obtenues lors de différentes campagnes, la mesure de l'échantillon référence AA23 est elle-même normalisée au préalable par la « référence origine », appelée B23, qui est un échantillon d'UO₂ vierge (également recuit à 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂) utilisé comme référence lors des premières expériences sur le dioxyde d'uranium.

Une bonne interprétation des mesures en spectroscopie d'annihilation des positons nécessite au préalable une bonne estimation des caractéristiques d'annihilation des positons dans l'échantillon référence, AA23. Les erreurs sur les paramètres S et W associées à cette mesure sont déterminées à partir de la dispersion de tous les points des différentes mesures de ce même échantillon. L'ensemble de ces mesures sont présentées sur la Figure 53. Cette figure illustre de façon générale la forme sous laquelle sont présentées les mesures obtenues en spectroscopie d'annihilation des positons. Notons que les fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W en fonction de l'énergie des positons représentent dans ce cas des plateaux, puisque les positons sondent une couche homogène.

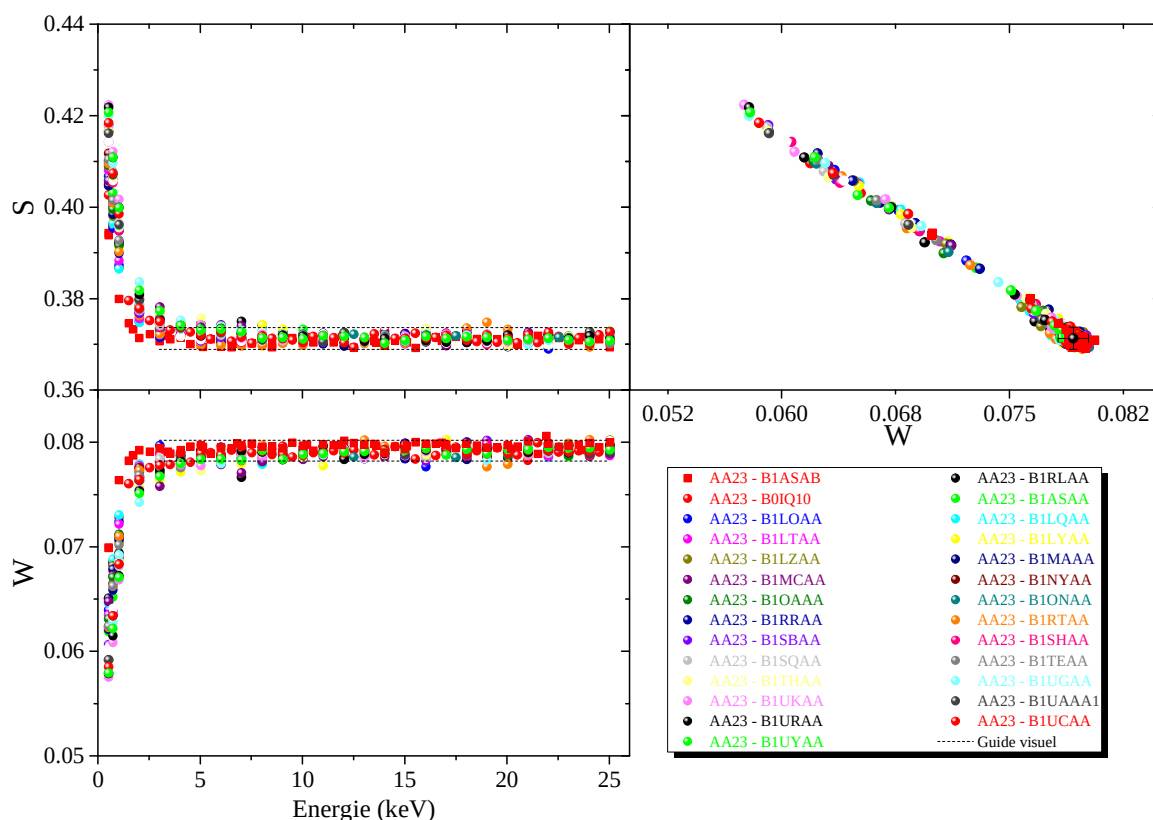


Figure 53 – Evolution en fonction de l'énergie des positons des fractions d'annihilation de faible moment (S) et de fort moment (W) pour l'échantillon d'UO₂ référence AA23

L'ajustement VEPFIT de ces mesures est réalisé à l'aide d'un modèle à une seule couche homogène avec une longueur de diffusion des positons de 10 nm environ. Notons que cette valeur est très faible par rapport à celle obtenue dans d'autres matériaux (100-300 nm) [134]. Cela pourrait être dû soit à la présence de défauts chargés négativement qui piègent les positons dans le volume, soit à des états de surface spécifiques qui permettent d'établir un potentiel de surface répulsif (par courbure de bandes) qui pourrait pousser les positons vers le volume [51].

D'après les ajustements VEPFIT, les caractéristiques d'annihilation des positons déterminées dans l'un de ces échantillons références sont : $S = 0,3713$ et $W = 0,0792$. La dispersion des points (représentée

par les droites en pointillés sur la figure ci-dessus) nous permet d'évaluer les erreurs sur les fractions d'annihilation de faible moment et de fort moment. Ainsi, les caractéristiques d'annihilation dans le dioxyde d'uranium vierge sont :

$$\begin{aligned} S_L &= 0,3713 \pm 0,0024 \\ W_L &= 0,07920 \pm 0,0010 \\ L_L^+ &= 9,3 \text{ nm} \end{aligned} \quad (21)$$

Ces caractéristiques d'annihilation seront utilisées comme **référence** de toutes les mesures en spectroscopie d'annihilation des divers échantillons étudiés et présentés dans ce document.

II.4.4.iii.b. Choix de la préparation des échantillons

Comme nous l'avons décrit au paragraphe II.2, plusieurs préparations de surface ont été effectuées sur les échantillons d'UO₂ polycristallins. Il est alors nécessaire de vérifier que ces préparations n'induisent pas de défauts lacunaires qui pourraient contraindre la caractérisation des défauts induits par l'implantation. Cette partie propose d'étudier l'effet du polissage et du traitement thermique des échantillons vierges sur la microstructure. Des caractérisations par spectroscopie d'annihilation des positons ont été effectuées sur des échantillons d'UO₂ vierge ayant subi différents types de traitements présentés dans le Tableau 16.

TT1 OPU	Traitement thermique 1 : Recuit à 1700°C pendant 24h sous Ar-5%H₂ puis polissage OPU (Silice colloïdale)
TT2	Traitement thermique 2 : Recuit à 1400°C pendant 4h sous Ar-5%H₂
TT2 OPU	TT2 <u>puis</u> polissage OPU (Silice colloïdale)
TT1 OPU TT2	TT1 <u>puis</u> polissage OPU <u>puis</u> TT2

Tableau 16 – Types de préparations appliquées aux échantillons tels que fabriqués

La Figure 54 montre l'évolution des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W dans des échantillons tels que fabriqués suite aux différents traitements réalisés. Rappelons que la référence AA23, notée « Ref UO₂ » dans les graphiques suivants, est un échantillon d'UO₂ vierge recuit à 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂ (« TT1 »). La dispersion des points autour de cette mesure est représentée sous forme de ligne en pointillés.

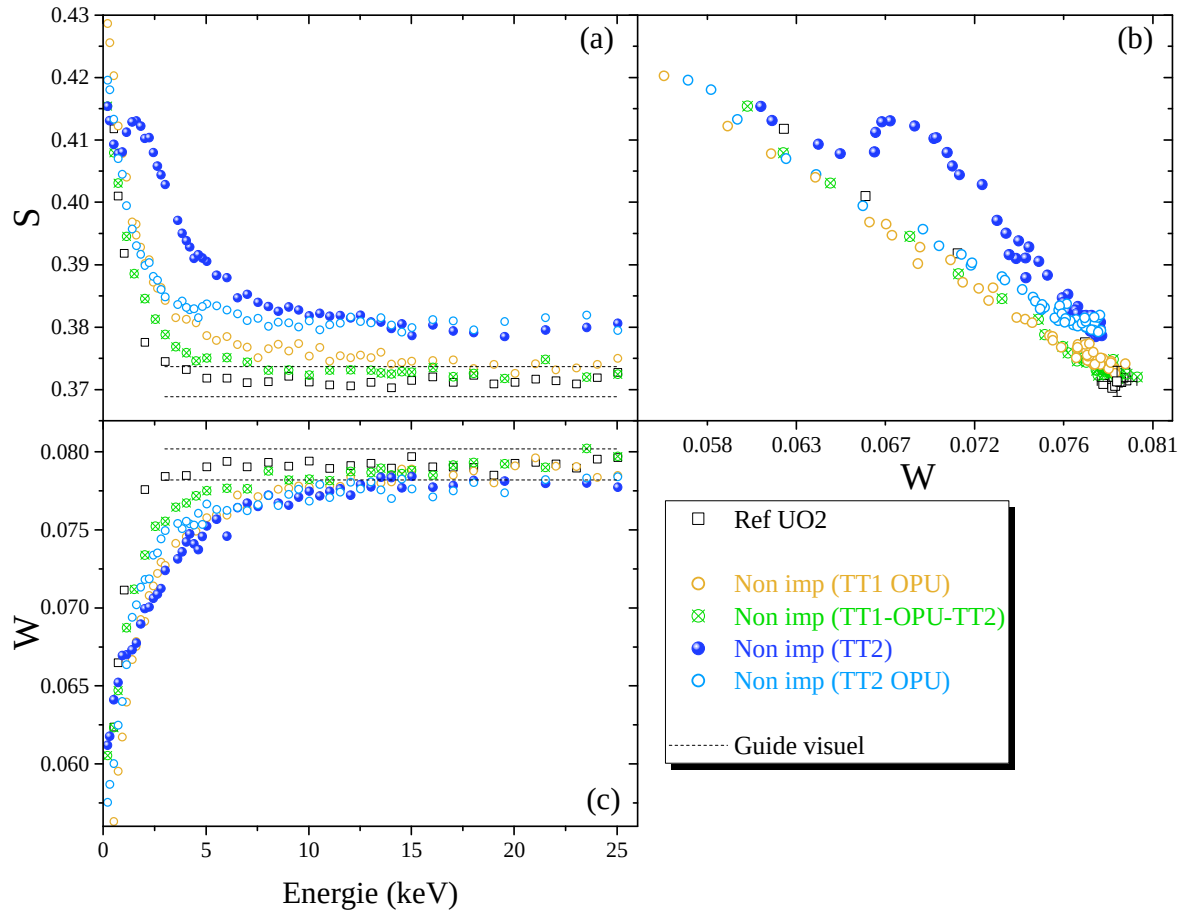


Figure 54 – Caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons d'UO₂ non implantés, préparés selon différents protocoles : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons, (c) S en fonction de W

On remarque premièrement que suite à un traitement thermique à 1400°C pendant 4h sous Ar-5%H₂ (« TT2 »), les valeurs de S sont très élevées et les valeurs de W faibles par rapport à celles de la référence sur toute la gamme d'énergie des positons. Cela signifie que les positons sondent des défauts lacunaires. Ce recuit ne permet donc pas d'éliminer les défauts de polissage. La mesure de l'échantillon « TT2 OPU » montre que les valeurs de S diminuent pour des positons d'énergie faible (0,5 à 10 keV), et que les valeurs de W n'évoluent pas significativement. Cela signifie que le polissage à l'OPU suite au premier recuit « TT2 » élimine les défauts induits près de la surface, mais pas ceux présents en volume. Ces deux préparations, « TT2 » et « TT2 OPU », ne sont donc pas envisageables au regard des conditions expérimentales choisies dans notre étude. En effet, les défauts encore présents après ces préparations sont encore trop nombreux et gêneront la caractérisation des défauts lacunaires induits par l'implantation.

Concernant l'échantillon recuit à 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂, puis poli à l'OPU (« TT1 OPU »), les valeurs de S et de W obtenues sont respectivement légèrement plus élevées et plus faibles que celles de la référence sur une gamme d'énergie allant de 0 à 14 keV. Cette gamme d'énergie correspond à une profondeur sondée des positons jusqu'à 500 nm sous la surface. Cela suggère que la préparation « TT1 OPU » induit la présence d'une faible quantité de défauts lacunaires sur les 500 premiers nanomètres sous la surface. Néanmoins, au-delà de 14 keV, les caractéristiques d'annihilation des positons rejoignent celles de la référence, en considérant les barres d'erreur associées à cette mesure. Les caractéristiques d'annihilation des positons dans l'échantillon non

implanté, et préparé selon « TT1 OPU TT2 », sont quasiment confondues à celles de la référence. Le deuxième traitement thermique à 1400°C pendant 4h sous Ar-5%H₂ permet donc de recuire les défauts induits par le polissage OPU.

Pour étudier les défauts induits par l'implantation, il est nécessaire de choisir une préparation des échantillons qui n'induit pas ou très peu de défauts sous la surface et dans le volume de l'échantillon. Nous choisirons donc la préparation « TT1 OPU TT2 », qui n'induit pas de défauts, ou la préparation « TT1 OPU », qui induit seulement une faible quantité de défauts lacunaires sur les 500 premiers nanomètres sous la surface. D'après les calculs effectués avec le logiciel SRIM (présenté en partie II.3.2 de ce chapitre), cette couche de 500 nm sera largement impactée par les implantations de xénon à 800 keV ou les irradiations aux ions Au de 4 MeV. L'effet de ce traitement de surface sur la caractérisation des défauts induits par l'implantation ou l'irradiation est discuté en Annexe 3. Nous montrons que le choix du protocole « TT1 OPU » ou « TT1 OPU TT2 » ne modifie pas les caractéristiques d'annihilation des positons suite à l'implantation de gaz à partir d'une fluence de 10¹² ions.cm⁻². Cependant, pour étudier la faible quantité de défauts induits par la fluence de 10¹¹ ions.cm⁻², il est nécessaire que les échantillons soient préparés selon « TT1 OPU TT2 » pour éviter d'être gêné par les défauts induits par le polissage OPU.

II.4.4.iii.c. Caractérisation par SAP de l'endommagement induit par l'implantation ionique

A titre d'exemple, la Figure 55 présente des mesures réalisées sur un disque d'UO₂ avant, puis après implantation avec des ions ³He⁺ de 1 MeV à une fluence de 5.10¹⁵ ions.cm⁻² [50].

Les caractéristiques S et W obtenues dans ce cas ont été normalisées par rapport à celles d'un échantillon référence. Les caractéristiques d'annihilation des positons déterminées dans cet échantillon référence sont : S = 0,3713 et W= 0,0786.

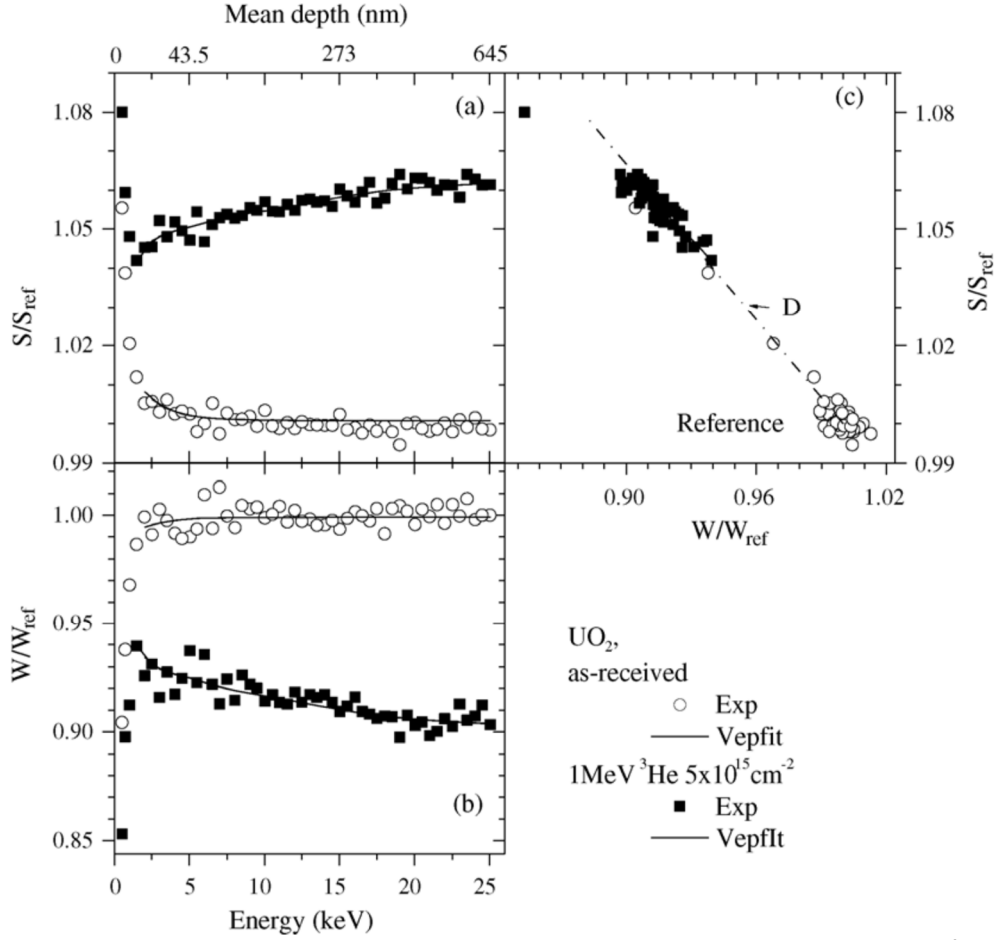


Figure 55 – Caractéristiques d'annihilation mesurées des échantillons d' UO_2 avant et après implantation en $^3\text{He}^+$ à 1 MeV à $5 \cdot 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$: (a) S/S_{ref} en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W/W_{ref} en fonction de l'énergie incidente des positons, (c) S en fonction de W – Ligne continue : Courbe théorique issue de l'ajustement par le programme Vepfit [50]

Dans le cas de l'échantillon implanté en ions $^3\text{He}^+$, nous pouvons constater que S et W respectivement augmente et diminue pour les positons d'énergie supérieure à 2 keV. Ces caractéristiques d'annihilation montrent que l'implantation en hélium induit des défauts lacunaires et ce, sur toute la profondeur d'échantillon sondée par les positons.

La spectroscopie d'élargissement Doppler ne permet pas de distinguer de façon directe les différents types de défauts dans lesquels s'annihilent les positons (contrairement à la mesure du temps de vie des positons). Mais il est possible d'utiliser une méthode graphique où les valeurs S_n sont tracées en fonction des valeurs W_n . Lorsque les annihilations se produisent à partir de deux états 1 et 2, quelle que soit l'énergie des positons incidents, les fractions d'annihilation de faible moment $S(E)$ et de fort moment $W(E)$ s'expriment par :

$$\begin{aligned} S(E) &= f_1 S_1 + f_2 S_2 \\ W(E) &= f_1 W_1 + f_2 W_2 \end{aligned} \quad (22)$$

avec $f_1 + f_2 = 1$, où f_1 et f_2 sont respectivement les fractions d'annihilations dans l'état 1 et dans l'état 2. En éliminant f_1 et f_2 du système précédent, on obtient :

$$S(E) = A \times W(E) + B \quad (23)$$

$$\text{avec } A = -\frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2} \text{ et } B = -\frac{S_2 W_1 - S_1 W_2}{W_1 - W_2} \quad (24)$$

Les points de mesures $S(W)$ sont donc alignés sur des droites de pente négative. La pente de la droite considérée dépend de la nature du défaut et augmente avec le volume libre du défaut. Cette méthode graphique a été mise en évidence pour du silicium [140]. A partir de calculs de structure électronique, les auteurs montrent qu'il est possible de distinguer des défauts de natures différentes par la représentation de S en fonction de W (Figure 56). Ils ont calculé les valeurs S_L et W_L du réseau ainsi que les valeurs S_{Vi} et W_{Vi} correspondant aux différents défauts lacunaires : pour $i = 1$, les valeurs S et W calculées représentent les caractéristiques d'annihilation des positons dans une monolacune, pour $i = 2$ elles représentent la bilacune, pour $i = 3$ la trilacune, etc.

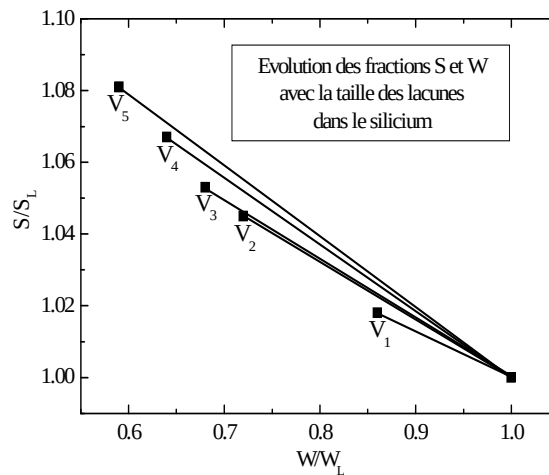


Figure 56 – Evolution théorique des fractions d'annihilation électron-positon de faible moment S et de fort moment W en fonction de la taille des lacunes dans le silicium [140]

Selon les calculs de structure électronique de Wiktor *et al.* [52] dans l' UO_2 et de Makkonen *et al.* dans d'autres oxydes (SnO_2 , In_2O_3) [141], dans un matériau pluri-élémentaire, le changement de pente lié à une variation de la nature des défauts lacunaires sondés par les positons est très faible. Makkonen a montré dans ses calculs sur SnO_2 ou In_2O_3 que les caractéristiques d'annihilation S et W , pour les complexes constitués d'une lacune de cation et de 1 ou 2 lacunes d'anion, dépendaient fortement de la configuration géométrique des lacunes, mais que la pente de la droite $S(W)$ restait proche de celle de la lacune de cation. Lorsque le nombre de lacunes d'oxygène devient plus élevé, la pente augmente.

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, Wiktor *et al.* [52] montre que les valeurs de S et W sont proches pour les défauts associés à la lacune d'uranium V_U : V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$ dans les 3 configurations ((001), (011) et (111)) et $2V_U 4V_O$. S varie d'approximativement 1,5% et W d'environ 2%. Cela est dû à la localisation du positon qui reste fortement ancré dans la monolacune d'uranium même si la configuration des défauts devient plus complexe. En outre, l'auteure montre que la présence de krypton dans un complexe lacunaire modifie les caractéristiques d'annihilation des positons. En effet, elle montre que la pente est notablement plus faible lorsque du krypton est incorporé dans un défaut de Schottky par rapport au défaut de Schottky vide. Nous pouvons raisonnablement penser qu'il en sera de même dans le cas du xénon.

II.5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir une image projetée d'un objet mince (10 à 100nm d'épaisseur). La colonne du microscope électronique en transmission est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, d'un ensemble de lentilles magnétiques (condenseur) et de lentilles objectives, d'une lentille de projection et d'une chambre d'observation. Les électrons sont générés par la différence de potentiels entre une cathode (filament), chauffée entre 2200 et 2700°C, et une anode. Les électrons ainsi accélérés traversent l'objet mince et sont projetés sur la plaque luminescente située dans la chambre d'observation.

Les observations réalisées dans ce travail ont été effectuées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille, sur le microscope de marque FEI et de type Tecnai G² 20 Twin [142]. La source d'électrons est issue d'un cristal LaB₆. Une accélération de 200 kV et une résolution spatiale de 0,27 nm peuvent être atteintes. Il est également doté d'une caméra CCD 1Kx1K. Ces observations nous ont permis de caractériser la population de cavités nanométriques observées dans les échantillons d'UO₂ après irradiation aux ions ou après traitement thermique.

Dans la partie suivante, nous décrivons le protocole de préparation des lames minces observables en MET par Faisceau d'Ions Focalisé ou « Focused Ion Beam (FIB) », mise en œuvre également au Centre Pluridisciplinaire de Microscopies et Microanalyses (CP2M) de Marseille.

II.5.1. Préparation des lames minces par sonde ionique focalisée

La méthode de préparation des lames de microscopie privilégiée dans ce travail est la méthode FIB. L'instrument utilisé est le DualBeam de type HELIOS 600 nanolab de la marque FEI. Il est constitué d'une colonne ionique mise en place dans un microscope électronique à balayage. Cet outil permet d'une part d'usiner l'échantillon à l'aide du faisceau d'ions gallium, et d'autre part de faire une image soit électronique, soit ionique, pour contrôler l'usinage. L'échantillon est d'abord collé sur un support à l'aide de laque argent. Une fine couche de carbone est ensuite déposée sur la surface de l'échantillon pour un meilleur écoulement des charges. Ensuite, un dépôt métallique (Pt) sur la surface de l'échantillon d'épaisseur 1 µm est effectué sur la zone d'intérêt d'environ 15 µm x 2 µm, afin de protéger le matériau pendant l'amincissement. La découpe par FIB consiste à creuser, à l'aide d'ions gallium, deux grandes tranchées de part et d'autre de la zone à prélever (Figure 57 (a)). Ces tranchées sont creusées de façon progressive : l'usinage ionique est d'abord réalisé à l'aide d'un faisceau à 30 kV, puis la tension diminue afin de ralentir l'abrasion de la lame. Cette étape vise à amoindrir la production de défauts lors de la fabrication et de diminuer l'échauffement de la lame. Lorsque la lame atteint moins d'un micromètre d'épaisseur, on procède à sa découpe pour une extraction interne à l'aide d'un micromanipulateur. Enfin, la lame orientée côté tranche est inclinée de plus ou moins 1,2° avant de subir un amincissement final avec une très faible tension (de l'ordre de 1 kV) jusqu'à la transparence aux électrons. Le dioxyde d'uranium ne présente pas l'avantage, contrairement à de nombreux matériaux, de changer de contraste lorsqu'il devient transparent aux électrons. Il faut donc amincir au maximum et s'arrêter lorsque la couche protectrice commence à se détériorer. La lame est ensuite fixée sur une grille en cuivre à l'aide d'un dépôt de platine de part et d'autre de la lame (Figure 57 (b)).

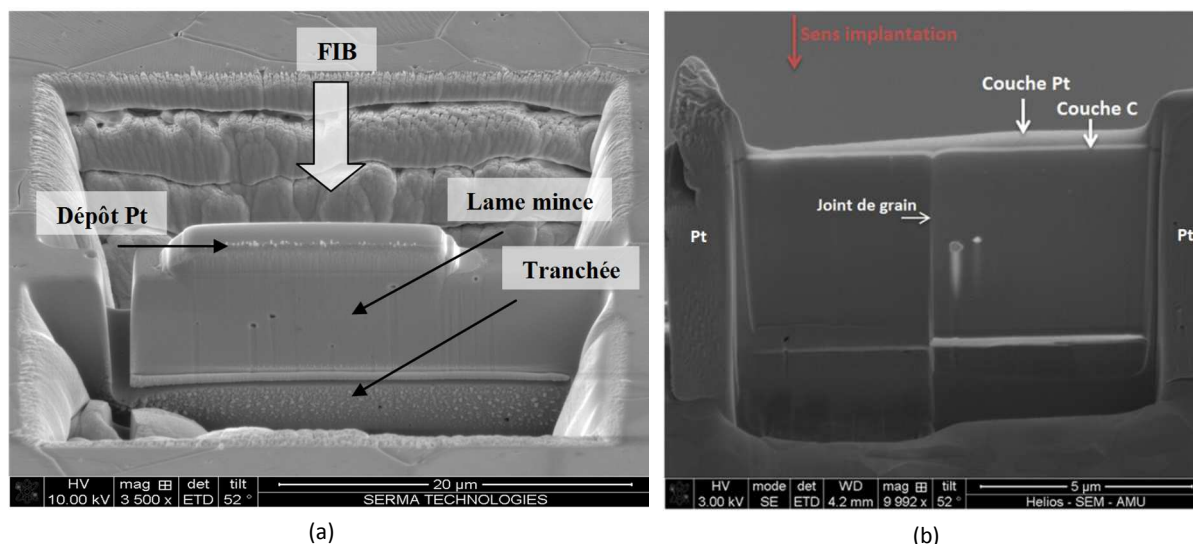


Figure 57 – Image MEB de la préparation d'une lame mince par Faisceau d'Ions Focalisé ou « Focused Ion Beam (FIB) ». (a) Image lors de la préparation et (b) Vue de profil de la lame effectuée

Toutes les images MET d'échantillons d' UO_2 présentées dans ce document proviennent de lames FIB réalisées à partir d'échantillons massifs préalablement implantés en gaz ou irradiés avec des ions Au, et recuits dans certains cas.

II.5.2. Observation des cavités par MET

Pour effectuer la caractérisation des cavités par MET, plusieurs zones de l'échantillon doivent être sélectionnées de façon à obtenir une bonne statistique et diminuer l'erreur sur la détermination de la densité et de la taille de celles-ci. La mise en évidence de cette population de cavités se fait par le biais de l'acquisition d'une série d'images sous différentes conditions de focalisation : la défocalisation de l'image permet d'observer une forme particulière de contraste appelée contraste de Fresnel [143], [144]. Ce type de contraste est dû à une différence de densités dans la lame mince. En conditions de focalisation, les cavités ne sont pas observables. En conditions de sur-focalisation, les cavités apparaissent noires entourées d'une frange blanche, tandis qu'en sous-focalisation elles apparaissent blanches entourées d'une frange noire (Figure 58). Dans notre étude, la taille des cavités observées est de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, les franges sont moins visibles ; on observe donc en conditions de sous-focalisation des points blancs, et en conditions de sur-focalisation des points noirs (Figure 59).

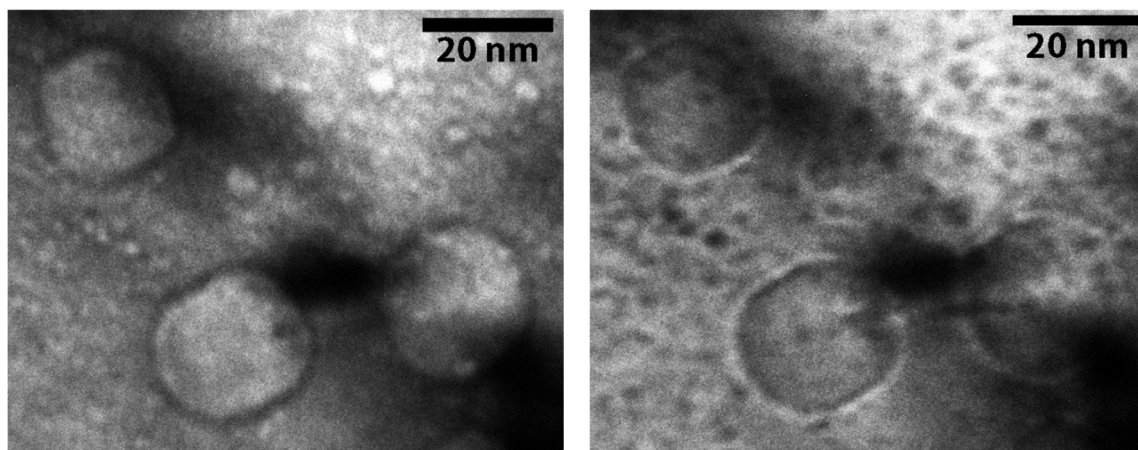


Figure 58 – Images MET sous-focalisée (gauche) et sur-focalisée (droite) d'un échantillon implanté 0,5 % at. Xe/at. UO_2 et recuit à 1400°C 4 h sous $\text{Ar-5\%H}_2$ [60]

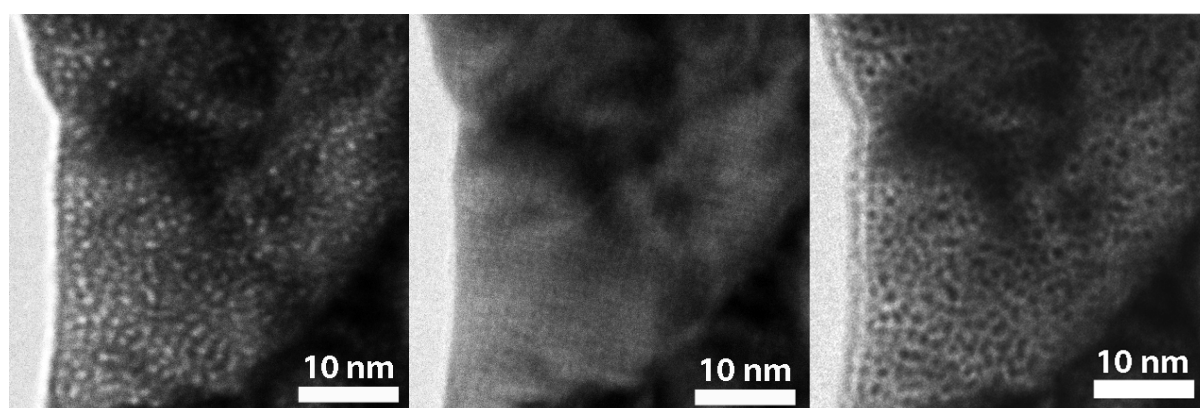


Figure 59 – Série focale d'images MET d'un échantillon implanté 1 % at. Xe/at. UO_2 et recuit à 800°C 12 h sous $\text{Ar-5\%H}_2$ [60] : Gauche : Image sous-focalisée, Milieu : Image focalisée, Droite : Image sur-focalisée

Pour comptabiliser une cavité de taille nanométrique, elle doit apparaître **blanche en mode sous-focalisé, noire en mode sur-focalisé**, et doit être **au même endroit** sur l'image. Pour vérifier cette correspondance, les images sur-focalisée et sous-focalisée sont superposées. Ce procédé induit une étape de recalage des images en fonction de leur position l'une par rapport à l'autre.

Afin de déterminer avec précision la densité des cavités, il est nécessaire au préalable de mesurer l'épaisseur de la lame. Pour cela, la méthode EELS (« Electron Energy Loss Spectroscopy » ou Spectroscopie de perte d'énergie des électrons) a été retenue et mise en œuvre au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse.

II.5.3. Mesure de l'épaisseur de lame par la méthode EELS

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons mesure, dans un domaine de 1 à 1000 eV, les excitations électroniques résultant de la création de plasmons (oscillations collectives des électrons faiblement liés) ou de transitions électroniques.

Un spectre EELS est composé de trois parties :

- « zero-loss peak » qui correspond aux électrons transmis sans perte d'énergie ;
- « low-loss region » qui correspond aux électrons ayant perdu de l'énergie par interaction avec les électrons faiblement liés ($\Delta E < 50 \text{ eV}$) ;

- « high-loss region » qui correspond aux électrons ayant perdu de l'énergie par interaction avec les électrons de cœur ($\Delta E > 50 \text{ eV}$).

Ces différentes régions sont illustrées en Figure 60, qui propose un exemple de spectre EELS obtenu sur un échantillon d' UO_2 .

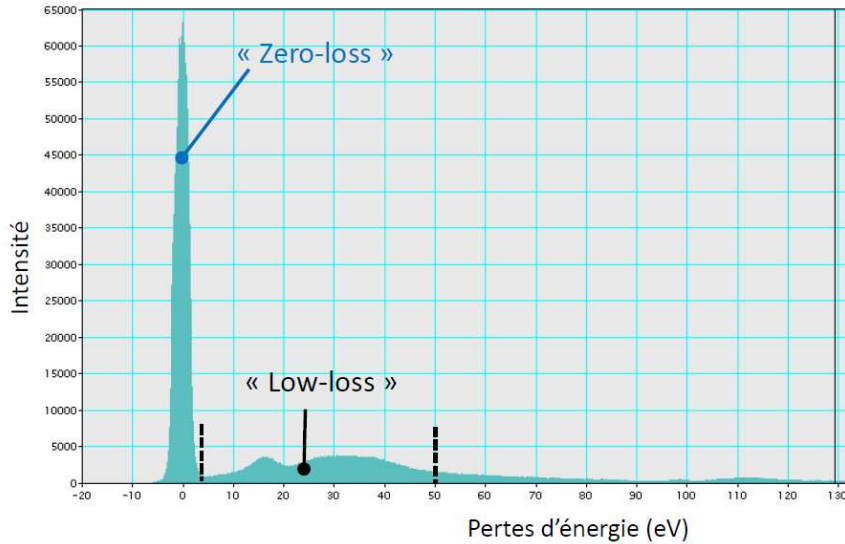


Figure 60 – Spectre EELS d'un échantillon d' UO_2 , acquis avec le logiciel Gatan DigitalMicrograph [27]

Dans la partie « low-loss » du spectre, les pertes d'énergie sont essentiellement dues aux plasmons. Sous l'effet du faisceau incident, le gaz d'électrons faiblement liés de l'échantillon va s'écarter du centre de masse des ions. Le gaz va ensuite osciller sous l'effet de la force de rappel à la pulsation ω_p dite « pulsation plasmon ». Le faisceau d'électrons incident va perdre l'énergie $E_p = \hbar\omega_p$.

L'épaisseur de l'échantillon s'obtient à partir de la formule suivante [145] :

$$e = \lambda \ln \frac{I_T}{I_0} \quad (25)$$

où I_T est l'intensité totale du spectre, I_0 est l'intensité du pic « zero-loss » et λ est le libre parcours moyen des électrons. Dans l' UO_2 , le libre parcours moyen a été calculé par Degueldre *et al.* [146], et évalué à 95,3 nm.

Les mesures des spectres EELS ont été effectuées au CEMES (Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales) à Toulouse sur le microscope FEI TECNAI-F20 [147]. La mesure des intensités, et donc la détermination de l'épaisseur, s'effectue via le logiciel Gatan DigitalMicrograph également disponible au CEMES.

Six lames minces fabriquées au CP2M ont été analysées par EELS. Le protocole de préparation des lames étant bien établi, les lames analysées présentent toutes une épaisseur autour de 40 nm. Cette épaisseur sera considérée pour l'évaluation de la densité de cavités dans les lames FIB.

II.5.4. Dépouillement des images

II.5.4.i. Choix de la zone

La lame FIB ayant une forme de trapèze, plus on s'éloigne dans la lame, plus elle est épaisse. Et plus la lame est épaisse, moins les contrastes des nano-cavités sont marqués. L'observation des cavités peut être effectuée jusqu'à 1 μm très grossièrement, mais au-delà de 300 nm les contrastes dus aux cavités sont déjà moins marqués et il devient difficile de dépouiller les images, notamment de déterminer la taille des cavités. C'est pourquoi, de façon générale, le dépouillement des images n'est réalisé que sur les 300 premiers nanomètres sous la surface implantée. Néanmoins, cette méthode est valable uniquement lorsque la distribution des cavités est homogène sur cette profondeur.

Nous verrons par la suite que la densité des cavités observées sur des échantillons implantés est homogène (dans les conditions choisies dans ce travail). Le dépouillement des images est donc réalisé dans une zone où la lame est la plus mince (puisque les contrastes sont bien marqués), soit jusqu'à 300 nm sous la surface implantée.

II.5.4.ii. Calcul de densité et taille

Lors du dépouillement, chaque image est divisée en i carrés de surface S et les cavités sont comptées manuellement dans chacun de ces carrés. La densité des cavités est ensuite calculée par la relation suivante :

$$D = \frac{N}{S \times i \times e} \quad (26)$$

avec N le nombre total de cavités comptées dans l'image, S la surface d'un carré analysé (m^2), i le nombre de carrés analysés, et e l'épaisseur de la lame (m) mesurée par la méthode EELS sur le MET.

L'incertitude relative à la mesure de la densité D est obtenue par la formule suivante :

$$\Delta D = D \times \left(\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta i}{i} + \frac{\Delta e}{e} \right) \quad (27)$$

Le nombre de carrés analysés étant défini par l'utilisateur et la surface d'un carré étant définie par l'échelle donnée par la calibration du microscope, les erreurs associées à ces grandeurs sont considérées comme négligeables. De plus, l'erreur sur la mesure d'épaisseur de lame est très faible, du fait de l'utilisation de la méthode EELS sur le MET. La principale source d'erreur porte alors sur le nombre total de bulles caractérisées manuellement. L'expression de l'erreur sur la densité peut donc se simplifier selon :

$$\Delta D = D \times \left(\frac{\Delta N}{N} \right) \quad (28)$$

L'erreur associée au nombre total de bulles caractérisées a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (29)$$

Le diamètre moyen est donné par la moyenne des diamètres mesurés sur chaque cavité caractérisée. L'incertitude sur le diamètre est calculée en tenant compte à la fois de l'erreur associée au nombre total d'objets caractérisés, ainsi que de l'erreur de mesure liée à la résolution de l'image (évaluée à 4 pixels). L'incertitude sur le diamètre moyen s'exprime par la relation suivante :

$$\Delta d = d \times \frac{\Delta N}{N} + 4 \text{ pixels} \quad (30)$$

D'après le travail de thèse de Michel [60], il est nécessaire de caractériser environ 200 cavités pour avoir une bonne statistique sur la densité et la taille de ces objets. Il est également nécessaire de dépouiller plusieurs images d'un même échantillon correspondant à plusieurs zones afin d'obtenir un résultat qui représente l'échantillon dans sa globalité.

II.5.5. Caractérisation d'une lame d'UO₂ vierge préparée par FIB

Afin de caractériser les cavités induites par irradiation dans les échantillons d'UO₂, nous devons au préalable caractériser et quantifier les défauts liés à la préparation par FIB. Pour ce faire, une lame mince d'UO₂ vierge (non implanté) a été préparée par FIB. Sur les images MET de cette lame mince, présentées sur la Figure 61, nous pouvons noter la présence de petits points blancs en conditions de sous-focalisation et de petits points noirs en conditions de sur-focalisation. Lorsque ces objets se situent au même endroit sur les images, ils correspondent à des cavités. Des exemples de correspondances sont indiqués par des cercles rouges sur la Figure 61.

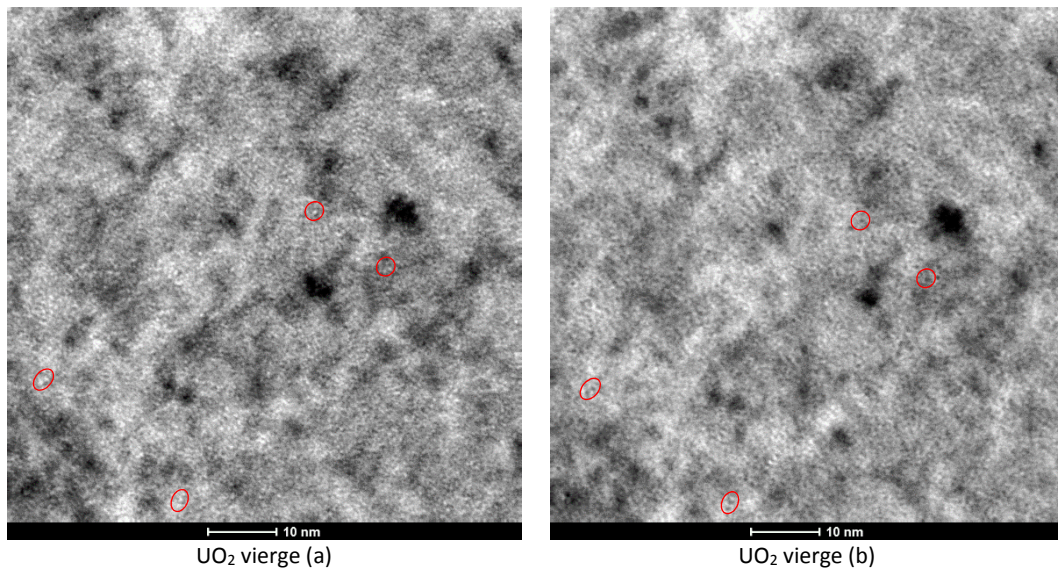


Figure 61 – Image MET en champ clair de la lame mince d'UO₂ vierge : exemples de cavités entourés en rouge (a) en conditions de sous-focalisation (objets blancs) et (b) en conditions de sur-focalisation (objets noirs)

Nous n'avons pu caractériser qu'une seule zone de 3674 nm² pour évaluer la densité et la taille des petites cavités. Dans cette zone, nous avons dénombré 22 cavités, la densité s'élève alors à $(1,50 \pm 0,77) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. La distribution en taille de ces cavités est représentée sur la Figure 62. Elle s'étend entre 0,25 et 0,65 nm.

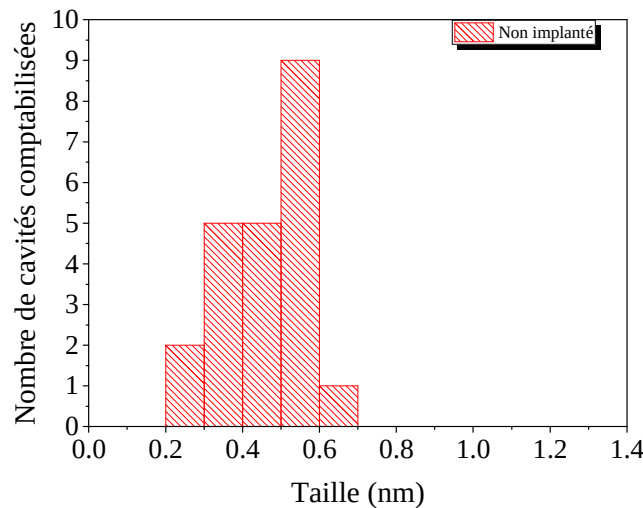


Figure 62 – Distribution en taille des cavités observées au MET d'un échantillon d'UO₂ vierge

Ce résultat montre que la technique de préparation des lames minces par FIB induit la formation de nombreuses petites cavités de taille inférieure à 0,7 nm. Ces dernières sont vraisemblablement formées par les ions gallium utilisés pour découper et amincir la lame mince à partir de l'échantillon massif. Ces contraintes expérimentales nous amènent à déterminer des critères qui nous permettront par la suite de discriminer les défauts induits par le FIB des défauts induits par l'implantation aux ions.

Etant donné le peu de cavités comptées sur la lame vierge, l'erreur sur la densité est très importante (de l'ordre de 50%). Nous pouvons donc difficilement utiliser cette distribution en taille comme bruit de fond à soustraire des données obtenues par la suite sur les échantillons implantés. Nous avons donc choisi un critère sur la taille des cavités. En effet, nous remarquons que toutes les cavités comptabilisées ont une taille inférieure à 0,7 nm. Cela induit que dans les échantillons implantés, seules les cavités observées de taille supérieure à 0,7 nm sont considérées comme des cavités induites par l'implantation ionique.

Dans le but d'observer uniquement les défauts induits par l'implantation, nous avons généralement travaillé avec un grandissement ne dépassant pas 100 kx (sur le microscope Tecnaï G² 20 Twin du CP2M). En effet avec ce grandissement, les objets de taille inférieure ou égale à 0,7 nm sont difficilement visibles. Dans ces conditions d'observation adaptées à l'observation de cavités de taille supérieure à 0,7 nm, les images MET ont une surface de 130x130nm². Dans ces images, si l'on comptabilise une seule cavité, la densité sera de $1,5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Ainsi, dans le but d'identifier les cavités induites par l'implantation ionique, les deux conditions suivantes doivent être respectées :

- l'objet observé doit apparaître **en noir en conditions de sur-focalisation**, en **blanc en conditions de sous-focalisation**, et au **même endroit sur les deux images** ;
- la taille de la cavité doit être **supérieure à 0,7 nm**.

Dans ces conditions, si aucune cavité n'est observée sur les images MET, cela signifie que la densité des cavités est probablement **inférieure à $1,5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ et/ou que leur taille est inférieure à 0,7 nm**.

II.6. CARACTERISATION DE LA DESORPTION THERMIQUE DU GAZ PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

La mesure des cinétiques de relâchement des gaz implantés dans le dioxyde d'uranium est réalisée par spectrométrie de masse sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine) mise en place au CENBG de Bordeaux [148].

L'échantillon étudié est placé dans un four pouvant atteindre 1400°C, permettant le relâchement d'une partie du gaz qu'il contient. La fraction de gaz relâchée est ensuite analysée par spectrométrie de masse afin de distinguer les différentes espèces en présence dans le matériau et de mesurer leur quantité en fonction du temps de recuit. Le dispositif expérimental se compose de quatre parties distinctes : la zone d'extraction, la purification/séparation, le système de calibration et le système d'analyse du gaz relâché. Le schéma présenté sur la Figure 63 illustre ce dispositif.

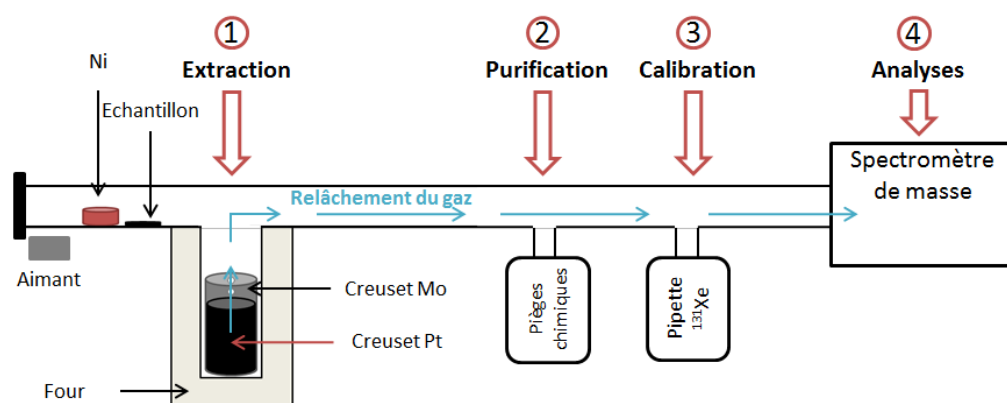


Figure 63 – Schéma du dispositif PIAGARA

Le dispositif est mis sous vide par trois types de pompes qui permettent d'atteindre des conditions d'ultra vide ($1,3 \cdot 10^{-7}$ Pa) : une pompe turbo associée à une pompe primaire, et quatre pompes ioniques. Le dispositif de pompage offre la possibilité d'analyser des gaz rares à l'état de traces, soit environ 10^8 atomes pour une erreur estimée sur la quantité de gaz mesurée à 2,5%. Les quatre parties du dispositif sont indépendantes les unes des autres, grâce à un système de vannes. Une fois l'échantillon introduit, le volume du four est fermé et reste en vide statique.

II.6.1. Le four d'extraction

Lors de l'insertion d'un échantillon, le four est la première interface en contact direct avec l'extérieur. Il est doté d'un doigt en molybdène protégé par un creuset en molybdène ou en platine. Une enveloppe de refroidissement externe par circulation d'eau protège les parties fragiles du four telles que les brides et les soudures.

Au début du recuit, il est nécessaire de procéder au dégazage du creuset afin de s'affranchir des éventuels éléments résiduels. Pour cela, l'échantillon est placé dans une zone dite de stockage (comme illustré schématiquement sur la Figure 63) et le creuset est déjà dans le four. Une fois le four en température, un premier prélèvement de gaz est réalisé afin de s'assurer de l'absence de gaz résiduels dans le dispositif. L'échantillon est ensuite poussé dans le creuset à température, à l'aide d'un aimant et d'un pion en nickel préalablement placé derrière l'échantillon dans la zone de stockage. La durée de la mise en température de l'échantillon dans le creuset est de quelques minutes. Cette configuration

permet d'analyser directement le relâchement du gaz en limitant l'effet de la montée en température du four et du creuset sur la cinétique de relâchement de gaz de l'échantillon.

II.6.2. La purification-séparation

Dans les différents volumes constitutifs de l'appareil, le gaz est mis en contact avec trois getters qui agissent tels des éléments de purification en piégeant les gaz indésirables comme l'oxygène, l'azote, le monoxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'hydrogène. Ces pompes chimiques fonctionnent entre 350 et 700°C et présentent la caractéristique de piéger les gaz à différentes températures. Par exemple, un des getters absorbe la vapeur d'eau aux alentours de 300-400°C et un autre absorbe le N, O ou CO vers 700°C. Différentes températures sont alors appliquées aux trois getters afin de piéger le maximum de gaz indésirables relâchés par l'échantillon ou par divers éléments du dispositif.

II.6.3. Système d'analyse

La fraction de gaz prélevée est ensuite analysée par spectrométrie de masse. Cette technique analytique consiste à identifier et à quantifier différentes espèces, ainsi qu'à séparer leurs isotopes. Les éléments gazeux désorbés dans le spectromètre sont préalablement ionisés puis séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (M/Z). Le spectromètre de masse se décompose en trois éléments distincts.

- **La source d'ions** : un faisceau d'électrons est accéléré par une différence de potentiels entre une anode et une cathode. En contact avec le gaz, ce courant d'électrons ionise les atomes du milieu qui sont ensuite accélérés (3kV) pour former un faisceau d'ions ;
- **L'analyseur** sépare les ions par application d'un champ magnétique qui les dévie sur des trajectoires circulaires dont le rayon dépend de leur rapport M/Z ;
- **Le détecteur** collecte les ions dont le signal est amplifié puis traité par le système informatique. Le spectre de masse produit représente en abscisse les rapports M/Z , et en ordonnée les intensités correspondantes.

II.6.4. Système de calibration

Le système de vannes, situé le long du tube dans lequel se détend le gaz, permet de fractionner le gaz relâché en volumes bien définis. Les mesures quantitatives du gaz peuvent s'effectuer selon deux procédés : en phase dite « pure » ou en phase « diluée ».

II.6.4.i. La phase pure

Généralement, juste après avoir introduit l'échantillon dans le creuset à température, la première mesure consiste à analyser le gaz en « phase pure ». Le gaz doit d'abord être fractionné dans un volume défini, puis détendu dans la chambre du spectromètre pour être analysé. Cette première analyse en phase pure permet d'effectuer une bonne estimation de la quantité $N_a(at)$ de gaz relâchée par la relation suivante :

$$N_a(at) = \frac{I(A)}{\text{sensibilité}(A.at^{-1})} \quad (31)$$

$I(A)$ étant l'intensité du signal à l'origine de la courbe du pic d'intensité en fonction du temps. La Figure 64 présente cette courbe et montre que le signal diminue au cours du temps. En effet, au cours

de l'analyse, des atomes de gaz se trouvent piégés dans les parois du spectromètre. C'est pourquoi la valeur I (A) est mesurée lorsque cet effet de piégeage n'est pas effectif, donc à l'origine de la courbe.

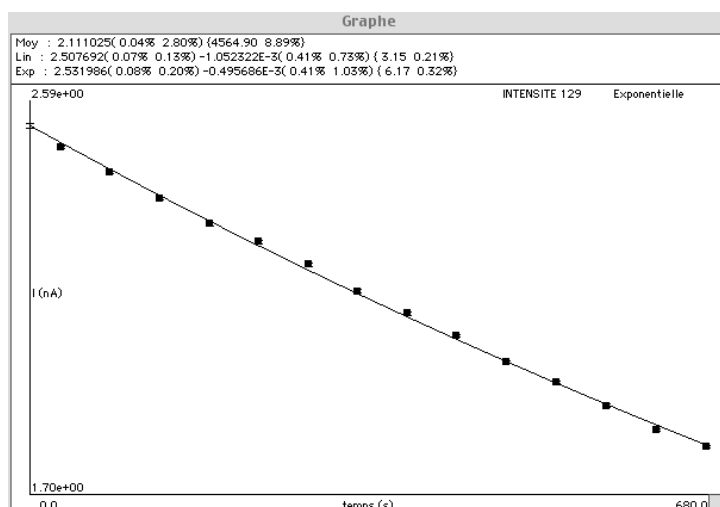


Figure 64 – Evolution du xénon 129 au pic d'intensité en fonction du temps, donnée par le spectromètre de masse

Ce type de mesure nécessite cependant une bonne estimation de la sensibilité du spectromètre. Afin de s'affranchir de cette estimation et ainsi obtenir une meilleure détermination de la quantité de gaz relâchée, nous procédons à l'analyse en phase diluée.

II.6.4.ii. La phase diluée

Une mesure en phase diluée consiste à déterminer non plus des intensités de chaque isotope, mais des rapports d'intensités. Le gaz relâché est fractionné dans un petit volume choisi, dans lequel est également introduite une « pipette » de gaz (xénon ou krypton). Cette pipette sert d'étalon puisque la quantité d'atomes de gaz qu'elle contient est connue, ainsi que les rapports isotopiques des différents éléments qu'elle contient si cette pipette est polyisotopique. La pipette de krypton contient les isotopes ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr et ^{84}Kr , tandis que la pipette de xénon est mono-isotopique en ^{131}Xe . Cette technique de mesure permet de s'affranchir de l'incertitude liée à l'estimation de la sensibilité. Cependant, la première mesure en phase pure est nécessaire afin d'estimer le taux de relâchement du gaz et de fractionner le volume de gaz relâché de façon optimale pour le spectromètre, c'est-à-dire que la quantité de gaz relâchée doit être équivalente à la quantité de gaz provenant de la pipette (rapport isotopique autour de 1).

II.6.4.iii. Exemple

Pour déterminer et quantifier les isotopes d'un gaz relâché (isotopes références) à partir d'une pipette de gaz contenant des isotopes k , les relations relatives à la mesure en phase diluée sont les suivantes :

$$\begin{aligned} N_{k,\text{dilution}} &= N_{k,\text{échantillon}} + N_{k,\text{pipette}} \\ N_{\text{ref},\text{dilution}} &= N_{\text{ref},\text{échantillon}} + N_{\text{ref},\text{pipette}} \end{aligned} \quad (32)$$

avec N_k et N_{ref} respectivement le nombre d'atomes de l'isotope k et le nombre d'atomes de référence, dans les différents volumes (dilution, échantillon et pipette).

Les rapports isotopiques sont calculés par la relation suivante en considérant le volume (dilution, échantillon ou pipette) :

$$R_{\text{volume}} = \frac{N_{k,\text{volume}}}{N_{\text{ref},\text{volume}}} \quad (33)$$

A partir de ces deux relations, on obtient :

$$N_{\text{ref},\text{échantillon}} = N_{\text{ref},\text{pipette}} \left(\frac{R_{\text{dilution}} - R_{\text{pipette}}}{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{dilution}}} \right) \quad (34)$$

Pour le cas de l'analyse du xénon 129, la pipette choisie est mono-isotopique en xénon 131. Dans ce système, $N_{129,\text{pipette}} = 0$ et $N_{131,\text{échantillon}} = 0$. On obtient donc :

$$N_{129,\text{échantillon}} = \frac{N_{131,\text{pipette}}}{R_{\text{dilution}}} \quad (35)$$

La valeur $N_{131,\text{pipette}}$ est connue, ainsi que le rapport isotopique de la dilution (R_{dilution}) qui est la grandeur mesurée par le spectromètre de masse. Par ce calcul, une mesure de la quantité de xénon 129 relâchée de l'échantillon est effectuée avec une incertitude réduite, puisque ce calcul ne prend pas en compte la sensibilité de l'appareil.

II.6.5. Détermination des courbes de relâchement

Les prélèvements de gaz s'effectuent rarement sur la totalité du gaz, mais sur une fraction seulement. Afin de déterminer le nombre total d'atomes relâchés N_t , à partir du nombre d'atomes analysés par le spectromètre N_a , il faut prendre en compte la fraction de gaz prélevée f_p .

$$N_t = \frac{N_a}{f_p} \quad (36)$$

Or, à chaque prélèvement i à un temps t donné, il faut ajouter au nombre total d'atomes de gaz mesuré, la fraction prélevée et analysée au prélèvement précédent :

$$N_{\text{cumul}}(i) = N_t(i) + \sum_{k=1}^{i-1} N_a(k) \quad (37)$$

Afin de calculer la fraction de gaz relâchée, $N_{\text{cumul}}(i)$ est divisé par le nombre d'atomes implantés dans l'échantillon suivant la formule suivante :

$$f = \frac{N_{\text{cumul}}(i)}{N_{\text{impl}}} = \frac{N_{\text{cumul}}(i)}{\text{fluence} \times S_{\text{éch}}} \quad (38)$$

Avec la fluence en (ions.cm⁻²) et $S_{\text{éch}}$ la surface de l'échantillon en (cm²).

La représentation de la fraction relâchée en fonction du temps à une température donnée est appelée isotherme de relâchement.

Les erreurs associées à la mesure de la fraction de gaz relâchée sont :

- les erreurs sur les rapports isotopiques ;
- l'erreur sur la fraction prélevée ;
- l'erreur sur le nombre d'atomes contenus dans la pipette de dilution ;
- l'erreur sur la surface implantée,
- l'erreur sur la fluence.

II.7. CONCLUSION

La démarche mise en œuvre dans ce travail pour étudier le comportement thermique des gaz de fission dans le combustible en fonction de sa microstructure est basée sur l'implantation ionique d'échantillons d' UO_2 vierge ou pré-irradiés aux ions, afin de simuler l'introduction de gaz de fission et de défauts d'irradiation. Le contrôle de différents paramètres d'implantation/irradiation (énergie, fluence) nous permet de réaliser des expériences à effets séparés, afin de découpler les phénomènes complexes opérants dans le combustible irradié. Une étude paramétrique conséquente est donc mise en œuvre dans ce travail afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension concernant la diffusion thermique des gaz et leurs interactions avec les défauts lacunaires ponctuels ou sous forme d'amas.

Pour étudier les mécanismes d'interaction entre le gaz et les défauts, des caractérisations fines de la microstructure des échantillons tels qu'implantés ou recuits sont indispensables. Celles-ci sont réalisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET) au CP2M de Marseille et par Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) au CEMHTI d'Orléans.

La technique de spectrométrie de masse de la désorption thermique des gaz, mise en œuvre sur la plateforme PIAGARA du CENBG, nous permet de déterminer les cinétiques de relâchement des gaz et d'en déduire, via un modèle tenant compte du piégeage, leur coefficient de diffusion en fonction des caractéristiques de l'échantillon ainsi que de la température de recuit.

Chapitre III

Evolution thermique des défauts
induits par l'irradiation aux ions lourds

III.1. INTRODUCTION

Dans le but de comprendre l'évolution thermique de la microstructure endommagée par l'implantation de gaz rares, il est d'abord nécessaire de comprendre l'évolution de la microstructure lorsque le gaz n'est pas présent. Pour cela, nous avons choisi d'irradier des échantillons d' UO_2 aux ions Au de 4 MeV. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, ces conditions nous permettent de reproduire, sur les 100 premiers nanomètres sous la surface, un endommagement très proche de celui induit par le xénon mais sans implanter de gaz.

La première partie de ce chapitre est dédiée aux mesures par Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) par élargissement Doppler des échantillons irradiés avec des ions Au de 4 MeV à différentes fluences. Comparées aux précédents résultats de la littérature, ces mesures nous permettront de proposer des hypothèses quant à la nature des défauts induits par l'irradiation et détectés par SAP.

Nous étudierons ensuite par SAP l'évolution de ces défauts après recuit sous $\text{Ar-5\%H}_2$, à différentes températures et pour différents temps de recuit. Cette étude est réalisée à partir d'échantillons irradiés avec des ions Au de 4 MeV à différentes fluences, dans le but de mettre en évidence l'effet du taux de dommages sur l'évolution des défauts. Ces résultats nous permettront de mettre en évidence les différents mécanismes d'évolution des défauts induits par l'irradiation.

La caractérisation de la microstructure est également effectuée par MET, technique qui permet notamment d'observer les amas de lacunes (cavités) de taille supérieure à 0,7 nm. Mises en relation avec les principales conclusions tirées des expériences de SAP, les observations MET nous permettront d'alimenter les hypothèses sur la nature des défauts induits par l'implantation et présents après traitement thermique. Cette étude constitue la quatrième partie de ce travail.

L'ensemble de ces résultats nous permettra de conclure quant à l'évolution thermique des défauts lacunaires (ponctuels ou agrégats) induits par l'irradiation aux ions lourds, sans l'effet de la présence de gaz.

III.2. CARACTERISATION PAR SAP DES DEFAUTS INDUITS PAR L'IRRADIATION AUX IONS LOURDS

Cette partie fait référence aux mesures par SAP des échantillons d' UO_2 irradiés avec des ions Au de 4 MeV à différentes fluences allant de $5 \cdot 10^{12}$ à $5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} . Afin de déterminer la nature des défauts induits par ces irradiations, ces résultats seront discutés au regard des précédentes études sur les analyses par SAP des défauts induits par l'irradiation aux ions lourds, issues de la littérature.

III.2.1. Description des échantillons

Les conditions d'implantation relatives à cette étude sont présentées dans le Tableau 17 ci-après.

Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	Préparation	Rp	[Au] max (sur 100 nm) (%at.)	[Au] max (sur 100 nm) (at./m ³)	dpa max (sur 100 nm)	ν/m^3 (sur 100 nm)
Au 4 MeV	5.10 ¹²	« TT1 OPU »	440 nm	1,8.10 ⁻⁵	1,3.10 ²²	2,8.10 ⁻²	5,1.10 ²⁵
	5.10 ¹³	« TT1 OPU »		1,8.10 ⁻⁴	1,3.10 ²³	2,8.10 ⁻¹	5,1.10 ²⁶
	5.10 ¹⁴	« TT1 OPU »		1,8.10 ⁻³	1,3.10 ²⁴	2,8	5,1.10 ²⁷
	5.10 ¹⁵	« TT1 OPU »		1,8.10 ⁻²	1,3.10 ²⁵	28,4	5,1.10 ²⁸

Tableau 17 – Conditions d'implantation en ions Au de 4 MeV dans les échantillons d'UO₂ polycristallins. Les caractéristiques des implantations (Rp, dpa et concentration des éléments introduits) sont déterminées avec le logiciel SRIM

Il faut noter que les valeurs de fluence spécifiées dans le tableau ci-dessus n'ont pas été vérifiées par la mesure. Il s'agit donc des valeurs de fluence souhaitées.

Les profils d'implantation des positons en fonction de leur énergie, détaillés dans le Chapitre II, montrent que les positons les plus énergétiques (25 keV) sondent jusqu'à 1,6 μm de profondeur dans l'UO₂. La Figure 65 suivante rappelle le profil d'implantation des ions Au de 4 MeV.

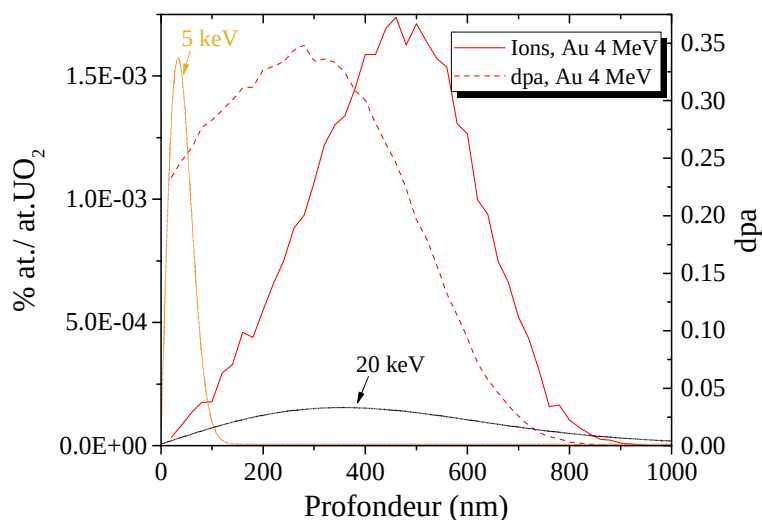


Figure 65 – Simulation SRIM du profil d'implantation des ions et des dpa des ions Au de 4 MeV implantés à 5.10¹³ ions.cm⁻² dans l'UO₂ et du profil d'implantation des positons à 5 et 20 keV dans l'UO₂

L'endommagement induit par les ions Au de 4 MeV s'étend jusqu'à 900 nm environ. Cette profondeur est sondée par les positons de 20 keV. Les positons plus énergétiques peuvent sonder au-delà de la zone endommagée, mais la fraction d'annihilation dans la zone irradiée reste majoritaire. Dans le but de comparer l'endommagement induit par l'or à celui du xénon, il est nécessaire de se focaliser sur les 100 premiers nanomètres sous la surface de l'échantillon. Cette zone correspond à une énergie des positons **jusqu'à 5 keV environ**. Les profils d'implantation des positons de 5 et 20 keV sont illustrés sur la Figure 65.

La densité de défauts présentée dans le Tableau 17 ci-dessus, est calculée à partir des valeurs de quantité de lacunes (d'uranium et d'oxygène) données par le logiciel SRIM, en prenant en compte un taux de recombinaisons de 90% [31]–[34], et en considérant que 25% sont des défauts isolés [31] (type lacune d'uranium). Nous pouvons remarquer que pour toutes les fluences, la quantité de défaut est supérieure à la limite de sensibilité des positons (5.10²³ m⁻³). Pour la plus forte fluence, la densité de défauts isolés est de 5,1.10²⁸ m⁻³, ce qui est très proche de la densité de la matrice de l'UO₂, qui est de 7,2.10²⁸ m⁻³ (d'autant plus que ce ne sont pas les seuls défauts puisque nous avons considéré que 75% des défauts formaient des clusters tels que les bilacunes, trilacunes ou tétralacunes). A cette densité,

si l'on considère que leur répartition spatiale est homogène, les défauts sont éloignés de 0,4 nm les uns des autres et la probabilité qu'ils se rencontrent pour former de plus gros clusters est très grande. Ces calculs suggèrent que la nature des défauts induits par l'irradiation aux ions lourds évolue probablement avec la fluence d'implantation et que leur densité sature à partir d'une certaine fluence, comme cela a été montré par Martin *et al.* [55].

III.2.2. Evolution de $S(E)$ et $W(E)$

Les résultats des mesures de spectroscopie d'annihilation des positons de ces échantillons sont reportés sur la Figure 66. Cette figure montre également la droite D_S , qui représente le piégeage des positons dans les défauts associés à la lacune uranium, comme nous l'avons explicité dans le Chapitre Bibliographique. Nous avons également ajouté sur cette figure les paramètres S_S et W_S , associés à la saturation du piégeage des positons dans les défauts induits par l'irradiation aux ions He de 1 MeV à 10^{17} ions.cm⁻² et déterminés par Labrim [48], dont les valeurs sont similaires à celles obtenues dans les échantillons irradiés avec les ions I de 8 MeV à $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻², obtenues par Belhabib [51]. Sur la Figure 66 (b), la saturation de l'annihilation des positons dans ces défauts est représentée par le point $S_S(W_S)$.

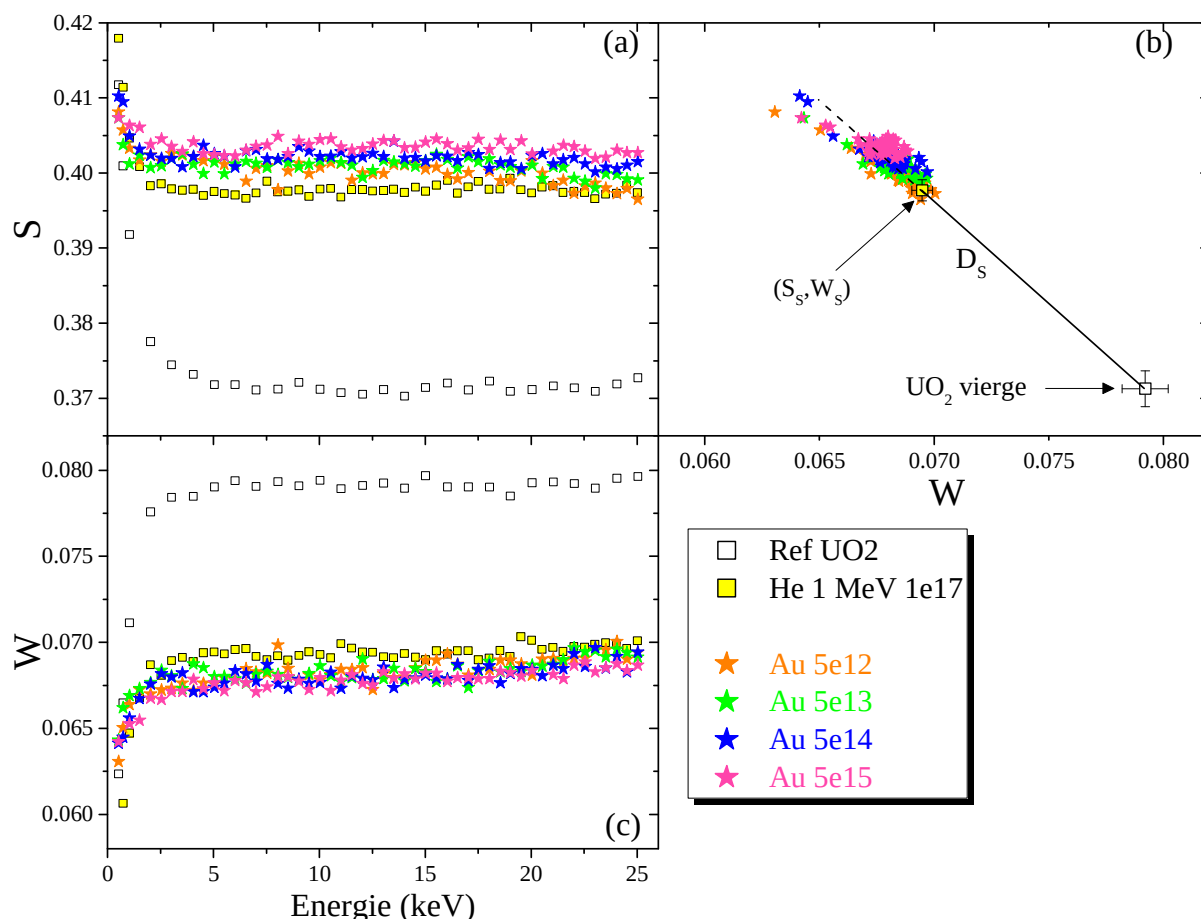


Figure 66 – Caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV pour des fluences comprises entre $5 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Premièrement, nous observons qu'après implantation, le paramètre S a augmenté et le paramètre W a diminué par rapport à l'échantillon de référence, non irradié. Cela montre que l'irradiation aux ions lourds génère des défauts lacunaires que peuvent sonder les positons.

Dans ces conditions d'implantation, nous observons que la variation de la fraction d'annihilation des positons de faible moment S et de fort moment W avec l'énergie incidente des positons forme un plateau entre 2 et 20 keV pour les échantillons irradiés, quelle que soit la fluence. Au-delà de 20 keV, les valeurs de S et W respectivement diminuent et augmentent progressivement. D'après le profil des déplacements atomiques simulé par SRIM, la zone endommagée par les ions Au s'étend jusqu'à 900 nm. Cette profondeur est sondée par les positons d'énergie incidente de 20 keV au minimum. Cela signifie que les positons les plus énergétiques (> 20 keV) sondent toute la zone endommagée et commencent à sonder également le volume non irradié de l'échantillon. C'est pourquoi nous observons une légère diminution du paramètre S et une augmentation du paramètre W à partir d'une énergie des positons incidents comprise entre 20 et 25 keV.

Dans la gamme d'énergie où les valeurs de S et W forment un plateau (entre 2 et 20 keV), nous observons une faible variation des caractéristiques d'annihilation des positons avec la fluence. Cela montre que le piégeage des positons dans les défauts induits par l'irradiation aux ions lourds est proche d'un stade de saturation. Deux hypothèses peuvent expliquer ce stade : soit l'état de saturation est dû à la densité de défauts dans l'échantillon qui n'augmente pas avec la fluence d'implantation, soit les positons s'annihilent dans différents pièges et la concentration d'un d'entre eux reste largement majoritaire et sature le piégeage des positons quand la fluence augmente.

III.2.3. Variation de S en fonction de W dans les 100 premiers nanomètres

Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les caractéristiques d'annihilation observées dans les 100 premiers nanomètres, afin de les comparer à la même zone dans les échantillons implantés en xénon.

III.2.3.i. Résultats

Les valeurs des fractions d'annihilation de faible moment S et de fort moment W formant un plateau dans la gamme 2-20 keV, nous pouvons déterminer les valeurs de S et de W dans les 100 premiers nanomètres comme étant les moyennes des valeurs plateaux entre 2 et 5 keV pour chaque fluence. Les valeurs obtenues pour chaque fluence sont tracées sur le graphe $S(W)$ ci-dessous.

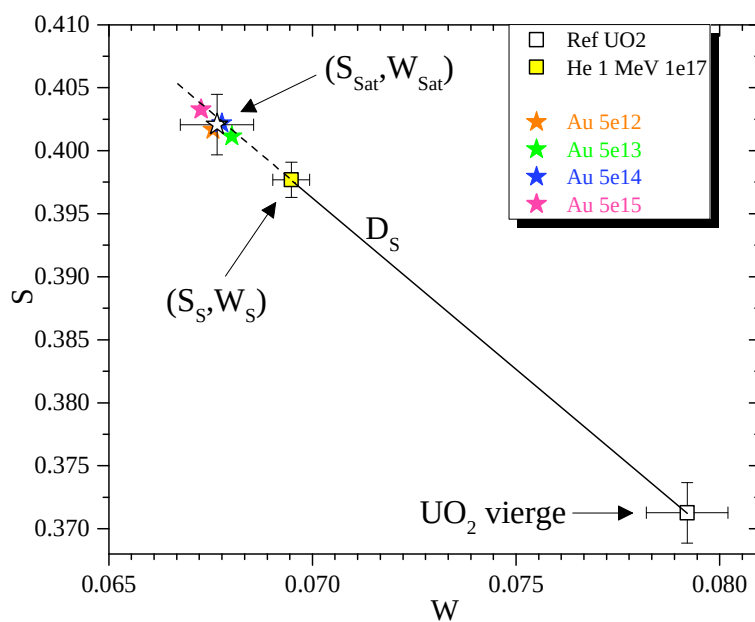


Figure 67 – Caractéristiques d'annihilation S en fonction de W déterminées entre 2 et 5 keV dans les échantillons d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV pour des fluences comprises entre $5 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2}

D'après la Figure 67, il apparaît que les points $S(W)$, déterminés pour chaque fluence, sont très proches les uns des autres. Ils se situent sur la même droite, dans le prolongement du segment de droite D_S . Le faible écart entre ces quatre points ne peut pas être discuté puisque les barres d'erreur associées à ces derniers peuvent être considérées comme celles définies sur la référence au Chapitre II (qui sont également celles de l' UO_2 vierge). Nous pouvons donc déterminer la moyenne de ces valeurs, qui correspond à l'état de saturation du piégeage des positons dans ces défauts :

$$\begin{aligned} S_{\text{Sat}} &= 0.4021 \pm 0.0024 \\ W_{\text{Sat}} &= 0.0677 \pm 0.0009 \end{aligned}$$

Le point $S_{\text{Sat}}(W_{\text{Sat}})$ correspondant est tracé sur la Figure 67 sous forme d'une étoile noire vide. Les barres d'erreur déterminées sur ce point sont issues de la dispersion des valeurs de S et de W entre 2 et 5 keV sur les mesures des quatre échantillons. Nous pouvons alors remarquer d'une part que ce point se situe au-delà du point associé à la saturation d'annihilation des positons ($S_S = 0,3977 \pm 0,0014$ et $W_S = 0,06948 \pm 0,0005$), et d'autre part qu'il se situe sur le prolongement de la droite D_S à 0,6% au-dessus en S et 2,6% en dessous en W .

III.2.3.ii. Discussion sur la nature des défauts détectés après irradiation aux ions Au de 4 MeV

Nous avons observé que les caractéristiques d'annihilation saturaient à des valeurs S et W respectivement supérieures et inférieures à S_S et W_S , dans les 100 premiers nanomètres sous la surface des échantillons irradiés avec des ions Au aux fluences comprises entre $5 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻², c'est-à-dire pour un taux d'endommagement compris entre $2,8 \cdot 10^{-2}$ et 28 dpa. Dans cette partie, nous allons nous référer à la littérature pour discuter de la nature des défauts détectés dans les échantillons implantés avec des ions Au de 4 MeV.

Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre II, les calculs de structure électronique réalisés par Wiktor *et al.* dans l' UO_2 [52] montrent que les valeurs de S et de W sont proches pour les défauts associés à la lacune d'uranium tels que V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$ dans les 3 configurations ((001), (011) et (111)), et $2V_U 4V_O$. D'après les mesures par temps de vie des positons, il est possible que la tétralacune $2V_U 2V_O$ fasse également partie de cette liste. Selon ces considérations, et compte tenu du fait que le point $S_{\text{Sat}}(W_{\text{Sat}})$ est dans le prolongement de la droite D_S , nous pouvons conclure que les défauts détectés après implantation avec des ions Au de 4 MeV peuvent être un mélange de tous ces défauts associés à la lacune uranium, et que le défaut majoritaire diffère de celui présent dans les échantillons implantés avec des ions hélium de 1 MeV ou iode de 8 MeV. D'après les simulations de recouvrements de cascades de déplacements en dynamique moléculaire [31], [57], la densité du cluster diminue quand sa taille augmente. La proportion de $2V_U 4V_O$ (hexalacune ou bi-Schottky) par rapport aux autres défauts cités plus haut, tous confondus, est de 7%. Nous pouvons donc considérer que cette espèce reste minoritaire.

Comparons les distributions en énergie des PKA générés dans les trois conditions d'irradiation, c'est-à-dire avec des ions Au de 4 MeV, He de 1 MeV et I de 8 MeV, calculées avec le logiciel SRIM et reportées sur la Figure 68.

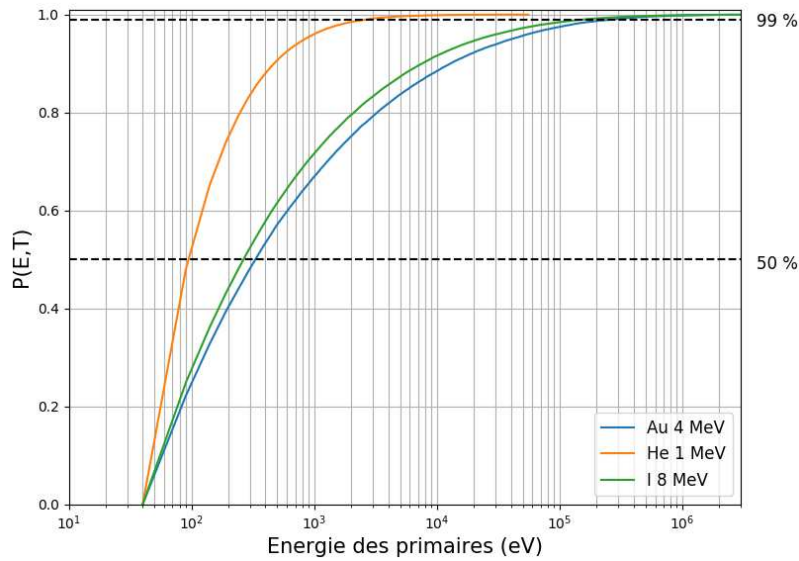
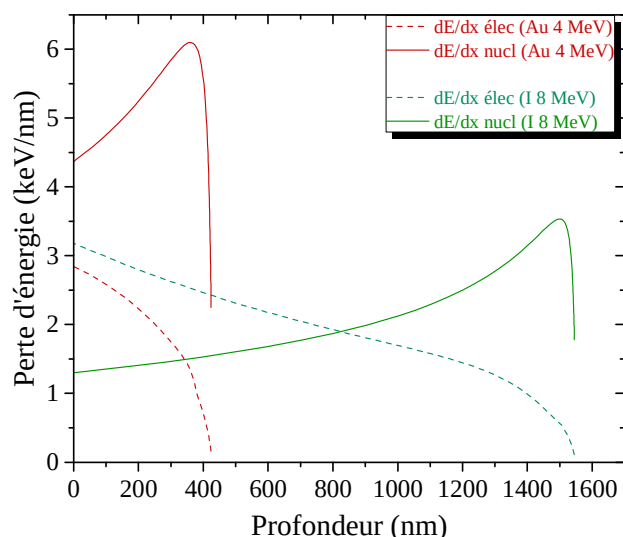


Figure 68 – Spectre $P(E,T)$ des PKA du réseau uranium en fonction de l'énergie des PKA calculés pour des implantations Au de 4 MeV, He de 1 MeV et I de 8 MeV, à l'aide du logiciel SRIM

Dans le Chapitre Bibliographique, nous avons détaillé que pour générer une cascade, l'énergie des primaires doit être 5 fois supérieure à l'énergie de déplacement (40 eV pour l'uranium), soit 200 eV. Ainsi, 41% des ions Au de 4 MeV et 44 % des ions I de 8 MeV ont une énergie qui ne permet que de déplacer 1 atome dans le sous réseau uranium et créent uniquement des paires de Frenkel, contre 75% pour les ions He de 1 MeV. Cela signifie que 59% des ions Au, 56% des ions I et seulement 25% dans le cas de l'hélium contribueront à la formation de cascades de collisions. Ces distributions laissent penser que la nature des défauts générés dans les cascades de collisions induites par les ions lourds est plus complexe que celle des défauts induits par l'hélium. Entre les irradiations or et iode, la taille des cascades semble très proche, ce qui suggère que la nature des défauts et leur proportion devraient être similaire. Nous ne pouvons donc pas expliquer la différence observée sur les mesures par SAP, uniquement en comparant la distribution des PKA.

Pour les échantillons implantés en iode à 8 MeV, le point de saturation est atteint pour une fluence de $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻², générant dans les 100 premiers nanomètres un taux d'endommagement de 7,1 dpa. Dans le cas de l'or, dans lequel les valeurs de S et W sont respectivement supérieures et inférieures à S_S et W_S , le taux d'endommagement est compris entre 2,8 dpa et 28 dpa. Le taux d'endommagement ne peut donc pas être considéré pour expliquer les différences observées par SAP.

Il faut alors souligner que les régimes de perte d'énergie des ions ne sont pas équivalents pour ces deux conditions d'implantation. D'après la Figure 69, pour les implantations Au à 4 MeV, les pertes électroniques sont faibles par rapport aux pertes nucléaires, et ce sur toute la profondeur endommagée par le passage des ions. Pour les implantations en iode à 8 MeV, les pertes d'énergie électronique sont plus importantes que les pertes d'énergie nucléaire jusqu'à 800 nm, puis le rapport s'inverse. Le tableau de la Figure 69 présente les valeurs des pertes électroniques et nucléaires, ainsi que le rapport des deux, à 100 nm sous la surface d'implantation.



	à 100 nm	Au 4 MeV	I 8 MeV
(dE/dx_{nucl}) keV/nm		4,7	1,3
$(dE/dx_{\text{élec}})$ keV/nm		2,6	3,0
$(dE/dx_{\text{nucl}})/(dE/dx_{\text{élec}})$		1,8	0,4

Figure 69 – (a) Profils des pertes d'énergie électronique et nucléaire et (b) rapport des pertes d'énergie nucléaire sur les pertes d'énergie électronique avec la profondeur sous la surface implantée, obtenus par calcul avec le logiciel SRIM pour des ions Au de 4 MeV et I de 8 MeV

L'effet de synergie des pertes électroniques et nucléaires pourrait alors expliquer la différence observée sur les mesures par SAP des échantillons implantés aux ions Au de 4 MeV et I de 8 MeV. Sur les 100 premiers nanomètres, les pertes d'énergie électronique sont minoritaires par rapport aux pertes nucléaires dans le cas de l'or, contrairement au cas de l'iode. De plus, les pertes d'énergie nucléaire sont plus faibles dans le cas de l'iode (1,3 keV/nm contre 4,7 pour l'or). Soit la différence des caractéristiques d'annihilation des positons entre ces deux conditions d'implantation s'explique par la différence des pertes d'énergie nucléaire seulement, soit les pertes d'énergie électronique ont un rôle significatif sur la nature des défauts.

Peu d'études dans la littérature rapportent l'effet des pertes électroniques ou nucléaires sur la nature des défauts, notamment dans l' UO_2 . L'étude d'Onofri [27] sur les défauts étendus tels que les dislocations dans l' UO_2 montre une diminution de la densité de dislocations lorsque les pertes d'énergie électronique sont prépondérantes par rapport aux pertes nucléaires. Cette étude met en évidence le recuit des dislocations par les pertes d'énergie par interaction électronique. Les effets de synergie ont été plus étudiés dans d'autres matériaux (Si, SiC, Zr, AlN,...), par des méthodes à effets séparés ou bien par irradiations simultanées avec un double faisceau d'ions. Il a été montré dans plusieurs études que les pertes d'énergie électronique permettent le recuit des défauts balistiques induits par une pré-irradiation aux ions : certaines études montrent que ce recuit est valable à partir d'un certain seuil de pertes d'énergie électronique [149], et d'autres montrent que ce recuit est plus important dans le cas d'irradiations simultanées [150], [151]. A l'inverse, des auteurs ont mis en évidence une augmentation de l'endommagement liée aux pertes d'énergie électronique [152]–[155].

Nous avons également vu dans le Chapitre Bibliographique que les conditions d'irradiation utilisées conduisaient à la génération de cascades de collisions. Les calculs de dynamique moléculaire [31]–[34], [57], [59], [89] montrent que 75 à 85 % des défauts résiduels forment des clusters de lacunes, dont la taille peut atteindre le nanomètre. A faible température, il a été montré que le nombre de clusters augmente avec le nombre de cascades accumulées par l'implantation, et que leur taille augmente avec l'énergie incidente des ions (énergie du PKA). Ces résultats confortent la présence de clusters plus complexes pour les irradiations aux ions Au de 4 MeV par rapport à celles réalisées avec des ions He de 1 MeV notamment, puisque la fraction des ions générant des cascades est trois fois supérieure.

Expérimentalement, les cavités nanométriques induites par des irradiations aux ions Au de 4 MeV ont été observées par MET [60], [63], [64]. Plusieurs études démontrent que le mécanisme de nucléation des cavités est de type hétérogène sur les germes de défauts balistiques [60], [63]–[66]. Ces études s'accordent sur l'évolution de la densité de cavités avec l'augmentation de la fluence d'irradiation, pour différentes conditions d'irradiation et à différentes températures. Les cavités sont visibles pour un faible taux de dommages, de l'ordre de 0,03 dpa. Leur densité est alors de 10^{23} m^{-3} , puis augmente avec l'endommagement jusqu'à atteindre une valeur de saturation de l'ordre de $2 \text{ à } 4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ à partir de 0,2 dpa. Le diamètre des cavités reste globalement constant à une valeur de l'ordre du nanomètre.

Les caractéristiques d'annihilation des positons de tels « gros » clusters (cavités) ne sont pas connues, mais nous pouvons nous référer aux résultats de la littérature pour discuter de la possibilité de les détecter. Belhabib [51] a observé des caractéristiques d'annihilation bien différentes de celles mesurées dans les échantillons implantés aux ions Au de 4 MeV. Son étude a été réalisée à partir d'échantillons d' UO_2 implantés avec du krypton de 4 MeV à la fluence de $10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$, et recuits à 1400°C pendant 4 heures sous $\text{Ar-5\%H}_2$. Les caractéristiques d'annihilation des positons $S(W)$ s'alignent sur un segment de droite D_{cav} dont la pente ($|R| = 4,66$) est bien supérieure à celle de la droite D_S ($|R_S| = 2,71$). Il a attribué ces caractéristiques à la détection de gros clusters de lacunes (cavités) observés par MET dans des disques d' UO_2 massifs, implantés en krypton à 4 MeV avec une fluence de $3 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$, de diamètres compris entre 1 et 10 nm et contenant une faible pression de krypton [60].

Les caractéristiques d'annihilation dans les échantillons implantés aux ions Au de 4 MeV ne montrent pas d'écart à la droite D_S . Cela suggère que si de tels défauts sont présents dans ces échantillons, leur concentration par rapport à celle des petits clusters de lacunes est faible. En effet, si l'on considère que le coefficient de piégeage des positons dans les cavités est égal à 100 fois le coefficient de piégeage de la monolacune, comme cela a été observé dans les métaux [134], la présence de ces gros clusters devrait être visible pour un rapport de concentrations d'environ $7 \cdot 10^{-4}$ (si l'on considère que tous les positons sont piégés dans les petits clusters V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$, $2V_U 2V_O$ et les cavités). Le fait que ces cavités ne soient pas détectées par les positons indique que la concentration des petits clusters est supérieure³ à 10^{26} m^{-3} pour la fluence d'ions Au de 4 MeV à $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

III.2.4. Conclusion sur les défauts sondés par les positons dans les échantillons tels qu'implantés aux ions Au de 4 MeV

Cette étude nous a permis d'identifier les défauts induits par l'irradiation aux ions lourds. Nous avons vu que la nature de ces défauts dépendait soit des pertes d'énergie nucléaire seulement, soit de l'effet de synergie entre les pertes d'énergie électronique et nucléaire. En comparant nos résultats avec les précédentes études de la littérature, nous avons conclu que l'irradiation aux ions Au de 4 MeV génère **des défauts associés à au moins une lacune d'uranium** : des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des

³ Ce nombre est estimé à partir de la valeur de la densité des cavités observées après irradiation aux ions Au de 4 MeV à $5 \cdot 10^{12} \text{ ions.cm}^{-2}$, soit de l'ordre de 10^{23} m^{-3} [60], [63], [64], et du rapport de concentrations entre les petits clusters et les cavités, approximé à $7 \cdot 10^{-4}$. La concentration indiquée ici n'est qu'une estimation. Les valeurs de S et W caractéristiques de l'annihilation dans les cavités ne sont pas connues, et nous avons utilisé le point extrême ($S_{\max}$, $W_{\min}$) obtenu pour l'échantillon UO_2 implanté krypton de 3,5 MeV à une fluence $3 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ et recuit à 1400°C pendant 4 heures sous $\text{Ar-5\%H}_2$ dans le travail de Belhabib [2]. De plus, nous avons représenté la distribution des défauts liés à la lacune d'uranium, les petits clusters V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$, $(2V_U 2V_O)^{4-}$, par un seul défaut $V_U 2V_O$, dont le coefficient de piégeage a été fixé à $7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

défauts de Schottky $V_U 2V_O$, possiblement des tétralacunes, ainsi que **des cavités nanométriques** très probablement. La densité des nanocavités est bien définie dans la littérature, et ce en fonction de plusieurs paramètres. La densité des autres défauts ne peut pas être extraite des données existantes, mais les mesures de positons montrent que cette densité est plus élevée que celle des nanocavités. Pour connaître la proportion de chaque défaut, il serait nécessaire de réaliser des mesures par temps de vie des positons avec un faisceau pulsé, qui, couplées à des calculs de structure électronique, permettraient d'identifier les différents défauts présents et peut-être leur proportion.

A partir d'un taux d'endommagement de 0,028 dpa, nous avons observé que le piégeage des positons dans les défauts atteint une saturation, ce qui ne nous permet pas d'évaluer la variation de la densité de défauts en présence en fonction du taux de dommages. La saturation du piégeage des positons dans ces échantillons résulte soit de la densité de défauts qui n'augmente pas avec le taux d'endommagement à partir de 0,028 dpa, soit de la grande densité de pièges qui induit le piégeage de la majorité des positons dès le plus faible taux d'endommagement. Des éléments supplémentaires seront apportés à cette discussion par les expériences de recuit sur ces mêmes échantillons irradiés à différentes fluences.

III.3. CARACTERISATION PAR SAP DE L'EVOLUTION THERMIQUE SOUS AR-5% H_2 DES DEFAUTS LACUNAIRES INDUITS PAR LES IRRADIATIONS AUX IONS LOURDS

Nous avons vu que les irradiations aux ions Au de 4 MeV à des fluences comprises entre 5.10^{12} et 5.10^{15} ions.cm⁻², génèrent une distribution de défauts constitués d'un mélange de petits clusters de lacunes dont les caractéristiques d'annihilation sont proches : V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$, possiblement $2V_U 2V_O$, et très probablement des cavités nanométriques. De plus, la concentration de ces défauts est très élevée, et les caractéristiques d'annihilation des positons ne varient pas avec la fluence dès la faible fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻² (cf paragraphe III.2.4). Cette partie est dédiée à l'étude par SAP du comportement de ces défauts sous l'effet de la température et du temps de recuit. Cette étude permettra notamment de mettre en évidence les stades de recuit des défauts lacunaires.

III.3.1. Conditions de recuit des échantillons implantés

Afin de déterminer l'effet de la température ainsi que du temps de recuit sur la microstructure, des analyses par spectroscopie d'annihilation des positons ont été effectuées suite aux deux types de recuits suivants :

- **Recuits de 1 heure par paliers de température entre 600 et 1500°C sous Ar-5% H_2** : effectués dans un four alumine au CEMHTI d'Orléans, la rampe de montée est de 440°C/h, tandis que celle de descente est d'environ 200°C/h. Le recuit par paliers signifie qu'un échantillon recuit jusqu'à 1100°C a subi au préalable un recuit à 600°C pendant 1 heure, puis un recuit à 800°C pendant 1 heure ;
- **Recuits à 1300°C sous Ar-5% H_2 à différents temps** : Trois recuits ont été cumulés sur le même échantillon : un premier recuit de 2 heures, puis de 5 heures, puis de 8 heures, pour un total de 15 heures de recuit. Ces recuits ont été effectués au CEMHTI d'Orléans dans le four présenté précédemment.

Les conditions choisies pour recuire les échantillons implantés en or sont récapitulées dans le tableau suivant (« x » signifie « effectué »).

Température (°C)	Temps (heures)	Cond. Recuit	Au 4 MeV		
			5e12	5e13	5e15
-	-	-	x	x	x
600	1		x	x	x
800	1	Ar-5%H ₂	x	x	x
1100	1	CEMHTI	x	x	x
1300	1	(Orléans)	x	x	x
1500	1		x	x	x
1300	2	Ar-5%H ₂	-	-	x
	5	CEMHTI	-	-	x
	8	(Orléans)	-	x	x

Tableau 18 – Conditions de recuit des échantillons irradiés aux ions Au de 4 MeV à différentes fluences

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'effet de la température, puis dans un second temps à l'effet du temps de recuit à 1300°C sur l'évolution des défauts. Nous discuterons ensuite des stades de recuit et de leur origine, en se basant sur les données issues de la littérature.

III.3.2. Effet de la température

III.3.2.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$

Les échantillons utilisés pour cette étude sont irradiés avec des ions Au de 4 MeV à 5.10^{12} , 5.10^{13} et 5.10^{15} ions.cm⁻², et ont été recuits par paliers de 1 heure entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂. Après chaque recuit, une mesure par spectroscopie d'annihilation des positons a été effectuée. L'ensemble de ces mesures sont présentées sur la Figure 70 pour la faible fluence, sur la Figure 71 pour la moyenne fluence, et sur la Figure 72 pour la forte fluence.

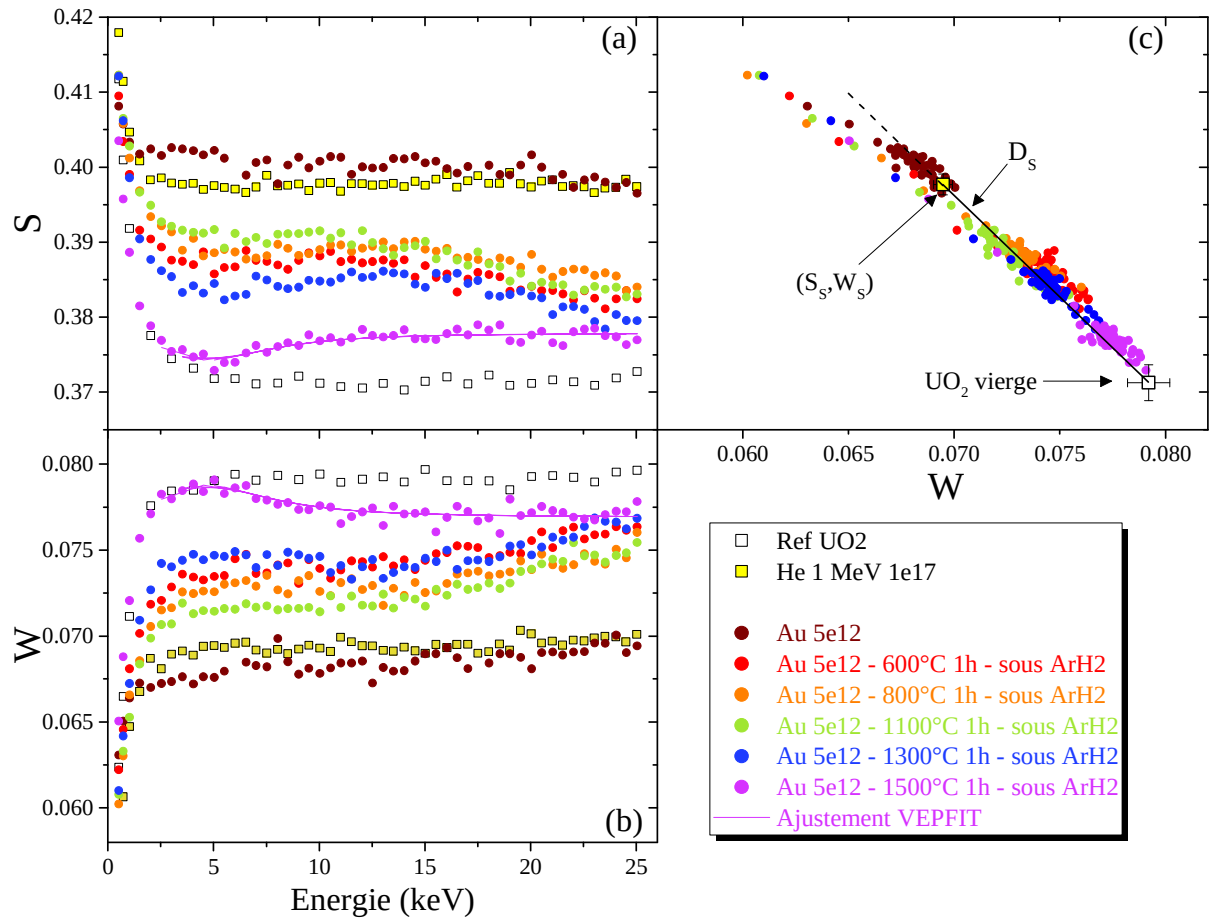


Figure 70 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d'UO₂ irradiés aux ions Au de 4 MeV à $5 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻², et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂, et ajustement VEPFIT (ligne) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

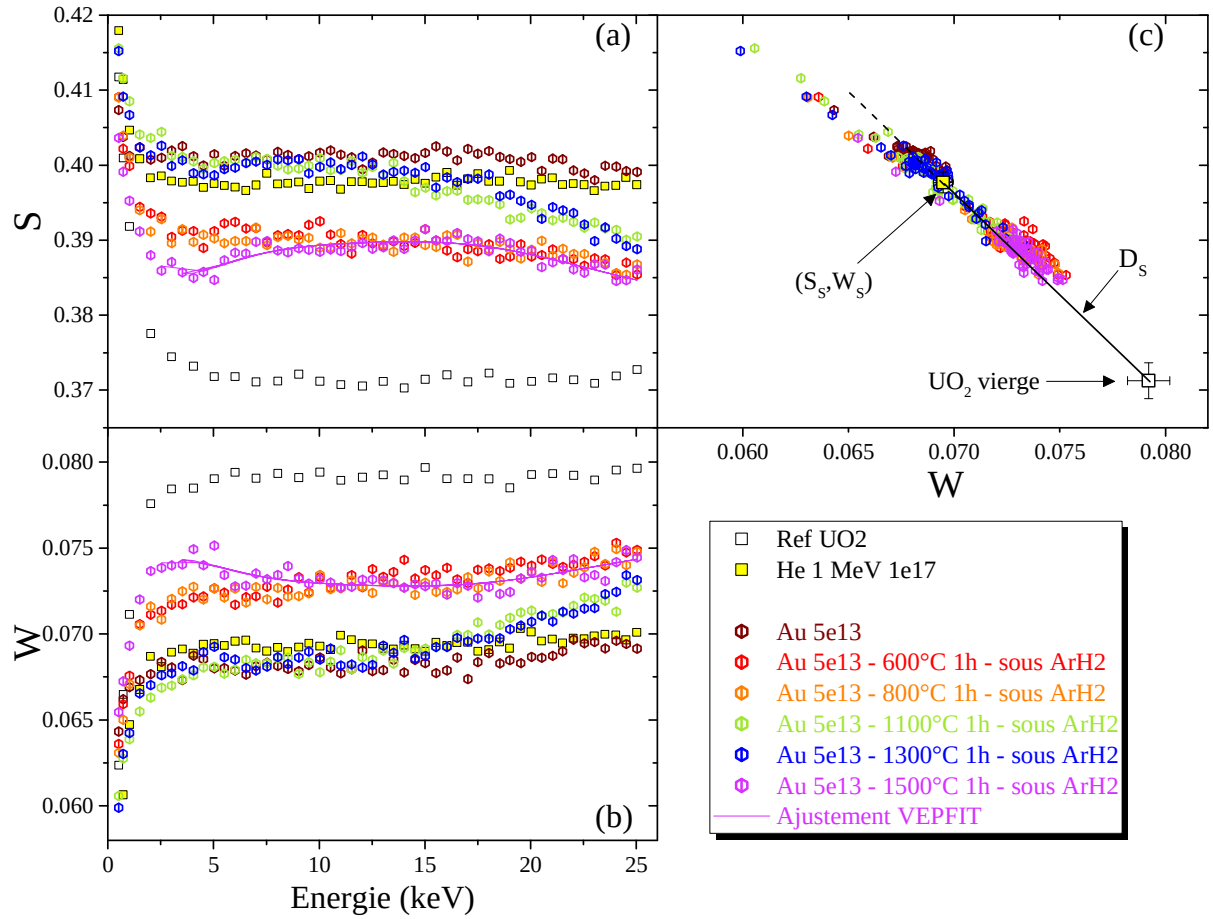


Figure 71 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions. cm^{-2} , et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous $\text{Ar-5\%H}_2$, et ajustement VEPFIT (ligne) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

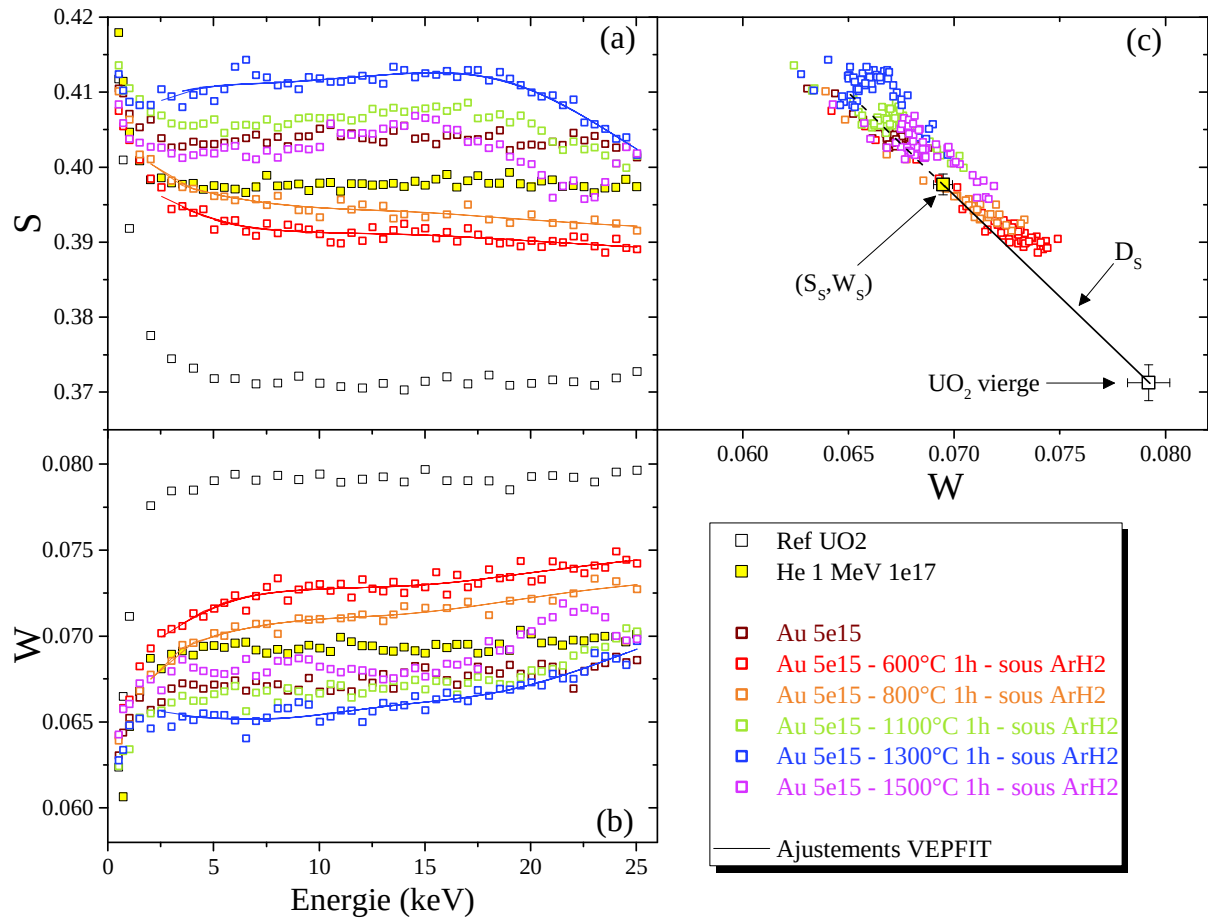


Figure 72 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{15} ions. cm^{-2} , et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5% H_2 , et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Une première observation de ces mesures permet de distinguer que l'évolution thermique des défauts dépend de la fluence. Plusieurs stades d'évolution des défauts peuvent être mis en évidence. Un premier stade est observé après le recuit à 600°C à chaque fluence, pour lequel les paramètres S et W respectivement diminuent et augmentent. Le recuit à 800°C ne semble pas modifier significativement les caractéristiques d'annihilation (sur toute la profondeur sondée par les positons). A 1100°C, l'augmentation de S et la diminution de W sont d'autant plus importantes que la fluence est élevée. A 1300°C, les valeurs de S et de W respectivement diminuent et augmentent pour la faible fluence, n'évoluent pas pour la moyenne fluence, et respectivement augmentent et diminuent pour la plus forte fluence. Enfin, après le recuit à 1500°C, la diminution de S et l'augmentation de W sont d'autant moins importantes que la fluence est élevée.

Afin de comparer ces mesures à celles obtenues sur les échantillons implantés en xénon (présentés dans le prochain chapitre), il est nécessaire de sélectionner les valeurs de S et de W dans une gamme d'énergie qui corresponde à une profondeur sondée de 100 nm (soit une énergie des positons allant jusqu'à 5 keV). Dans les échantillons tels qu'implantés, nous avons observé que les valeurs de S et de W formaient un plateau entre 2 et 5 keV. Nous nous étions permis de calculer la moyenne des valeurs de S et de W dans cette gamme d'énergie. Or, nous observons que, après recuit, les mesures n'exhibent pas un plateau entre 2 et 5 keV dans tous les cas. Cela concerne le recuit à 1500°C pour les échantillons irradiés à 5.10^{12} et 5.10^{13} ions. cm^{-2} . Pour l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions. cm^{-2} , les recuits à 600, 800

et 1300°C sont concernés. Pour chacun de ces cas, un ajustement VEPFIT est réalisé sur les mesures. Ces ajustements apparaissent en ligne continue sur les Figure 70, Figure 71 et Figure 72.

L'ensemble des données issues des ajustements VEPFIT sont présentées en Annexe 1. Ces ajustements sont réalisés à partir d'un modèle à deux ou trois couches. La première s'étend de la surface jusqu'à 80 à 100 nm environ selon les échantillons, tandis que la seconde s'étend jusqu'à 520 nm, voire 820 nm au maximum. Nous pourrions donc considérer que la première couche représente bien la microstructure dans les 100 premiers nanomètres.

III.3.2.ii. Evolution de S et de W avec la température dans les 100 premiers nanomètres

Hormis pour les mesures pour lesquelles un ajustement VEPFIT a été réalisé, les valeurs de S et de W entre 2 et 5 keV sont déterminées comme étant les valeurs moyennes du plateau dans cette gamme d'énergie. Les valeurs de S et de W à chaque température sont représentées sur les graphiques $S(T)$ et $S(W)$ sur la Figure 73 pour les échantillons irradiés à 5.10^{12} ions.cm⁻², sur la Figure 74 pour les échantillons irradiés à 5.10^{13} ions.cm⁻², et sur la Figure 75 pour les échantillons irradiés à 5.10^{15} ions.cm⁻².

Sur ces figures est aussi reporté le point de saturation du piégeage des positons $S_s(W_s)$, ainsi que le point de saturation observé dans les échantillons tels qu'implantés $S_{Sat}(W_{Sat})$. Notons que la ligne jaune sur les graphiques $S(T)$ des figures suivantes est placée à titre indicatif comme repère, et qu'il ne s'agit pas d'une représentation réelle de l'évolution thermique de défauts.

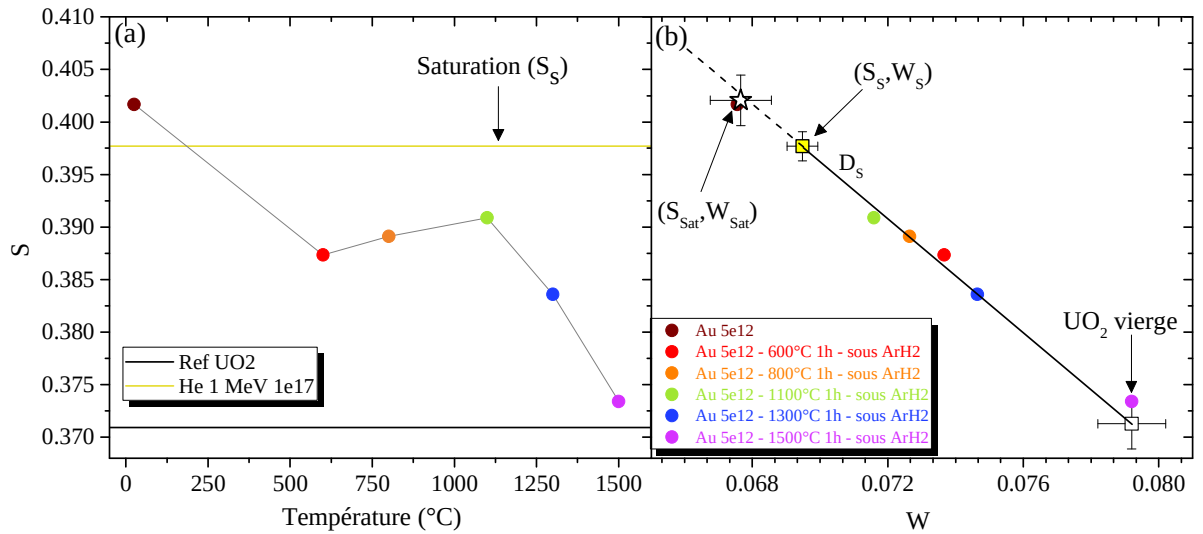


Figure 73 – Caractéristiques d'annihilation déterminées entre 2 et 5 keV ou issues de l'ajustement VEPFIT dans les disques d'UO₂ irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{12} ions.cm⁻², et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂ : (a) S en fonction de la température et (b) S en fonction de W

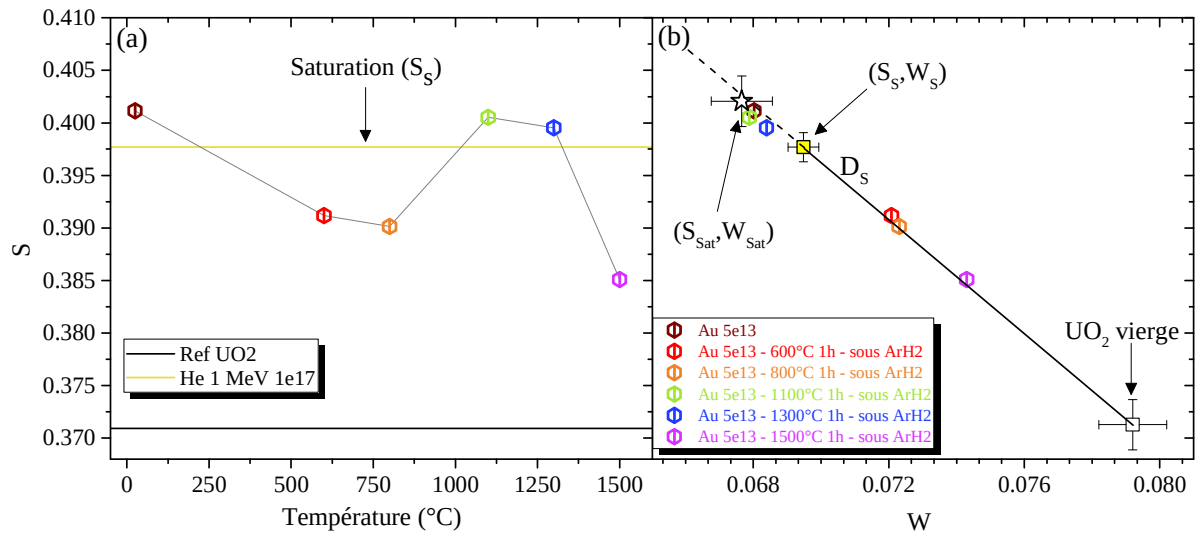


Figure 74 – Caractéristiques d'annihilation déterminées entre 2 et 5 keV ou issues de l'ajustement VEPFIT dans les disques d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions. cm^{-2} et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous $Ar-5\%H_2$: (a) S en fonction de la température et (b) S en fonction de W

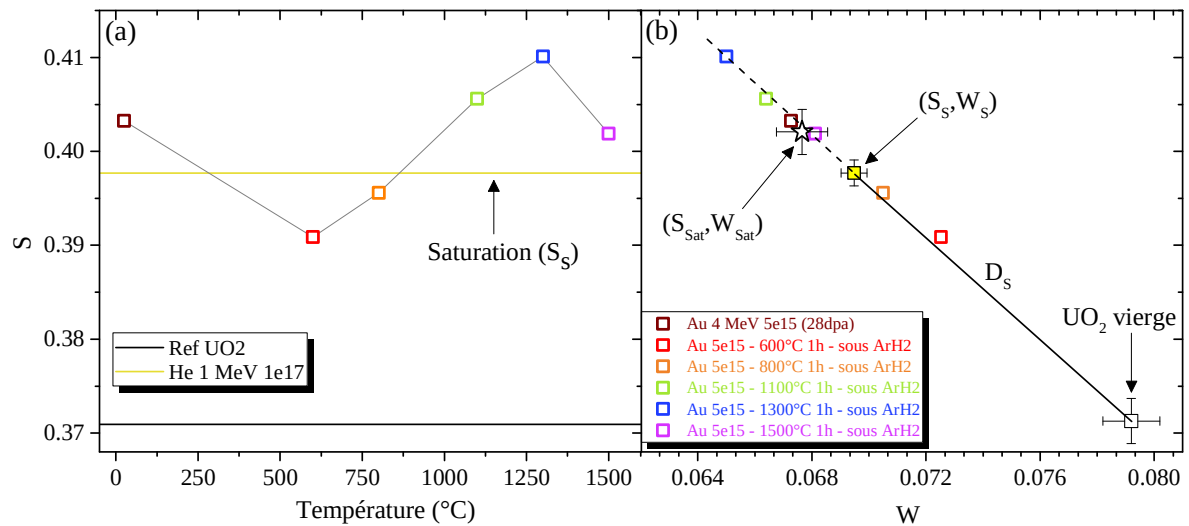


Figure 75 – Caractéristiques d'annihilation déterminées entre 2 et 5 keV ou issues de l'ajustement VEPFIT dans les disques d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{15} ions. cm^{-2} et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous $Ar-5\%H_2$: (a) S en fonction de la température et (b) S en fonction de W

Pour toutes les fluences, les évolutions de S et de W en fonction de la température montrent trois stades de recuit. Pour chacun des stades, les points $S(W)$ restent proches de la droite D_s ou dans son prolongement, et dans certains cas dépassent le point $S_{Sat}(W_{Sat})$.

- 1) Après un recuit à 600°C, la valeur de S décroît et celle de W augmente, les points $S(W)$ se rapprochant des caractéristiques d'annihilation de la référence UO_2 .
- 2) Quand la température de recuit devient supérieure à 600°C et jusqu'à 1100 ou 1300°C, le paramètre S augmente et le paramètre W décroît : les points $S(W)$ restent sur la droite D_s , mais s'écartent des caractéristiques d'annihilation de la référence UO_2 . Cela peut s'interpréter par l'augmentation du nombre de défauts détectés ou bien par un changement de leur nature, notamment par la formation de plus gros clusters.

- 3) Au-delà de 1100 ou 1300°C, une nouvelle diminution de S et une augmentation de W sont observées, les points $S(W)$ se rapprochant de nouveau des caractéristiques d'annihilation du de la référence UO_2 .

Les amplitudes de variation dépendent de la fluence. Etant donné le manque de précision de la technique en ce qui concerne la discrimination des différents défauts, il n'est pas toujours possible de distinguer une modification de la taille des clusters d'une évolution de leur densité. Dans un cas, les valeurs de S et de W atteintes permettent de trancher. Pour la plus faible fluence (5.10^{12} ions.cm⁻²), les positons ne détectent plus de défauts lacunaires après le recuit à 1500°C pendant une heure, ce qui signifie que la concentration globale des défauts diminue.

Dans les échantillons tel qu'irradiés, nous avons observé un état de saturation (S_{Sat} , W_{Sat}) atteint dès la fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻². Nous en avons déduit que, soit la densité de défauts n'augmentait pas avec la fluence d'irradiation, soit le piégeage des positons avait atteint une saturation et ne pouvaient pas détecter une différence en densité de tous les types de défauts présents. Dans le premier cas, si la densité de défauts était identique pour toutes les fluences d'irradiation, nous devrions observer les mêmes comportements avec la température quelle que soit la fluence d'irradiation. Or, nous observons des caractéristiques d'annihilation différentes avec la température selon la fluence (Figure 73, Figure 74 et Figure 75). Cela confirme notre seconde hypothèse : la saturation observée dans les échantillons tels qu'implantés est due à la grande densité de défauts qui piègent tous les positons dès la plus faible fluence. Les différents comportements observés sur les Figure 73, Figure 74, et Figure 75 sont donc dus aux différentes concentrations initiales de défauts induits par l'implantation, et plus probablement aux différentes proportions des différents types de défauts présents.

III.3.3. Effet du temps de recuit

Les analyses précédentes ont été effectuées après une heure de recuit à chaque température. Ce paragraphe présente les résultats d'analyses effectuées sur des échantillons recuits à 1300°C pendant une durée allant de 1 à 15 heures. Cette étude est réalisée dans le but de caractériser l'évolution des défauts avec le temps de recuit et d'obtenir des informations sur l'évolution qui peut avoir lieu pendant les mesures de désorption qui sont effectuées à 1300°C pendant 8 heures en moyenne.

Pour cette étude, des échantillons irradiés avec des ions Au de 4 MeV aux fluences de 5.10^{13} et 5.10^{15} ions.cm⁻² ont été recuits à 1300°C sous Ar-5%H₂ pendant différentes durées (voir Tableau 18). L'échantillon irradié à 5.10^{13} ions.cm⁻² n'a subi qu'un recuit pendant 8 heures, tandis que l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions.cm⁻² a été recuit 3 fois : la première fois pendant 2 heures, puis la deuxième pendant 5 heures, et enfin la troisième pendant 8 heures pour atteindre une durée totale de 15 heures. Une mesure par spectroscopie d'annihilation des positons a été effectuée après chaque recuit. Ces mesures sont directement comparées à celles obtenues sur les échantillons irradiés à fluence équivalente et recuits à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂, présentés au paragraphe III.3.2. Il faut cependant rappeler que ces précédentes mesures ont été obtenues après des recuits cumulés de 1 heure à différentes températures (600, 800 et 1100°C).

III.3.3.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$

Les résultats sont reportés sur la Figure 76 pour l'échantillon implanté à 5.10^{13} ions.cm⁻², et sur la Figure 77 pour l'échantillon implanté à 5.10^{15} ions.cm⁻².

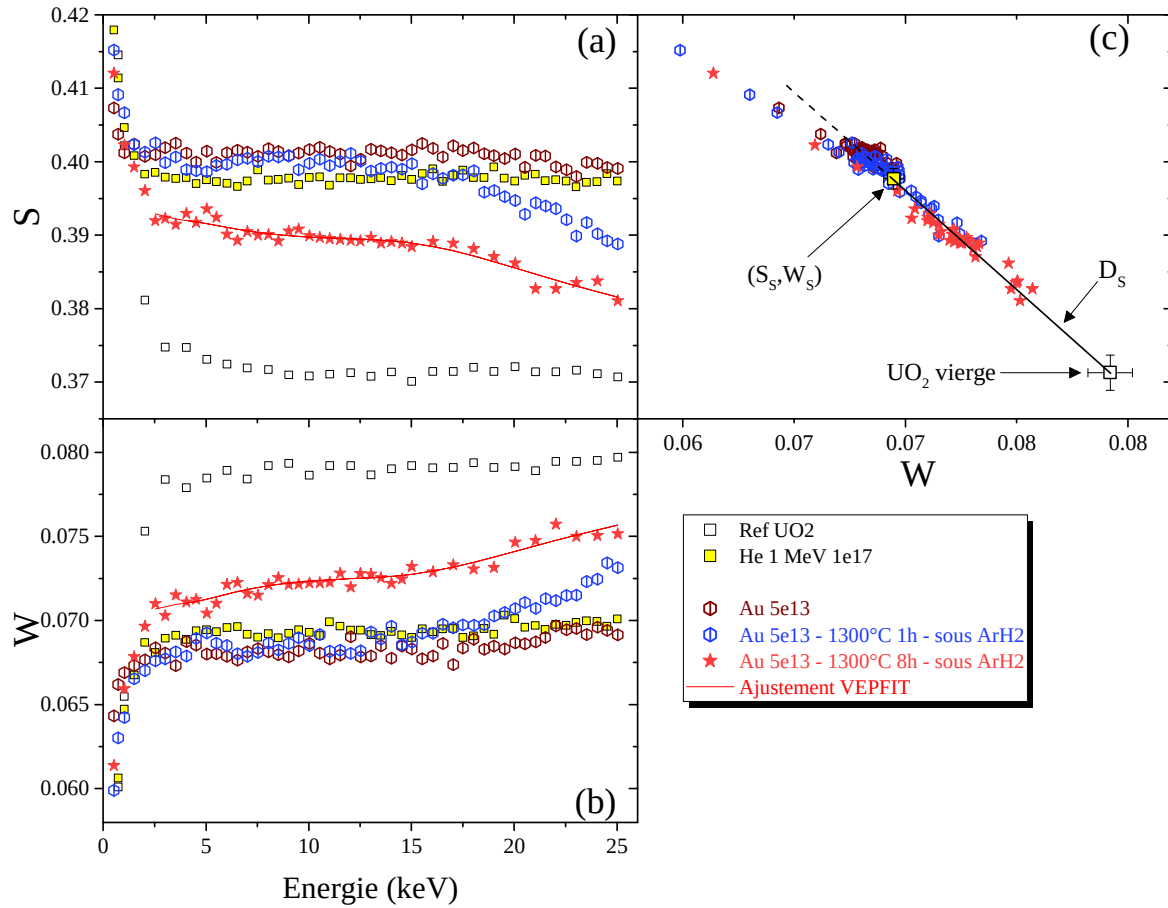


Figure 76 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions. cm^{-2} et recuits à 1300°C pendant 1h et 8h sous $\text{Ar-5\%H}_2$, et ajustement VEPFIT (ligne) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

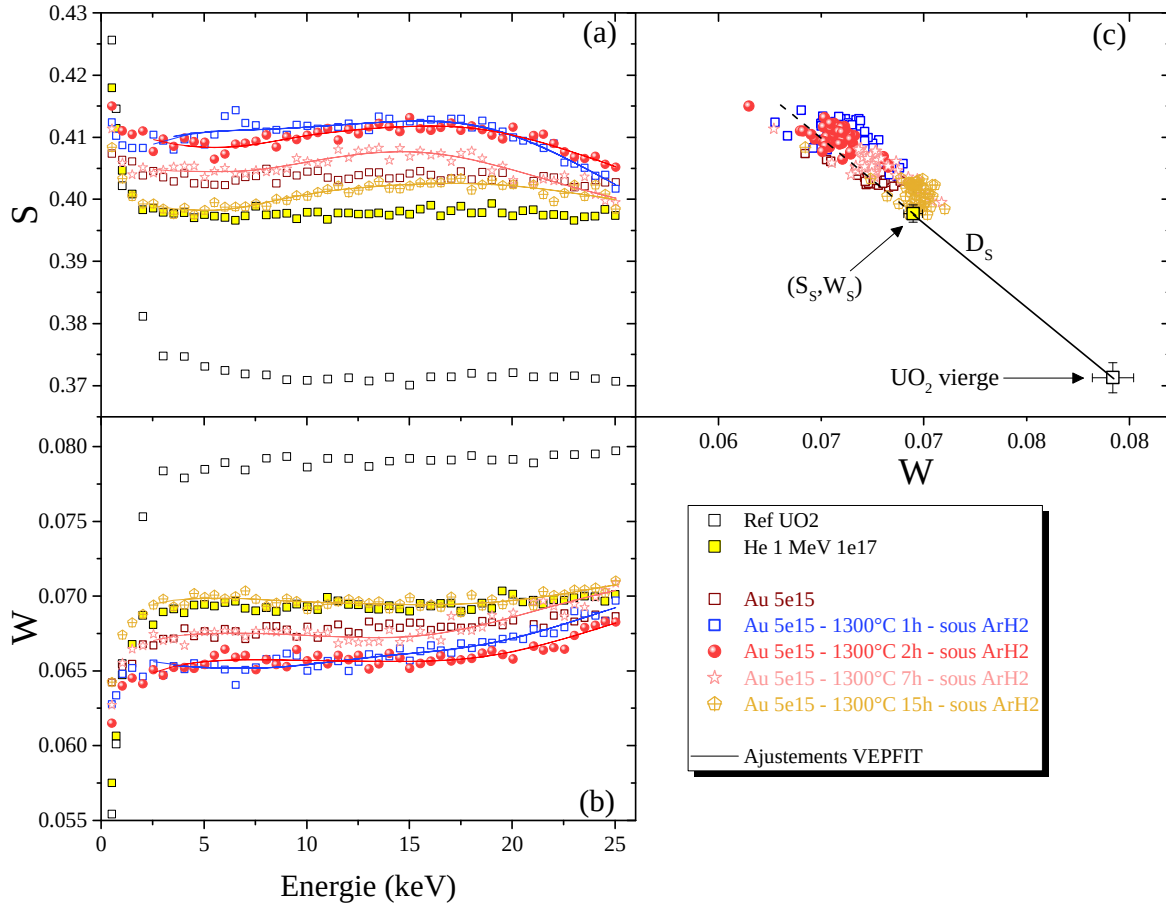


Figure 77 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d'UO₂ irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1h, 2h, 7h et 15h sous Ar-5%H₂, et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Pour l'échantillon irradié à 5.10^{13} ions.cm⁻² (Figure 76), nous observons une nette diminution du paramètre S et une nette augmentation du paramètre W entre le recuit de 1 heure et celui de 8 heures, et ce sur toute la zone sondée par les positons. Pour l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions.cm⁻² (Figure 77), une légère diminution de S et une faible augmentation de W sont observées au-delà de 2 heures de recuit. Cette première observation suggère que les défauts continuent d'évoluer après une heure de recuit à 1300°C. Sur l'échantillon fortement implanté, nous pouvons aussi remarquer que les points $S(W)$ obtenus pour des positons de fortes énergies sont au-dessus de la droite D_S .

La mesure de l'échantillon irradié à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 8 heures n'exhibe pas de plateau entre 2 et 5 keV. Cela est également valable pour l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant différentes durées. Un ajustement VEPFIT est donc réalisé sur ces mesures. L'ensemble des données issues de ces ajustements sont présentées en Annexe 1. Ces ajustements sont réalisés à partir d'un modèle à trois couches. La première s'étend de la surface jusqu'à 70 à 170 nm selon les échantillons. La seconde s'étend jusqu'à 600 à 880 nm. De façon analogue aux précédents ajustements effectués sur les mesures des échantillons recuits pendant 1 heure, nous pourrions considérer que les caractéristiques d'annihilation des positons dans la première couche représentent bien la microstructure dans les 100 premiers nanomètres sous la surface.

III.3.3.ii. Evolution de S et de W avec le temps de recuit à 1300°C dans les 100 premiers nanomètres

Dans le cas où l'ajustement VEPFIT n'est pas nécessaire (cas de l'échantillon implanté à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit pendant 1 heure à 1300°C), les valeurs de S et de W dans les 100 premiers nanomètres sous la surface sont déterminées par le calcul de la moyenne des valeurs de S et de W entre 2 et 5 keV. Dans les autres cas, les valeurs de S et de W dans les 100 premiers nanomètres sont issues de l'ajustement VEPFIT. L'évolution de ces paramètres avec le temps de recuit sous forme de $S(\text{temps})$ et $S(W)$ est présentée sur la Figure 78 pour l'échantillon irradié à 5.10^{13} ions.cm⁻², et sur la Figure 79 pour l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions.cm⁻².

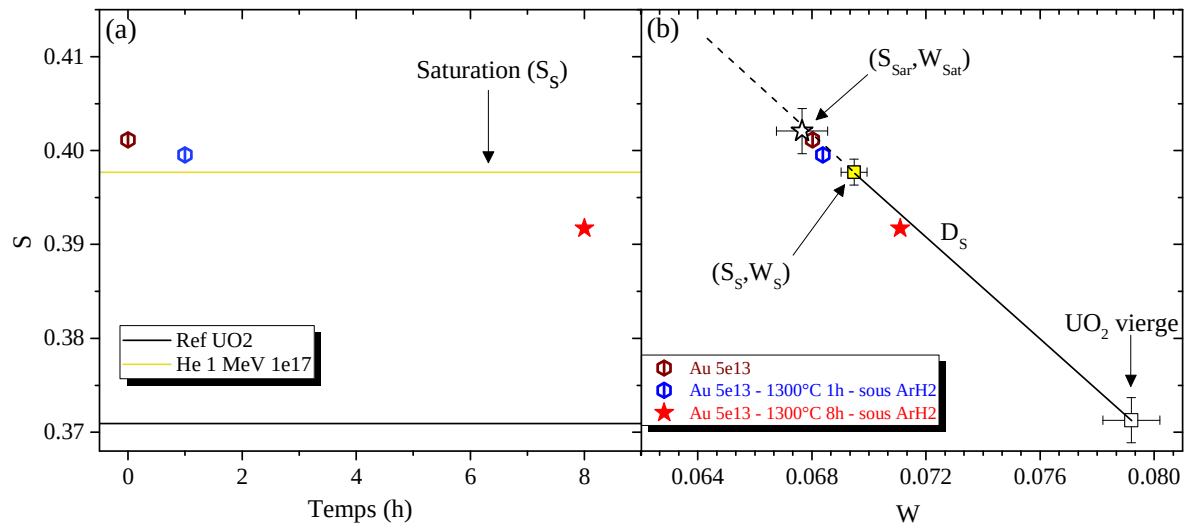


Figure 78 – Caractéristiques d'annihilation déterminées entre 2 et 5 keV ou issues de l'ajustement VEPFIT dans les disques d'UO₂ irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions.cm⁻², et recuits à 1300°C pendant 1 à 8 heures sous Ar-5%H₂ : (a) S en fonction du temps de recuit et (b) S en fonction de W

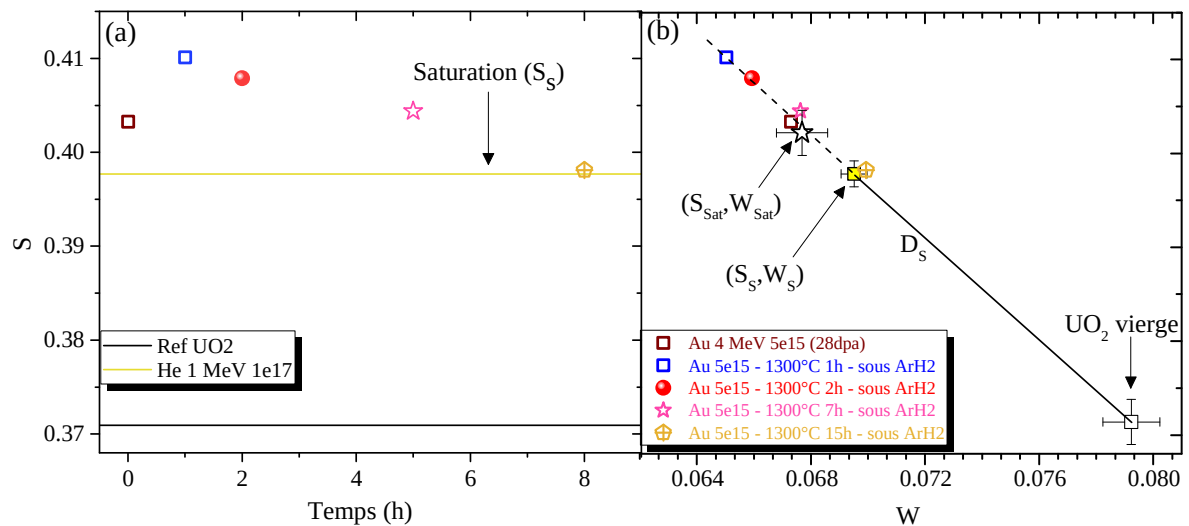


Figure 79 – Caractéristiques d'annihilation déterminées entre 2 et 5 keV ou issues de l'ajustement VEPFIT dans les disques d'UO₂ irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 à 15 heures sous Ar-5%H₂ : (a) S en fonction du temps de recuit et (b) S en fonction de W

Pour l'échantillon irradié à 5.10^{13} ions.cm⁻², S diminue et W augmente avec le temps de recuit (entre 1 et 8 heures) à 1300°C, mais le point $S(W)$ reste proche de la droite D_S . Pour la plus forte fluence, la diminution de S et l'augmentation de W apparaissent après 2 heures de recuit à 1300°C, comme le

montre la Figure 79. Les mesures de l'échantillon recuit pendant 7 heures, puis 15 heures, montrent que cette tendance persiste quand le temps de recuit augmente. De plus, nous observons que les points $S(W)$ s'éloignent légèrement de la droite D_S à partir de 7 heures de recuit (comme nous l'avons vu sur la Figure 77 pour les mesures avec des positons de plus fortes énergies) suggérant que les positons détectent un nouveau type de défaut.

III.3.4. Discussion sur les stades de recuit induits par l'irradiation aux ions Au 4 MeV

Cette partie propose de déterminer les processus responsables des évolutions de la distribution des défauts que l'on observe par SAP sous recuit. Cette discussion est focalisée sur les évolutions observées dans les 100 premiers nanomètres sous la surface des échantillons irradiés Au à 4 MeV, pour lesquels très peu d'ions Au se sont implantés ($1,8 \cdot 10^{-5}$ à $1,8 \cdot 10^{-2}$ %at. Au/at. UO_2 pour les fluences comprises entre $5 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻²).

Quelle que soit la fluence d'irradiation, les mesures par SAP ont montré que différents défauts lacunaires sont présents après irradiation. Leur distribution est constituée d'un mélange de petits clusters de lacunes, ainsi que de nano-cavités probablement. La concentration des petits clusters est très élevée, si bien que tous les positons s'annihilent à l'état piégé dans ces défauts dès la faible fluence de $5 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻² (cf paragraphe III.2.4). Les valeurs de S et de W obtenues dans les 100 premiers nanomètres sous la surface sont très proches pour les fluences étudiées comprises entre $5 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻². Après recuit sous Ar-5%H₂, les caractéristiques d'annihilation évoluent avec la température et trois stades de recuit peuvent être distingués.

- Stade 1 : Entre 20 et 600°C

Au cours de ce premier stade, les valeurs de S et de W ont tendance à respectivement diminuer et augmenter, les points $S(W)$ restant alignés sur la droite D_S . Cela suggère **une baisse de la concentration de défauts sondés entre 20 et 600°C et/ou une modification de la nature des défauts** que l'on ne peut pas écarter, puisque plusieurs défauts présentent des droites $S(W)$ caractéristiques de pentes très proches (voir discussion au paragraphe III.2.3.ii).

Nous avons vu dans le Chapitre I que les interstitiels d'uranium sont mobiles à très basse température [156]. L'évolution des paramètres d'annihilation des positons observée entre 20 et 600°C n'est donc pas due à la migration de ces défauts. En revanche, la mobilité des interstitiels et des lacunes d'oxygène devient non négligeable à partir de 150°C [27], [49], [156] et celle des lacunes d'uranium à partir de 600°C, voire 800°C selon les études [27], [49], [156]. Nous en déduisons alors que les caractéristiques d'annihilation des positons obtenues après un recuit à 600°C résultent majoritairement de la **migration des interstitiels d'oxygène I_O** , et il est possible qu'une **faible fraction de lacunes d'uranium migre** pendant le recuit. Le long de leur trajectoire de diffusion, les interstitiels d'oxygène pourraient interagir avec les défauts lacunaires induits par l'irradiation. L'interaction de ces interstitiels avec les clusters de type $nV_U mV_O$ peut conduire à des complexes contenant moins de lacunes. Par exemple, les défauts de Schottky de type $V_U 2V_O$ peuvent être transformés en bilacunes $V_U V_O$ ou en monolacunes d'uranium V_U . Des calculs par DFT d'énergies de liaison entre les clusters et les interstitiels pourraient aider à confirmer ce type de mécanisme.

- Stade 2 : Au-delà de 600°C, et jusqu'à 1100°C pour la faible et la moyenne fluence, et jusqu'à 1300°C pour la forte fluence

D'après les Figure 73, Figure 74 et Figure 75, les valeurs de S et de W respectivement augmentent et diminuent entre 600 et 1100°C pour la faible et la moyenne fluence, et entre 600 et 1300°C pour la forte fluence, et les points $S(W)$ restent sur la droite D_S . Cela signifie que la proportion des petits clusters détectés change. Deux hypothèses sont alors proposées pour expliquer ces évolutions avec la température :

- Les défauts peuvent s'agglomérer pour former des petits clusters. Par exemple, il est possible qu'une monolacune V_U s'ajoute à $V_U 2V_O$ pour former une tétralacune ;
- A l'inverse, les clusters peuvent se dissocier pour former des plus petits défauts, ce qui ferait augmenter la concentration globale de défauts s'ils ne peuvent pas s'éliminer sur des puits (joints de grains ou porosités) ; cela dépend de leur mobilité qui n'est pas connue pour chaque type de complexes $nV_U mV_O$.

Dans tous les cas, ces évolutions auraient pour effet de modifier les paramètres S et W , mais ne changeraient pas la pente sur laquelle se situent les points $S(W)$ (si la nature des défauts générés reste dans la liste des ceux dont les caractéristiques d'annihilation sont proches de la droite D_S). Les lacunes thermiques ne sont pas considérées pour expliquer ces changements, puisque ce stade apparaît à partir de 600°C, température à laquelle la densité de ces lacunes est négligeable devant la concentration de défauts induits par l'irradiation.

Les probabilités de dissociation et d'agglomération de clusters peuvent être appréhendées en se référant aux calculs d'énergies d'agglomération, comme ceux réalisés par Vathonne *et al.* [17]. L'auteur a montré que l'énergie d'agglomération dépend du niveau de Fermi et est négative pour une majorité de clusters, pour un même potentiel chimique de 1,2 eV (correspondant à la stœchiométrie). Les énergies d'agglomération s'échelonnent entre -0,2 eV pour la bilacune d'uranium et -2,8 eV pour la trilacune. A partir de 600°C, il peut être envisagé que la bilacune d'uranium se dissocie en deux monolacunes d'uranium, et que la tétralacune se dissocie en deux bilacunes $V_U V_O$, qui semblent les plus stables.

De plus, il faut considérer que sous l'effet de la température, certaines espèces lacunaires peuvent migrer. D'après les travaux de Turos *et al.* [100], Weber *et al.* [101], Onofri [27] et Labrim *et al.* [49], les lacunes U sont mobiles entre 500°C et 750°C selon les études. Il est alors possible que ces défauts simples rencontrent les défauts encore présents après un recuit à 600°C, pour former des défauts de plus gros volume libre.

Ces données, couplées à nos mesures par SAP, ne permettent pas de distinguer la dissociation de l'agglomération des défauts. Pour cela, il faudrait réaliser plus de calculs pour connaître le phénomène prépondérant. Cependant, cela reste très complexe du fait de la présence de différents types de défauts, plus ou moins gros et dont les proportions ne sont pas connues. Il serait aussi intéressant de connaître la température qui permettrait la migration de certaines espèces comme les petits clusters.

Nous avons également observé que l'augmentation de S et la diminution de W , dans cette gamme de températures, était plus importante dans le cas de la forte fluence. Nous pouvons raisonnablement considérer que plus la fluence est importante, plus la densité initiale de défauts est élevée. Avec l'augmentation de la concentration de défauts, les probabilités de former des gros défauts par

agglomération et d'augmenter la concentration de défauts par dissociation de clusters deviennent plus importantes.

A 1300°C, nous avons observé une diminution de S et une augmentation de W avec le temps de recuit (Figure 78 et Figure 79). Cette évolution peut résulter soit de l'effet d'agglomération, soit de la dissociation des clusters en défauts plus petits qui peuvent migrer et s'annihiler à la surface ou dans les joints de grains, faisant diminuer la densité globale. Pour la plus forte fluence, nous avons vu qu'à partir de 7 heures de recuit, les points $S(W)$ se détachent de la droite D_S et se positionnent légèrement au-dessus de cette droite. Dans un métal, ce comportement peut être attribué à la détection de défauts de plus gros volume. Les caractéristiques d'annihilation de gros clusters ne sont pas connues mais nous avons vu dans la partie III.2.3.ii que les caractéristiques des positons qui correspondent à la détection de cavités sont très éloignées de la droite D_S . Il est possible que dans nos conditions d'irradiation et de recuit, les positons commencent à être sensibles à la présence de ces gros défauts, soit parce qu'ils sont produits par agglomération, soit parce que la diminution de la concentration de petits clusters favorise la détection des autres défauts présents, telles que des cavités nanométriques.

- Stade 3 : Supérieures à 1300°C pour la faible et la moyenne fluence et 1500°C pour la forte fluence

A 1300°C pour les échantillons irradiés jusqu'à 5.10^{13} ions.cm⁻² et 1500°C pour l'échantillon irradié à 5.10^{15} ions.cm⁻², les caractéristiques d'annihilation des positons changent de nouveau. Les valeurs de S diminuent et celles de W augmentent, les points $S(W)$ restant sur la droite D_S . Cette évolution suggère une baisse de la concentration des défauts lacunaires soit dans leur ensemble, soit dans des proportions qui évoluent. Comme nous l'avons spécifié plus haut (dans le cas des recuits à 1300°C pendant différentes durées), cette évolution peut résulter soit de l'effet d'agglomération, soit de la dissociation des clusters en défauts plus petits qui peuvent migrer et s'annihiler à la surface ou dans les joints de grains. Pour la faible fluence, les caractéristiques d'annihilation des positons après le recuit à 1500°C pendant 1 heure sont très proches de celles de la référence de l'UO₂ vierge. Cela signifie que les positons ne sondent que très peu de défauts lacunaires. Dans ce cas, le mécanisme de dissociation paraît prépondérant.

Ces trois stades de recuit ont également été mis en évidence dans le travail de thèse de Belhabib [51] sur des échantillons irradiés avec des ions iode de 8 MeV à différentes fluences, et recuits entre 25 et 1500°C sous Ar-5%H₂. Dans ces conditions, la concentration d'atomes d'iode est faible dans la zone sondée par les positons. Comme nous l'avons montré au paragraphe III.2.3.ii, la distribution des PKA de l'irradiation d'iode à 8 MeV est semblable à celle de l'or à 4 MeV, mais les profils des pertes d'énergie électronique et nucléaire sont différents. Cela conduit à la formation de défauts de différentes natures. Il semble qu'entre les deux microstructures, l'évolution thermique des défauts ne soit pas tout à fait identique. Néanmoins, par l'étude d'échantillons implantés en iode à 8 MeV et recuits à différentes températures, Belhabib [51] met également en évidence une augmentation de S et une diminution de W à partir de 700°C. Il montre également que cet effet est d'autant plus important que la fluence d'implantation est grande, et que la température du stade de recuit 3 dépend du taux d'endommagement induit par l'implantation. En effet, il montre qu'à 10^{13} ions.cm⁻² la température du stade de recuit 3 est de 700°C, et pour la forte fluence de 5.10^{15} ions.cm⁻², ce stade est observé à 1100-1300°C.

III.3.5. Conclusion sur le comportement thermique des défauts générés par l'irradiation aux ions Au de 4 MeV dans les 100 premiers nanomètres

Cette étude nous a permis de déterminer les différents stades de recuit des défauts induits par les irradiations aux ions Au de 4 MeV, dans les 100 premiers nanomètres sous la surface. Nous avons premièrement mis en évidence que la saturation observée dans les échantillons tels qu'implantés est due à la grande densité de défauts qui piègent tous les positons dès la plus faible fluence. Les différents comportements observés sur les échantillons implantés entre 5.10^{12} et 5.10^{15} ions.cm⁻² sont donc dus aux différentes concentrations initiales de défauts induits par l'implantation, et plus probablement aux différentes proportions des différents types de défauts présents.

Les recuits de ces échantillons irradiés aux ions Au entre 600 et 1500°C ont mis en évidence trois stades, dont les mécanismes ont été discutés au regard de la littérature.

- Stade 1, **entre 20 et 600°C** : la recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène semble être le mécanisme prépondérant et induit une diminution globale de la densité de défauts. Nous ne pouvons pas négliger que les lacunes d'uranium soient mobiles.
- Stade 2, **entre 600 et 1100-1300°C** : l'évolution des défauts dans cette gamme de températures est certainement due à la compétition de deux mécanismes : dissociation et agglomération. La migration des lacunes d'uranium peut provoquer la formation de défauts de gros volume libre par agglomération, mais il est également possible que les clusters se dissocient en plus petits défauts dont certains peuvent être des lacunes simples qui diffusent ensuite vers la surface ou les joints de grains.
- Stade 3, **à 1300-1500°C** : pour la faible fluence, le mécanisme de dissociation semble être prépondérant, mais cela n'est pas forcément le cas pour les plus fortes fluences, pour lesquelles nous ne pouvons pas estimer quel mécanisme est majoritaire. Nous pouvons cependant évoquer que le mécanisme majoritaire est très probablement différent de celui opérant dans le stade 2.

Les positons ne sont pas sensibles aux cavités présentes après l'implantation, probablement parce que la densité de plus petits défauts impliquant au moins une lacune d'uranium est très importante devant celle des nano-cavités. Cela semble également valable après le recuit, où nous n'avons pas mis clairement en évidence la présence de clusters plus gros, hormis dans le cas de l'échantillon fortement implanté, dans lequel nous avons suggéré que les positons commencent à détecter les nano-cavités après recuit à 1300°C entre 2 et 15 heures.

D'après ces données, nous ne pouvons pas faire la distinction entre les différents défauts associés à la lacune d'uranium. Cela rend complexe l'identification de la nature des défauts ainsi que la détermination de leur proportion, qui évolue en température. Pour cela, il serait nécessaire de réaliser des mesures de temps de vie des positons, qui, par couplage avec des calculs de DFT, permettraient d'identifier la nature des défauts lacunaires en présence. Il serait intéressant de réaliser ces expériences de temps de vie avec un faisceau pulsé sur des échantillons recuits à différentes températures, puisque la proportion des différents défauts varie. Cela nous permettrait d'apporter des éléments supplémentaires pour connaître le mécanisme prépondérant, entre l'agglomération et la dissociation.

III.4. OBSERVATION MET D'UN ECHANTILLON IRRADIE AUX IONS AU 4 MeV ET RECUIT

Les caractérisations de la microstructure par spectroscopie d'annihilation des positons nous ont permis de proposer des hypothèses quant à la nature des défauts induits par l'implantation et leur évolution sous recuit. D'après les calculs de dynamique moléculaire [31]–[34], [57], [59], [89] et les observations par MET [60], [63], [64], les irradiations aux ions lourds génèrent en partie des clusters, qui peuvent atteindre la taille du nanomètre (voir paragraphe III.2.3.ii). Cette partie propose de caractériser par MET l'évolution thermique des cavités induites par l'irradiation aux ions lourds. Etant donné la difficulté liée à la préparation de lames minces, un nombre limité d'échantillons a été caractérisé par MET dans ce travail. Dans cette partie notamment, nous avons choisi de réaliser une lame mince de l'échantillon implanté avec des ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions.cm⁻², et recuit à 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5%H₂. Cet échantillon a été mesuré en SAP et a été présenté dans la partie III.3.3 précédente.

Les images MET de cet échantillon sont présentées sur la Figure 80. La distribution en taille des cavités observées est présentée sur la Figure 81, et les caractéristiques en taille et densité des cavités sont décrites dans le Tableau 19.

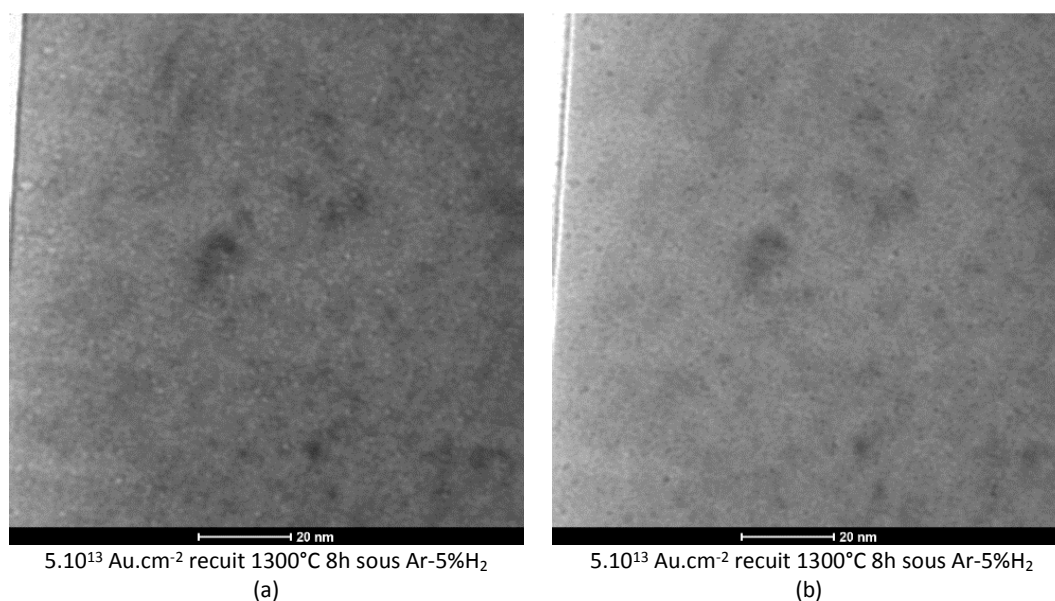


Figure 80 – Images MET en champ clair de l'échantillon irradié aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5%H₂: (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

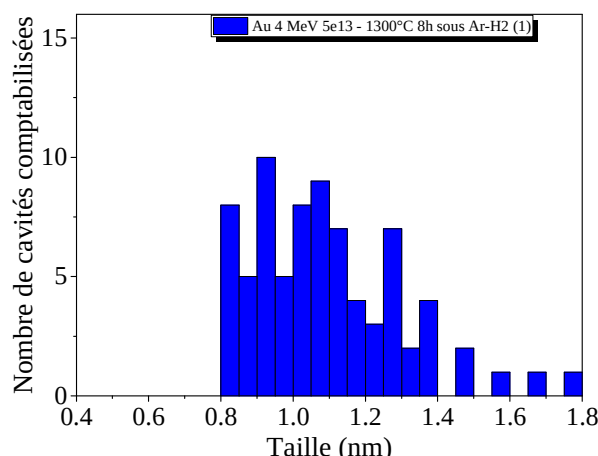


Figure 81 – Distribution en taille des cavités observées au MET de l'échantillon d' UO_2 implanté aux ions Au de 4 MeV à $5.10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ et recuit à 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5% H_2

Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	dpa	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (h)	Atmosphère de recuit	Densité (m ⁻³)	Taille (nm)
Au 4 MeV	5.10^{13}	0,28	1300°C	8	Ar-5% H_2	$(5,70 \pm 0,47).10^{23}$	$1,13 \pm 0,30$

Tableau 19 – Caractéristiques des cavités observées dans la lame mince de l'échantillon irradié aux ions Au de 4 MeV à $5.10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ et recuit à 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5% H_2

L'analyse de ces images montre qu'après 8 heures de recuit à 1300°C , des cavités sont clairement observées au MET. Leur densité est autour de $5,7.10^{23} \text{ m}^{-3}$, et leur diamètre est de l'ordre du nanomètre dans la région des 100 premiers nanomètres.

Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas caractérisé d'échantillons tels qu'irradiés aux ions Au de 4 MeV par MET, mais d'après les principales études de la littérature, rassemblées dans le Chapitre Bibliographique, ces irradiations devraient générer des cavités nanométriques à une densité de 2 à 4.10^{24} m^{-3} . Si nous nous basons sur ces précédents résultats, la densité des cavités après le recuit à 1300°C pendant 8 heures est 3,5 à 7 fois inférieure à celle attendue avant le recuit et leur taille n'a pas évolué significativement. Il n'existe pas de résultats sur l'évolution des cavités en fonction des recuits, pour des irradiations comparables à celles des ions Au de 4 MeV. La littérature est mieux documentée pour l'implantation en gaz.

Les mesures par SAP ont montré que la microstructure évolue lors du recuit à 1300°C . Nous avons d'abord supposé que les défauts étaient soumis à une compétition entre les mécanismes de dissociation et d'agglomération. Au bout de 8 heures de recuit à 1300°C de l'échantillon implanté à $5.10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$, les caractéristiques d'annihilation montrent que la densité de défauts détectés a globalement diminué. Néanmoins, les caractéristiques d'annihilation ne rejoignent pas celles de la référence non implantée, ce qui signifie que des défauts lacunaires sont toujours sondés par les positons. En outre, nous n'avons pas observé de changement de pente sur le graphique $S(W)$ après le recuit qui pourrait indiquer la présence de cavités. Nous avons vu plus haut (paragraphe III.2.3.ii) que la détection de ces cavités pouvait être gênée par une forte densité de défauts lacunaires de plus petit volume. Il est donc possible que la densité de nano-cavités, après le recuit à 1300°C pendant 8 heures sur l'échantillon implanté à $5.10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$, soit toujours largement inférieure à celle de ces plus petits défauts.

Ainsi, il apparaît que la SAP ne permet pas de mettre clairement en évidence la présence des cavités de 1 nanomètre induites par l'irradiation. Il faut tout de même remarquer que les observations MET ne contredisent pas les caractérisations des défauts par SAP, puisque lorsque nous avons observé une diminution de la densité de cavités par MET, nous avons également mesuré une diminution globale de la densité de défauts par SAP. Il est possible que les mesures soient représentatives du piégeage des positons dans les nanocavités, mais celles-ci ne sont probablement pas distinguables des plus petits défauts impliquant au moins une lacune d'uranium, qui sont en plus grande quantité.

III.5. CONCLUSION

Ce chapitre a été dédié à la caractérisation par SAP par élargissement Doppler principalement des défauts induits par l'irradiation aux ions Au de 4 MeV et à leur évolution thermique. Nous nous sommes focalisés sur la zone où la nature des défauts est comparable à celle de l'implantation de xénon, soit dans les 100 premiers nanomètres sous la surface implantée. Cela nous a permis de caractériser la microstructure, sans l'effet de la présence de gaz. Cette étude constitue donc un travail préliminaire pour mieux comprendre l'interaction du gaz avec la microstructure, qui évolue sous recuit.

Nous avons mis en évidence que l'irradiation aux ions Au de 4 MeV génère **principalement des défauts associés à la lacune d'uranium** (des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des défauts de Schottky $V_U 2V_O$, possiblement des tétralacunes $2V_U 2V_O$), **ainsi que des cavités nanométriques** très probablement. Nous avons observé que dès 0,028 dpa, le piégeage des positons dans ces défauts atteint **un stade de saturation** mais les mesures par SAP après recuit indiquent que la nature et la proportion des défauts évoluent avec la fluence. Il apparaît que les positons ne sont pas sensibles aux cavités induites par l'implantation, probablement parce que leur densité est faible par rapport à celle des autres défauts.

Suite aux recuits effectués entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂ des échantillons irradiés à différentes fluences, nous avons mis en évidence trois stades de recuit. Le premier stade a été observé entre 20 et 600°C, pendant lequel la concentration des défauts diminue, quelle que soit la fluence d'implantation. **La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène** semble être le mécanisme le plus probable pour expliquer cette diminution. A partir de 600°C, nous avons observé un changement des caractéristiques d'annihilation des positons. Nous avons suggéré que ce comportement était dû à la compétition entre un **mécanisme d'agglomération** et un **mécanisme de dissociation**. Les lacunes d'uranium deviennent mobiles entre 500°C et 750°C (selon les études), il est donc possible que cela ait un effet sur ces mécanismes. A partir de 1300°C pour des faibles fluences et 1500°C pour la plus forte fluence, nous avons observé un nouveau changement des caractéristiques d'annihilation. Dans le cas de la plus faible fluence, la densité des défauts détectée avec les positons est fortement diminuée et nous avons supposé que **le mécanisme de dissociation était prépondérant**. Pour les plus fortes fluences, nous ne pouvons pas mettre en avant le mécanisme majoritaire. Après un recuit à 1300°C pendant 8 heures, nous avons observé par MET que la densité de cavités dans l'échantillon implanté à moyenne fluence a diminué et que leur taille n'évolue pas significativement. Cette évolution est cohérente avec la diminution de la densité de défauts déterminée par SAP au bout de 7 heures de recuit à 1300°C. Néanmoins, les mesures par SAP suggèrent que la densité de cavités est trop faible par rapport à celle des autres défauts présents. La diminution de la densité observée par SAP après recuit à 1300°C est représentative de l'évolution thermique des

autres défauts plus petits, dont les caractéristiques d'annihilation s'alignent sur D_S . Nous avons néanmoins suggéré que les positons commencent à détecter les nano-cavités après recuit à 1300°C durant 7 heures, dans l'échantillon fortement implanté.

Dans le but d'alimenter ces conclusions, il serait intéressant d'une part de réaliser des mesures SAP par temps de vie des positons. En effet, ces mesures, couplées à des calculs de structure électronique, permettraient d'identifier la nature des défauts présents. Des mesures par temps de vie des positons, effectuées à différents stades de recuit, pourraient permettre de connaître la proportion des différents défauts et de déterminer les mécanismes d'évolution thermique. D'autre part, des observations MET complémentaires à différents stades de recuit sur les échantillons implantés à différentes fluences seraient utiles pour mettre en lumière les caractéristiques d'annihilation des positons dans les cavités mesurées par SAP.

Chapitre IV

Effet de la présence de gaz sur
l'évolution thermique des défauts
lacunaires

IV.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la nature des défauts induits par l'irradiation aux ions lourds ainsi que leur évolution en température, et ce en fonction du taux d'endommagement. Les principales conclusions de cette étude font référence à une zone de l'échantillon dans laquelle la quantité d'atomes implantés est négligeable. Dans le but de mettre en évidence l'effet de la présence de gaz rares sur ces défauts et d'investiguer leur comportement en température, nous nous intéressons à présent aux caractérisations de la microstructure d'échantillons implantés en gaz. Cette étude nous permettra de mieux définir l'interaction entre le gaz et les défauts.

Nous commencerons dans un premier temps par présenter les caractérisations de la microstructure dans les échantillons tels qu'implantés en gaz. Cette partie présente des mesures par SAP ainsi que des observations par MET, dans le but de caractériser les défauts et amas de défauts lacunaires induits par l'implantation. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'évolution thermique de ces défauts, également caractérisée par SAP et par MET. Pour cela, des échantillons implantés en xénon sont recuits à différentes températures et pendant différentes durées. Ces caractérisations nous permettront d'imaginer quelle pourrait être l'évolution de ces défauts pendant les mesures de désorption. Nous discuterons enfin de l'effet de la présence de gaz sur les défauts et sur leur évolution thermique. Pour cela, nous nous baserons sur la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans le cas où la présence de gaz est négligeable (Chapitre III). Cette discussion constitue la troisième partie de ce chapitre.

IV.2. CARACTERISATION DES DEFAUTS LACUNAIRES INDUITS PAR LES IMPLANTATIONS DE XENON

Cette partie propose d'identifier les défauts induits par l'implantation de gaz dans l' UO_2 , et plus particulièrement le xénon. Un échantillon a été implanté en krypton, dans le principal but d'étudier l'effet du type d'ion implanté sur la microstructure. La comparaison des mesures par spectroscopie d'annihilation des positons de ces échantillons (implantés en xénon ou en krypton à la même fluence) est discutée en Annexe 2. Nous montrons que le type d'ion, entre le xénon et le krypton, n'a pas d'influence sur la nature des défauts formés par l'implantation.

Après avoir détaillé les caractéristiques des échantillons utilisés pour cette étude, nous présenterons les résultats sur les caractérisations de la microstructure par SAP. Dans certains cas, nous avons observé la microstructure par MET.

IV.2.1. Description des échantillons

Des disques d' UO_2 ont été préparés selon le protocole « TT1 OPU » ou « TT1 OPU TT2 » (définis au Chapitre II), puis implantés en xénon à 800 keV avec des fluences comprises entre 10^{11} et 5.10^{15} ions. cm^{-2} . Les caractéristiques de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 20. L'effet du type de préparation sur les défauts induits par l'implantation, et sondés par les positons, est discuté dans l'Annexe 3. Nous montrons que le type de préparation (« TT1 OPU » ou « TT1 OPU TT2 ») n'a pas d'influence sur les mesures par SAP à partir d'une fluence d'implantation de 10^{12} ions. cm^{-2} . Pour la fluence de 10^{11} ions. cm^{-2} , qui génère peu de défauts, il est nécessaire de réaliser le protocole « TT1

OPU TT2 » pour détecter les défauts induits par l'implantation et ne pas être gêné par ceux présents après le polissage OPU.

Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	Préparation	Rp	Max dpa (nm)	[Xe] au Rp (%at.)	[Xe] au Rp (at.m ⁻³)	dpa max (sur 100 nm)	V/m ³ (sur 100 nm)
Xe 800 keV	1.10 ¹¹	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »	147 nm	76 nm	8,1.10 ⁻⁶	6,2.10 ²¹	5,5.10 ⁻⁴	9,9.10 ²³
	1.10 ¹²	« TT1 OPU TT2 »			8,1.10 ⁻⁵	6,2.10 ²²	5,5.10 ⁻³	9,9.10 ²⁴
	5.10 ¹²	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »			4,1.10 ⁻⁴	3,1.10 ²³	2,8.10 ⁻²	5,1.10 ²⁵
	5.10 ¹³	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »			4,1.10 ⁻³	3,1.10 ²⁴	0,28	5,1.10 ²⁶
	5.10 ¹⁴	« TT1 OPU »			4,1.10 ⁻²	3,1.10 ²⁵	2,8	5,1.10 ²⁷
	5.10 ¹⁵	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »			4,1.10 ⁻¹	3,1.10 ²⁶	27,8	5,1.10 ²⁸

Tableau 20 – Conditions d'implantation en xénon à 800 keV dans les échantillons d'UO₂ polycristallins. Les caractéristiques des implantations (Rp, dpa et concentration des éléments introduits) sont déterminées avec le logiciel SRIM.

Il faut noter que les valeurs de fluence spécifiées dans le tableau ci-dessus n'ont pas été vérifiées par la mesure. Il s'agit donc des valeurs de fluence souhaitées. La valeur des dpa au maximum sur 100 nm est reportée dans le tableau ci-dessus. Ces valeurs correspondent à la valeur maximale des dpa sur tout le profil pour chaque fluence (puisque la profondeur à laquelle les dpa sont au maximum est de 76 nm sous la surface). Le profil d'implantation du xénon à 800 keV est rappelé sur la Figure 82. Cette figure illustre également la profondeur sondée par les positons en fonction de leur énergie incidente, à 5 keV, 10 keV et 15 keV.

La simulation SRIM de l'implantation de xénon à 800 keV prévoit que les défauts soient situés principalement sur les 200 premiers nanomètres sous la surface et que le gaz s'implante jusqu'à 350 nm avec un maximum autour de 150 nm. Cette profondeur implantée est sondée par des positons d'une énergie de 10 keV environ. Au-delà de cette énergie, une fraction des positons sondent la zone non implantée de l'échantillon d'UO₂.

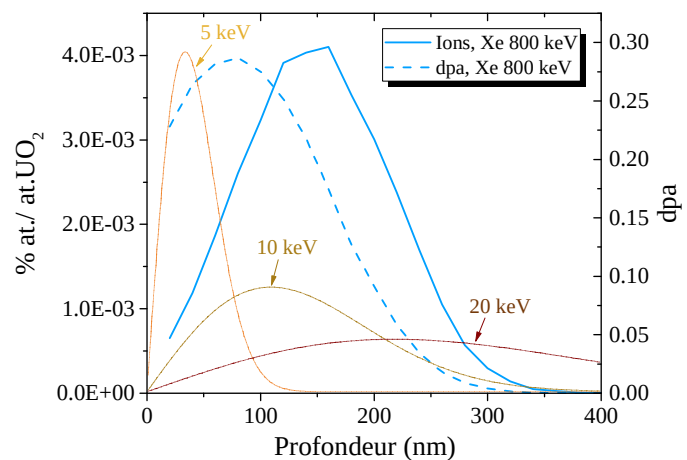


Figure 82 – Simulation SRIM du profil d'implantation des ions et des dpa du xénon de 800 keV implantés à 5.10¹³ ions.cm⁻² dans l'UO₂ et du profil d'implantation des positons à 5, 10 et 15 keV dans l'UO₂

Comme dans le chapitre précédent, la densité de défauts, présentée dans le Tableau 20 ci-dessus, est calculée à partir des valeurs des quantités de lacunes d'uranium données par le logiciel SRIM, en prenant en compte un taux de recombinaisons de 90% [31]–[34], et en considérant que 25% sont des défauts isolés [31] (de type défaut ponctuel). D'après ces valeurs, nous remarquons que la densité de petits défauts induits par l'implantation à la plus faible fluence est très proche de la limite de détection par les positons en élargissement Doppler (5.10²³ m⁻³), définie par Labrim [48]. Pour la plus forte fluence, à l'image des échantillons irradiés aux ions Au de 4 MeV à forte fluence également, les calculs suggèrent que la nature des défauts induits par l'implantation évolue probablement avec la fluence d'implantation et que leur densité sature à partir d'une certaine fluence.

IV.2.2. Caractérisation des défauts lacunaires par SAP

IV.2.2.i. Evolution de $S(E)$ et de $W(E)$

Les résultats des mesures par spectroscopie d'annihilation des positons de ces échantillons sont présentés sur la Figure 83. Comme dans le précédent chapitre, nos mesures seront comparées aux variations des paramètres S_S et W_S [48], [51].

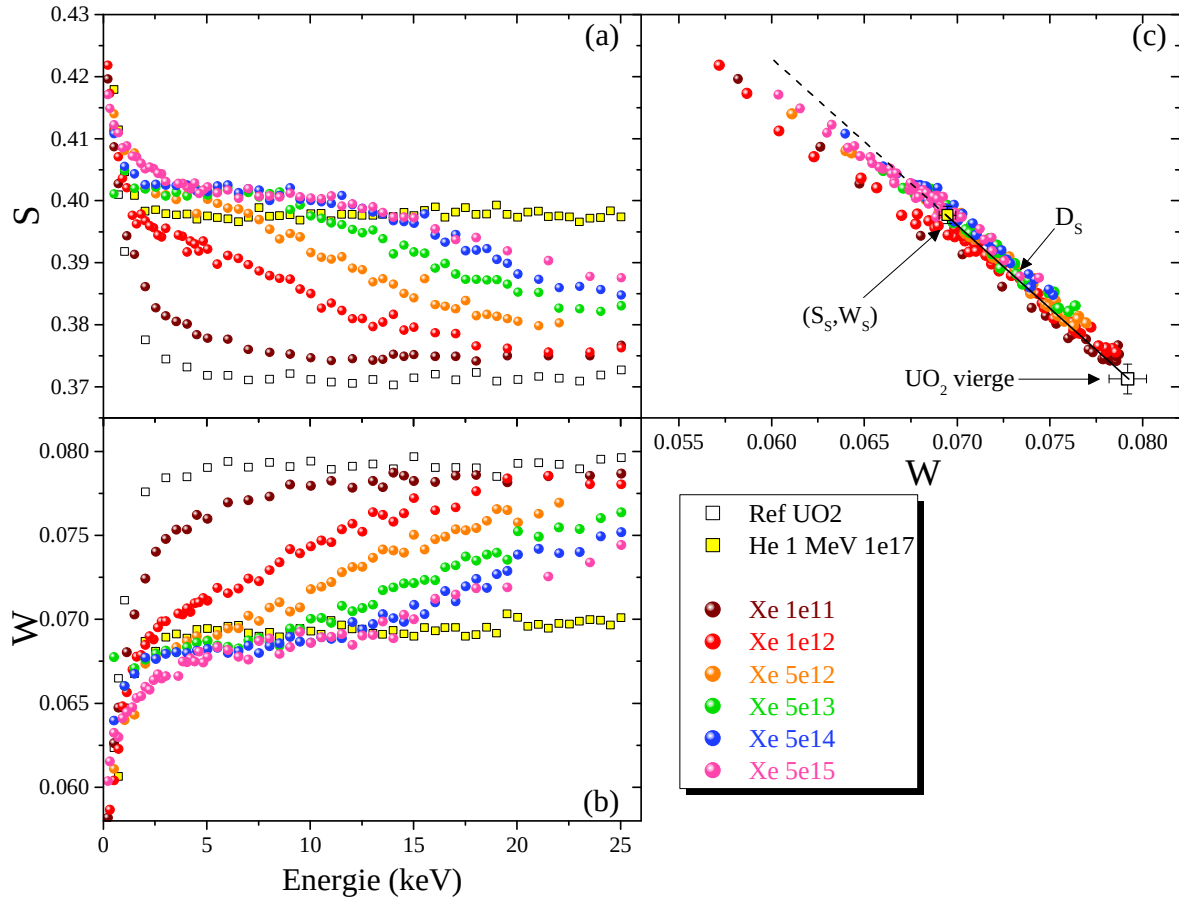


Figure 83 – Caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV entre 10^{11} et 5.10^{15} ions. cm^{-2} : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Premièrement, nous observons que l'implantation de xénon à la plus faible fluence, 10^{11} ions. cm^{-2} , ne génère que très peu de défauts lacunaires puisque les courbes $S(E)$ et $W(E)$ sont proches de celles de l'échantillon d' UO_2 vierge. Pour de plus fortes fluences, nous remarquons que la distribution des défauts lacunaires évolue avec la fluence d'implantation : pour les fluences de 10^{12} et de 5.10^{12} ions. cm^{-2} , le paramètre S croît et W décroît rapidement pour une énergie des positons comprise entre 2 et 7 keV, puis l'évolution est plus lente pour des énergies plus élevées. Lorsque la fluence devient supérieure ou égale à 5.10^{13} ions. cm^{-2} , S et W forment un plateau sur un domaine d'énergie qui dépend de la fluence et du paramètre observé. Pour le paramètre S , le plateau s'étend entre 2 et 7 keV pour la fluence de 5.10^{13} ions. cm^{-2} et entre 2 et 12 keV pour les fluences supérieures (5.10^{14} ions. cm^{-2} et 5.10^{15} ions. cm^{-2}). Le paramètre W reste constant entre 2 et 8 keV pour les trois fluences. Puis, S décroît et W augmente progressivement jusqu'à 25 keV.

Enfin, pour les fluences supérieures ou égales à 5.10^{12} ions. cm^{-2} , les valeurs de S et W entre 2 et 7 keV (au moins) sont respectivement plus élevées et plus faibles que S_S et W_S .

Contrairement aux mesures des échantillons implantés en hélium à 1 MeV ou en iode à 8 MeV, nous n'observons un plateau ni pour S , ni pour W sur toute la gamme d'énergie explorée (0,5 à 25 keV) sur ces mesures. Ce comportement est dû au fait que les positons sondent une zone beaucoup plus large que la seule zone implantée dans le cas des implantations en xénon à 800 keV. Afin d'évaluer plus précisément l'évolution des caractéristiques d'annihilation des positons avec la profondeur, et ce pour chaque fluence, un ajustement VEPFIT est réalisé sur ces mesures.

IV.2.2.ii. Ajustement VEPFIT des mesures

Les ajustements des mesures expérimentales ont été réalisés en modélisant l'échantillon en une succession de deux ou trois couches homogènes. Comme les positons les plus énergétiques s'implantent dans une zone plus large que la zone implantée en xénon, ils peuvent sonder le volume non endommagé de l'échantillon. Les caractéristiques de la dernière couche (la plus éloignée de la surface) sont donc fixées comme étant celles du volume d' UO_2 non irradié obtenues par la mesure de la référence AA23, (S_L, W_L).

IV.2.2.ii.a. Simulation des mesures expérimentales

Les ajustements réalisés par VEPFIT sont comparés aux courbes $S(E)$ et $W(E)$ expérimentales sur la Figure 84. Pour une meilleure lisibilité, les mesures des échantillons implantés jusqu'à 5.10^{12} ions.cm⁻² sont présentées sur la Figure 84 (a) et (b), et les mesures des échantillons implantés à partir de 5.10^{13} ions.cm⁻² sur la Figure 84 (c) et (d). Les points expérimentaux sont représentés par des sphères et les simulations VEPFIT par des lignes continues.

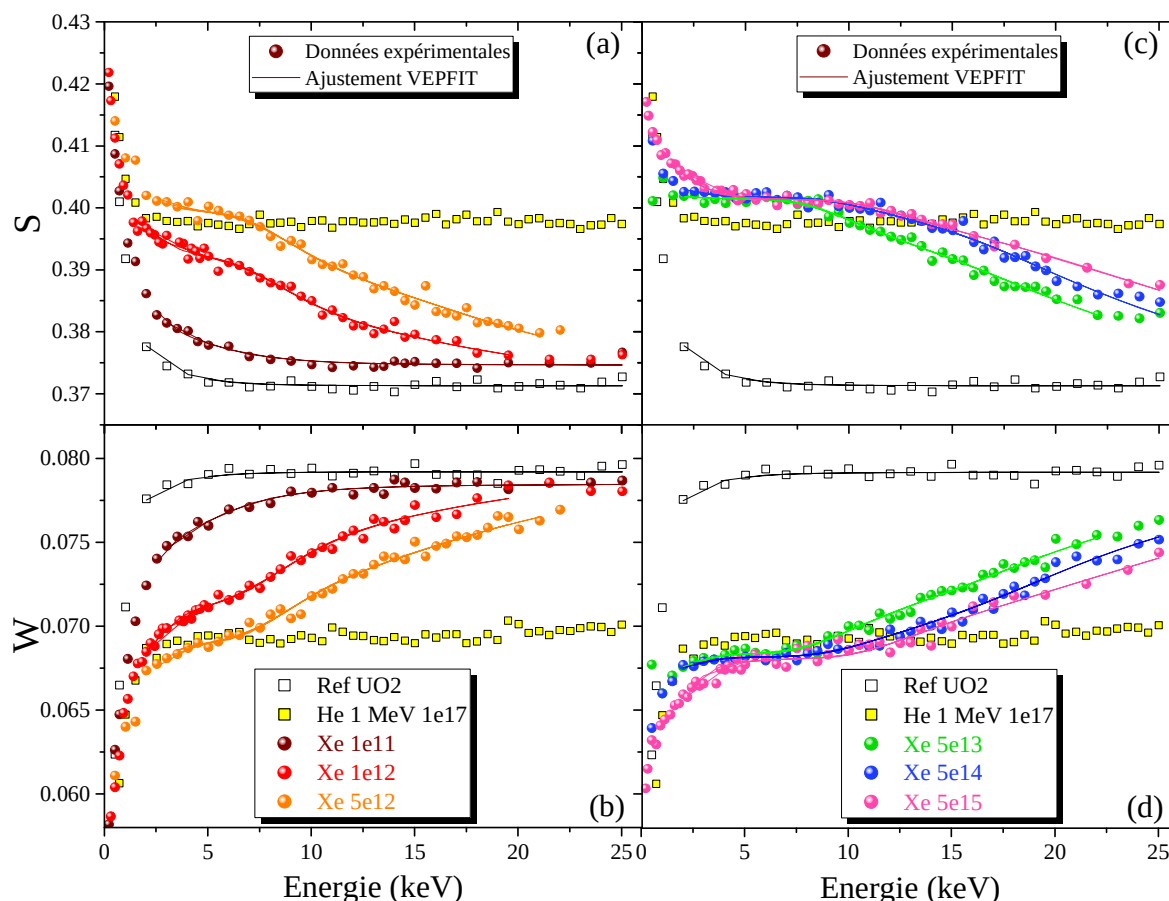


Figure 84 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV pour des fluences comprises entre 10^{11} et $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) et (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) et (d) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Excepté la mesure de l'échantillon implanté à 10^{11} ions.cm⁻² qui est simulée à partir d'un modèle à deux couches, les mesures des échantillons implantés en xénon sont simulées à partir d'un modèle à trois couches. Dans tous les cas, la dernière couche est assimilée au volume dont les caractéristiques d'annihilation sont celles de la référence (S_L , W_L). L'ensemble des données issues de l'ajustement des courbes expérimentales sont présentées dans un tableau en Annexe 1.

IV.2.2.ii.b. S en fonction de la profondeur

La Figure 85 illustre la variation du paramètre S déterminée par VEPFIT pour chaque couche.

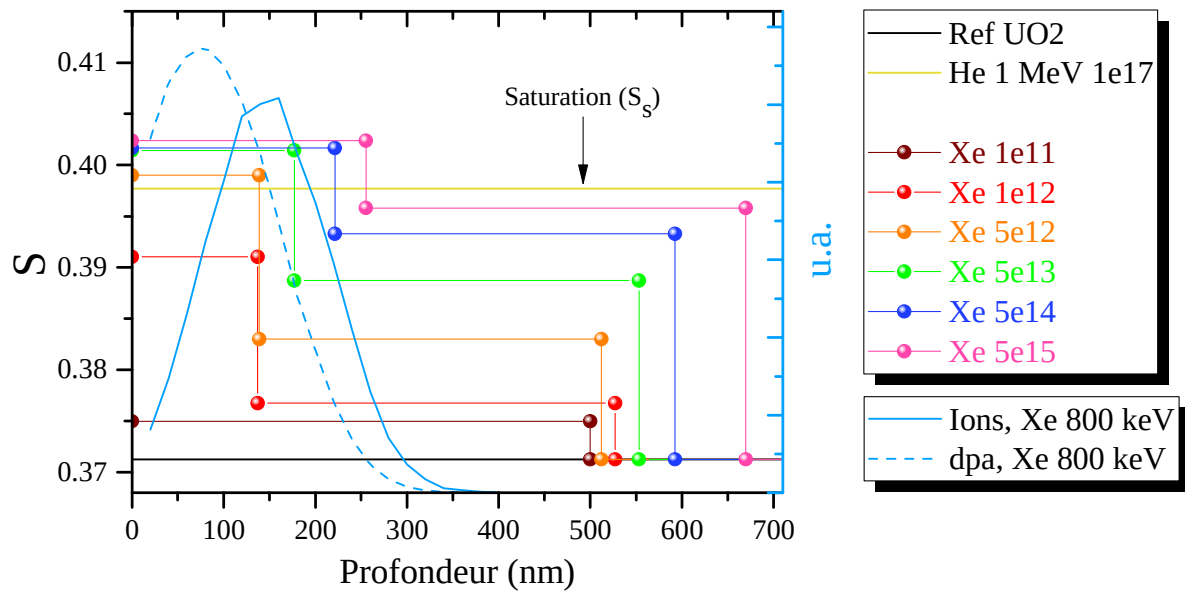


Figure 85 – Caractéristique d'annihilation S en fonction de la profondeur des couches mises en évidence par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences

Nous remarquons premièrement que la simulation des mesures de l'échantillon implanté à 10^{11} ions. cm^{-2} montre la présence d'une couche peu endommagée jusqu'à 500 nm de profondeur. La longueur de diffusion effective dans cette couche est déterminée à 8 nm environ par la simulation. Cette valeur est légèrement inférieure à celle de l'échantillon non irradié (qui est de 10 nm), ce qui s'explique par la présence de défauts dans cette couche. Les positons sondent très peu de défauts dans cet échantillon, ce qui est cohérent avec l'évaluation de la densité de défauts (voir Tableau 20) qui est très proche de la limite de détection de la spectrométrie d'élargissement Doppler.

Pour les échantillons implantés avec une fluence supérieure ou égale à 10^{12} ions. cm^{-2} , l'épaisseur de la zone endommagée sondée par les positons est d'environ 500 nm et croît avec la fluence pour atteindre environ 700 nm pour la plus forte fluence. Cette zone présente un gradient de S avec une valeur plus élevée dans la première couche, près de la surface. La profondeur de cette couche en proche surface évolue légèrement avec la fluence d'implantation : elle est de 140 nm pour la faible fluence (10^{12} ions. cm^{-2}) et de 250 nm pour la plus forte fluence. La valeur de la longueur de diffusion effective évaluée dans cette couche proche de la surface est de 3 nm, ce qui traduit la présence de nombreux défauts lacunaires qui piègent les positons. Au-delà de cette zone, la longueur de diffusion effective est de 8 nm, ce qui traduit la présence d'une zone moins endommagée.

Ces profils de S en fonction de la profondeur sont globalement proches des profils de dpa calculés par SRIM, qui prévoient une zone endommagée de 300 nm environ avec un maximum sur les 150 premiers nanomètres. Cependant, les positons détectent une zone endommagée au-delà de ces 300 nm et jusqu'à 700 nm. La présence de défauts au-delà de la zone endommagée déterminée par SRIM, a déjà été mise en évidence expérimentalement à partir de mesures par RBS-C sur des échantillons d' UO_2 implantés en xénon [46]. Il faut aussi noter que le modèle choisi pour ajuster les données expérimentales ne considère que des couches homogènes, alors qu'en réalité les distributions de défauts sont des gradients. De plus, le nombre de couches qui peuvent être prises en compte pour les ajustements reste limité du fait de la multiplication des paramètres d'ajustement. Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre II, les profondeurs extraites des ajustements restent des estimations et il est vraisemblable que l'épaisseur de la zone endommagée soit surestimée. Enfin, les calculs SRIM ne

tiennent pas compte de la microstructure du matériau, qui est considérée comme amorphe dans la simulation. Or, les échantillons d' UO_2 sont polycristallins et des phénomènes de canalisation peuvent avoir lieu pour certaines orientations de grains. Ainsi, la profondeur d'arrêt des ions peut varier d'un grain à un autre et conduire à une profondeur endommagée plus importante que celle estimée par SRIM. Il est donc probable que les ajustements VEPFIT ne reproduisent pas exactement la densité et la distribution des défauts induits par l'implantation. Il n'en reste pas moins que des défauts sont détectés au-delà de 300 nm.

IV.2.2.ii.c. S en fonction de W

Afin de décrire au mieux l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur, nous choisissons de présenter la variation du paramètre S obtenue à trois profondeurs caractéristiques : à 20 nm, à 140 nm et à 280 nm, comme nous les avons définies au Chapitre II. Ces profondeurs correspondent à des zones où le rapport $[\text{Xe}]/\text{dpa}$ croît de 3.10^{-3} à 20 nm, à 0,018 à 140 nm, pour atteindre 0,065 à 280 nm. Nous pouvons noter que la profondeur de 140 nm sous la surface correspond également au maximum du pic d'implantation de gaz (voir Figure 82).

La Figure 86 ci-après présente les points $S(W)$ déterminés par l'ajustement à 20, 140 et 280 nm, et ce pour chaque fluence de xénon. D'après la Figure 85, les caractéristiques déterminées par l'ajustement VEPFIT à 20 et à 140 nm sous la surface implantée sont identiques. Ces points sont représentés par des sphères. Ceux obtenus à 280 nm sous la surface sont représentés par des triangles. La Figure 86 présente le point S_{Sat} (W_{Sat}), identifié dans les échantillons irradiés avec des ions Au de 4 MeV (cf Chapitre III, partie III.2.3.i), ainsi que la droite D_S qui relie les points $S_L(W_L)$ et $S_S(W_S)$.

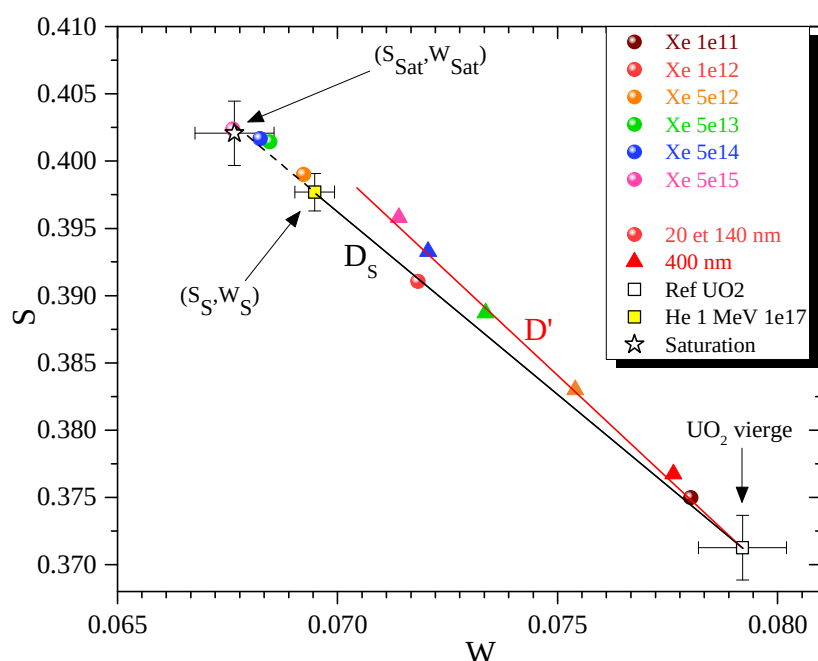


Figure 86 – Variation de S en fonction de W dans chaque couche déterminée par l'ajustement VEPFIT des mesures dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à des fluences comprises entre 10^{11} et 5.10^{15} ions. cm^{-2}

- **Jusqu'à 140 nm sous la surface**

Pour de faibles fluences, jusqu'à 10^{12} ions.cm⁻², les points $S(W)$ dans cette zone se situent sur la droite D_S , en dessous du point $S_S(W_S)$. A une fluence plus élevée, 5.10^{12} ions.cm⁻², le point $S(W)$ est dans les barres d'erreurs du point $S_S(W_S)$. Dans les échantillons implantés à partir d'une fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻², les points $S(W)$ correspondants sont très proches du point $S_{sat}(W_{sat})$, et les caractéristiques d'annihilation n'évoluent pas significativement avec la fluence. Cela signifie que l'annihilation des positons atteint une saturation.

- **Autour de 280 nm de profondeur sous la surface**

Les points $S(W)$ déterminés dans cette zone (représentés par des triangles sur la Figure 86) sont situés systématiquement au-dessus de la droite D_S (dès la fluence de 10^{12} ions.cm⁻²) et s'alignent sur une nouvelle droite D' . Quand la fluence augmente, les caractéristiques d'annihilation se déplacent sur cette droite en s'écartant des caractéristiques d'annihilation des positons de la référence UO₂ vierge. Ce comportement signifie que la concentration de défauts dans cette zone augmente avec la fluence. Le léger écart avec la droite D_S suggère que la distribution en nature des défauts détectés dans cette couche est différente de celle des défauts sondés jusqu'à 140 nm sous la surface.

IV.2.3. Observations par MET

Pour cette étude, nous avons observé des échantillons tels qu'implantés en xénon à 10^{11} et 5.10^{12} ions.cm⁻². Il ne nous a pas été possible de caractériser des échantillons implantés à des fluences plus élevées.

Les images obtenues sur les deux échantillons utilisés dans cette partie sont présentées en Annexe 4. L'analyse de ces images n'a pas permis de révéler la présence de nanocavités. Cela signifie que les cavités induites par l'implantation de gaz à des fluences inférieures ou égales à 5.10^{12} ions.cm⁻² sont probablement trop peu nombreuses (densité inférieure à la limite de détection, $1,5.10^{21}$ m⁻³) et/ou que leur taille est inférieure à 0,7 nm.

Entre les fluences de 10^{11} et 5.10^{12} ions.cm⁻², le taux d'endommagement induit par les ions de xénon à 800 keV varie entre $5,5.10^{-4}$ et 0,028 dpa au maximum (voir Tableau 20). Les études de la littérature rapportent, à partir d'expériences en MET *in situ*, que les cavités nanométriques sont visibles à partir d'un taux d'endommagement de 0,03 dpa environ [60], [63]–[66]. La taille de ces cavités est de l'ordre du nanomètre et la densité est autour de 10^{23} m⁻³. Le taux d'endommagement dans nos échantillons étant légèrement inférieur au seuil d'observation (0,03 dpa), il est fort probable que des cavités induites par l'irradiation existent (notamment suite à l'implantation à 5.10^{12} ions.cm⁻²) mais que leur densité ou leur taille soient trop faibles pour être détectées dans les conditions de préparation utilisées dans ce travail.

Pour un taux d'endommagement supérieur à 0,028 dpa (5.10^{12} ions.cm⁻²), les études de la littérature rapportent que la densité de cavités augmente, jusqu'à atteindre une saturation entre 2 et 4.10^{24} m⁻³ à partir de 0,2 dpa (soit $3,6.10^{13}$ ions.cm⁻² dans nos conditions d'implantation). La taille des cavités reste globalement constante, de l'ordre du nanomètre [60], [63]–[66].

La majorité de ces résultats sont issus de travaux réalisés sur des lames minces implantées. Ces conditions ne permettent pas de déterminer le profil de cavités en fonction de la profondeur, et donc de le connaître le long du profil d'implantation. Dans les études réalisées à partir de lames minces

transverses prélevées dans un échantillon massif implanté (par FIB), les caractérisations des cavités sont généralement effectuées à la surface, sur la zone la plus fine. Dans tous les cas, nous n'avons pas d'information sur la distribution des cavités en fonction de la profondeur. L'augmentation de la densité de cavités avec la fluence ainsi que la saturation à partir de 0,2 dpa observées dans les lames minces implantées ne sont donc peut-être pas valables au-delà d'une centaine de nanomètres.

IV.2.4. Discussion sur les défauts lacunaires et amas de défauts induits par les implantations en gaz

Les caractéristiques d'annihilation des positons entre la surface et 140 nm environ dans les échantillons implantés en gaz, s'alignent sur la droite D_S . D'après la littérature et les conclusions apportées par le Chapitre III, cette droite représente l'annihilation des positons dans les défauts associés à au moins une lacune d'uranium (monolacune, bilacune UO, Schottky ou possiblement tétralacune). Avec la fluence de xénon, nous avons remarqué que les points se déplacent sur cette droite D_S , traduisant une augmentation globale de la densité de défauts. A partir de 5.10^{13} ions.cm⁻², la quantité de défauts est trop importante et une saturation du piégeage des positons est observée. La proportion de chaque type de défaut lacunaire ne pouvant pas être extraite de ces données, nous ne pouvons pas relier l'augmentation de la densité de défauts entre 10^{11} et 5.10^{13} ions.cm⁻² à un type de défaut en particulier. L'état de saturation ne nous permet pas de caractériser la nature et la densité des défauts. Nous avons néanmoins suggéré dans la partie IV.2.1, que la nature des défauts peut évoluer avec la fluence d'implantation.

Au-delà d'une profondeur de 140 nm, les caractéristiques d'annihilation des positons évoluent, et ce dès la plus faible fluence investiguée dans ce travail, soit dès 10^{12} ions.cm⁻². Les caractéristiques d'annihilation des positons s'alignent sur la droite D' de pente supérieure à la droite D_S , indiquant que la nature des défauts sondés dans cette zone est différente de celle des défauts observés en proche surface. Les études par MET de la littérature rapportent la présence de cavités de taille nanométrique après implantation de gaz près de la surface. Les cavités sont observées à une densité de 10^{23} m⁻³ à partir d'une fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻², et leur densité augmente avec la fluence jusqu'à 5.10^{13} ions.cm⁻², où elle atteint une valeur de saturation de l'ordre de 2 à 4.10^{24} m⁻³. Il est probable qu'une partie des défauts détectés par SAP au-delà de 140 nm sous la surface puissent être des nano-cavités. Cependant, nous avons vu que les caractéristiques d'annihilation des positons associées à des cavités nanométriques sont très éloignées des valeurs de S et de W extraites à 280 nm dans ces échantillons implantés [51]. Ces valeurs (extraites à 280 nm) correspondent à une moyenne des S et des W sur une large épaisseur allant de 150 à 670 nm. Comme cela a été discuté précédemment, la couche réellement endommagée est sûrement moins profonde que ce que prédisent nos ajustements. Les valeurs de S et de W à 280 nm sont très certainement respectivement plus élevées et plus faibles que celles reportées sur la Figure 86. De plus, il est fort probable que les nanocavités ne représentent qu'une fraction des pièges sondés par les positons dans cette zone dans laquelle des cascades se produisent. Il faut ajouter que la fraction d'annihilation dans le matériau vierge est prépondérante dans l'échantillon implanté à la plus faible fluence et décroît avec la fluence. Nous proposons donc que la droite D' représente un mélange d'annihilation dans des défauts associés à au moins une lacune d'uranium (monolacune, bilacune UO, Schottky et tétralacune probablement), dans des nanocavités et dans le matériau vierge.

Il n'est pas exclu que de tels gros défauts soient aussi présents dans la région plus proche de la surface, mais la concentration en défauts associés à au moins une lacune d'uranium est tellement élevée dans

cette zone qu'elle peut empêcher la détection de ces nanocavités. Pour alimenter cette discussion, il serait intéressant de mesurer le temps de vie des positons dans ces échantillons avec un faisceau pulsé pour vérifier et peut-être quantifier la proportion des défauts induits par l'implantation. De plus, il serait intéressant de caractériser la distribution en profondeur des cavités par MET, et ce en fonction de la fluence.

IV.2.5. Conclusion

Cette première partie nous a permis d'identifier les défauts induits par l'implantation de xénon à 800 keV dans l'UO₂. Nous avons vu que la distribution des défauts d'irradiation n'est pas homogène dans l'échantillon. Dans une zone en proche surface, les défauts générés sont principalement **liés à la lacune d'uranium** et peuvent être des monolacunes, des bilacunes UO, des défauts de Schottky et possiblement des tétralacunes. La littérature rapporte que ces implantations génèrent aussi des cavités nanométriques. Néanmoins, il apparaît que leur densité reste faible par rapport aux autres défauts présents dans cette zone. **Ce rapport semble évoluer quand la profondeur augmente.** En effet, à environ 280 nm sous la surface, les positons semblent commencer à être **sensibles à la présence de ces nanocavités**. Sur tout le profil endommagé, les positons détectent une augmentation de la densité de défauts lacunaires avec la fluence jusqu' à un seuil de 5.10^{13} ions.cm⁻², où un phénomène de saturation apparaît dans la zone en proche surface seulement. Afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés des défauts générés, en présence de gaz, nous avons réalisé des traitements thermiques. De plus, ces expériences nous permettront d'imaginer quelle pourrait être l'évolution de ces défauts pendant les mesures de désorption.

IV.3. EVOLUTION THERMIQUE SOUS AR-5%H₂ DES DEFAUTS LACUNAIRES INDUITS PAR LES IMPLANTATIONS DE XENON

Dans la suite, nous proposons d'étudier l'évolution thermique des défauts induits par l'implantation en xénon à 800 keV. Pour cela, des mesures par SAP ont été réalisées après recuit sous Ar-5%H₂ à différentes températures et pendant différentes durées. Dans certains cas, des observations par MET ont été effectuées. Les caractérisations de ces échantillons nous permettront ensuite d'étudier l'effet de la présence de gaz sur l'évolution de la microstructure. Nous pourrions alors aborder la problématique du comportement du gaz sous recuit et apporter plus d'informations sur les mécanismes de migration du xénon.

IV.3.1. Conditions de recuit des échantillons implantés en gaz

Afin de déterminer l'effet de la température ainsi que du temps de recuit sur la microstructure, des analyses par spectroscopie d'annihilation des positons ont été effectuées suite aux deux mêmes types de recuits que ceux effectués sur les échantillons irradiés aux ions Au (*cf* Chapitre III), à l'exception des recuits par paliers de température, qui ont cette fois été effectués au laboratoire UO2 du CEA Cadarache. Dans le four du laboratoire UO2, l'atmosphère utilisé est Ar-5%H₂ et la rampe de montée/descente est de 1000°C/h. Les conditions de recuit appliquées aux échantillons implantés en xénon sont récapitulées dans le tableau suivant (« x » signifie « effectué »). Dans certains cas (spécifiés dans le tableau), des observations par MET ont été réalisées.

Température (°C)	Temps (heures)	Cond. Recuit	Xe 800 keV		
			5.10 ¹²	5.10 ¹³	5.10 ¹⁵
-	-	-	x	x	x
600	1	Ar-5%H ₂ Laboratoire UO2 (CEA Cadarache)	x	x	x
800	1		x	x	x
1000	1		x	x	-
1100	1		x	x	x
1200	1		x	x	-
1300	1		x	x (MET)	x
1400	1		x	x	-
1500	1		x	-	x
1300	2	Ar-5%H ₂	-	x	x
	5	CEMHTI	-	x	x
	8	(Orléans)	-	x (MET)	x
	10		x	-	-

Tableau 21 – Conditions de recuit des échantillons implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences

Nous commencerons par étudier l'effet de la température sur les défauts lacunaires, principalement par SAP. Parmi ces échantillons, un a été observé par MET dans le but de caractériser l'évolution thermique des cavités. Les résultats sont présentés pour chaque fluence d'implantation. Nous commencerons par traiter l'échantillon le plus fortement implanté, puis nous examinerons la moyenne fluence, et enfin la faible fluence. Nous nous intéresserons ensuite à l'effet du temps de recuit sur l'évolution des défauts. Pour cela, des recuits cumulés à 1300°C pendant 2, puis 5, puis 8 heures (pour un total de 15 heures de recuit) sont effectués sur deux échantillons implantés à 5.10¹³ et à 5.10¹⁵ ions.cm⁻². L'échantillon implanté à la plus faible fluence n'a subi qu'un seul recuit, à 1300°C pendant 10 heures. Ces échantillons sont caractérisés par SAP après chaque recuit, puis par MET dans certains cas.

IV.3.2. Effet de la température de recuit sur les défauts lacunaires

IV.3.2.i. Implantation de xénon à 5.10¹⁵ ions.cm⁻²

D'après la simulation SRIM, l'implantation de xénon à 800 keV à la fluence de 5.10¹⁵ ions.cm⁻² conduit à un maximum d'endommagement de 27,8 dpa et à une concentration de xénon de 3,1.10²⁶ ions.m⁻³. Si le gaz a un effet sur l'évolution thermique de la microstructure, il est probable que celui-ci soit le plus visible pour ces conditions d'implantation. La Figure 87 présente les mesures expérimentales $S(E)$ et $W(E)$ obtenues sur ces échantillons recuits entre 600 et 1500°C par paliers de 1 heure sous Ar-5%H₂. Cette figure présente également les ajustements VEPFIT effectués sur chaque mesure. Ces derniers sont représentés en ligne continue.

Pour une meilleure lisibilité, les mesures effectuées après les recuits entre 20 et 800°C sont présentées sur la Figure 87 (a) et (b), et celles après les recuits entre 800 et 1500°C sur la Figure 87 (c) et (d). La mesure après le recuit à 800°C, présentée sur chaque partie de la Figure 87, sert de repère.

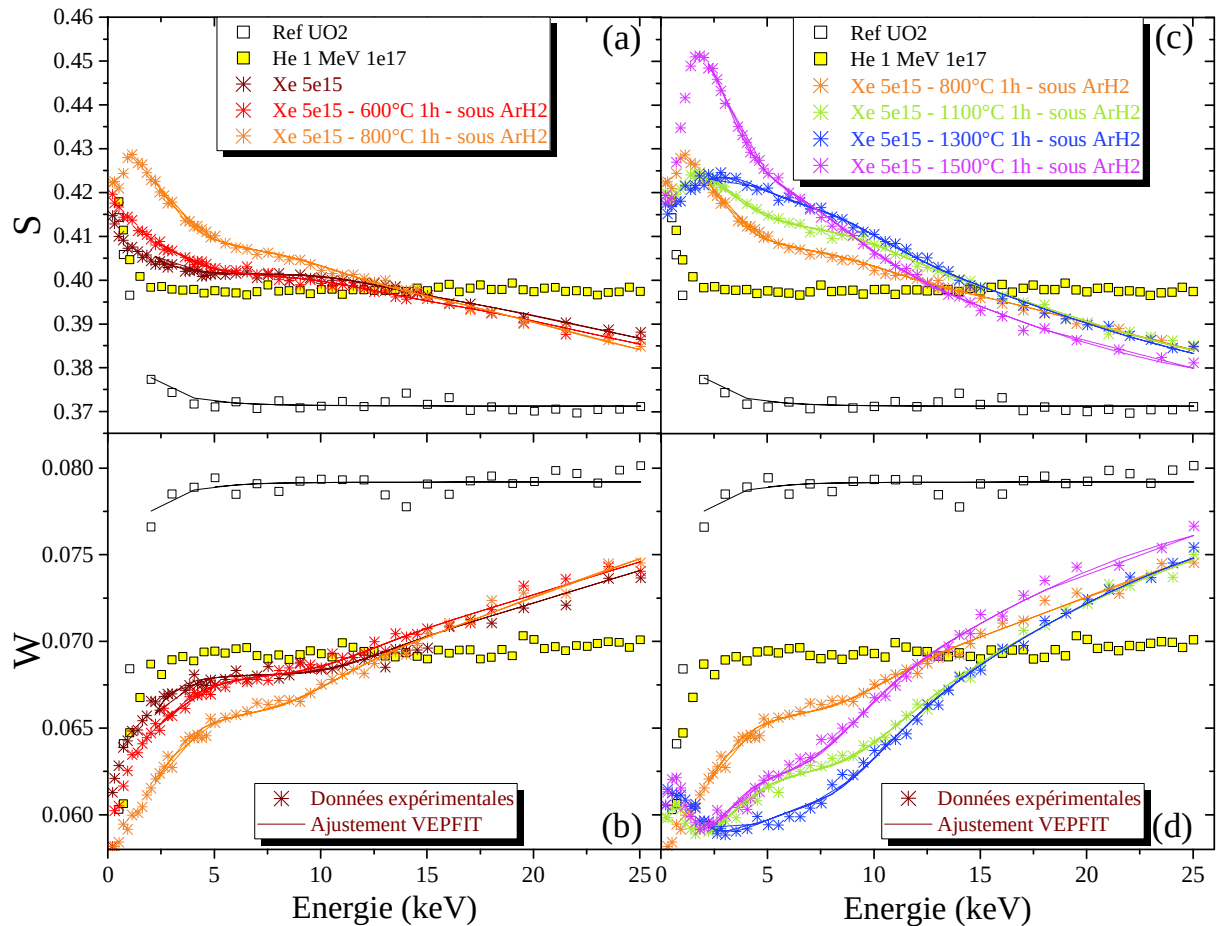


Figure 87 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à $5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} , et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5% H_2 , et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) et (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) et (d) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Nous observons sur les mesures brutes que pour des positons d'énergie comprise entre 0,5 et 12 keV, les caractéristiques d'annihilation des positons de faible moment et de fort moment se placent respectivement largement au-dessus et au-dessous de S_S et de W_S , et ce pour toutes les températures investiguées dans ce travail. Sur les courbes expérimentales $S(E)$ et $W(E)$, une évolution vers l'apparition d'un pic entre 2 et 2,5 keV est constatée à partir de 800°C. Nous observons également à cette température l'apparition d'un épaulement pour une énergie des positons autour de 9 keV. Néanmoins, à 1500°C cet épaulement paraît moins marqué. Pour les échantillons recuits à partir de 800°C, le paramètre S diminue et le W augmente progressivement au-delà du pic entre 2 et 2,5 keV et jusqu'à 25 keV. A 600°C, les valeurs de S diminuent et de W augmentent à partir de 12 keV.

Par rapport à l'échantillon tel qu'implanté, l'ajustement VEPFIT des mesures expérimentales $S(E)$ et $W(E)$ nécessite une nouvelle couche, dès le premier recuit à 600°C. L'ajustement des courbes expérimentales est donc réalisé avec un modèle à quatre couches homogènes (la quatrième correspondant à une couche non endommagée présentant les caractéristiques de l' UO_2 vierge). L'ensemble des données issues de l'ajustement des courbes expérimentales sont reportées en Annexe 1.

La Figure 88 suivante présente les valeurs du paramètre S en fonction de la profondeur sondée par les positons, issues de l'ajustement VEPFIT pour toutes les températures de recuit et comparées aux résultats obtenus dans l'échantillon implanté non recuit.

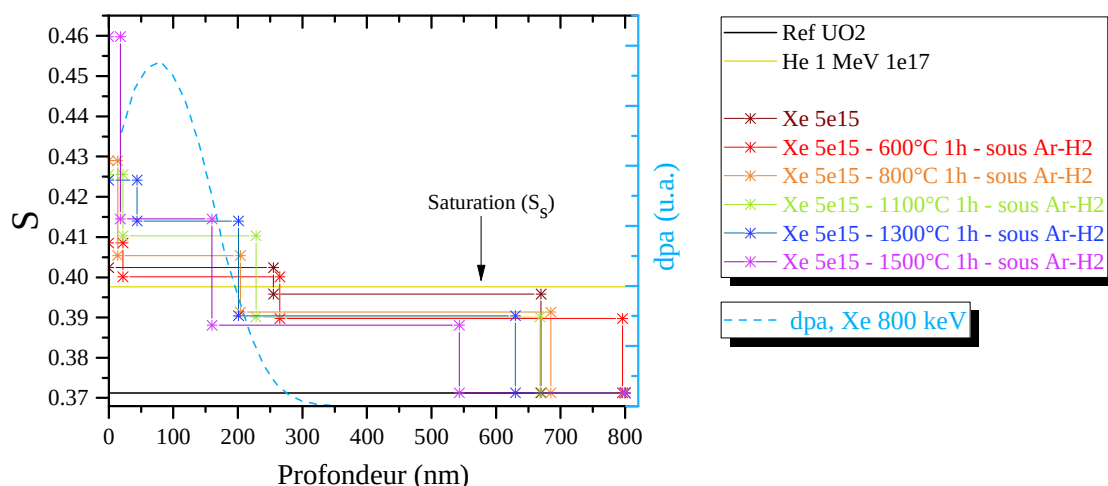


Figure 88 – Caractéristique d'annihilation S en fonction de la profondeur des couches mises en évidence par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à $5 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5% H_2

D'après cette figure, la zone sondée par les positons présente un gradient de S avec une valeur plus élevée près de la surface, et ce pour toutes les températures. L'épaisseur de la couche en proche surface s'étend jusqu'à 20 à 45 nm, la seconde couche s'étend jusqu'à une profondeur qui varie entre 150 et 260 nm, et la troisième couche jusqu'à une profondeur de 550 à 800 nm. Globalement, la température n'a pas d'effet significatif sur la profondeur de ces trois couches. En revanche, l'amplitude des variations de S avec la profondeur semble augmenter avec la température jusqu'à 250 nm, profondeur à partir de laquelle la variation de ce paramètre avec la température ne paraît plus significative.

De façon analogue à l'analyse des échantillons tels qu'implantés, l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température et en fonction de la profondeur est décrite à 20 nm, à 140 nm, et à 280 nm.

Nous présenterons les résultats de ces ajustements sous la forme de deux graphiques, représentant respectivement S en fonction de la température et S en fonction de W , pour chaque profondeur caractéristique. La Figure 89 présente la variation de S à 20 nm, la Figure 90 celle à 140 nm, et enfin la Figure 91 celle à 280 nm.

• **Résultats de l'ajustement autour de 20 nm (rapport [Xe]/dpa faible)**

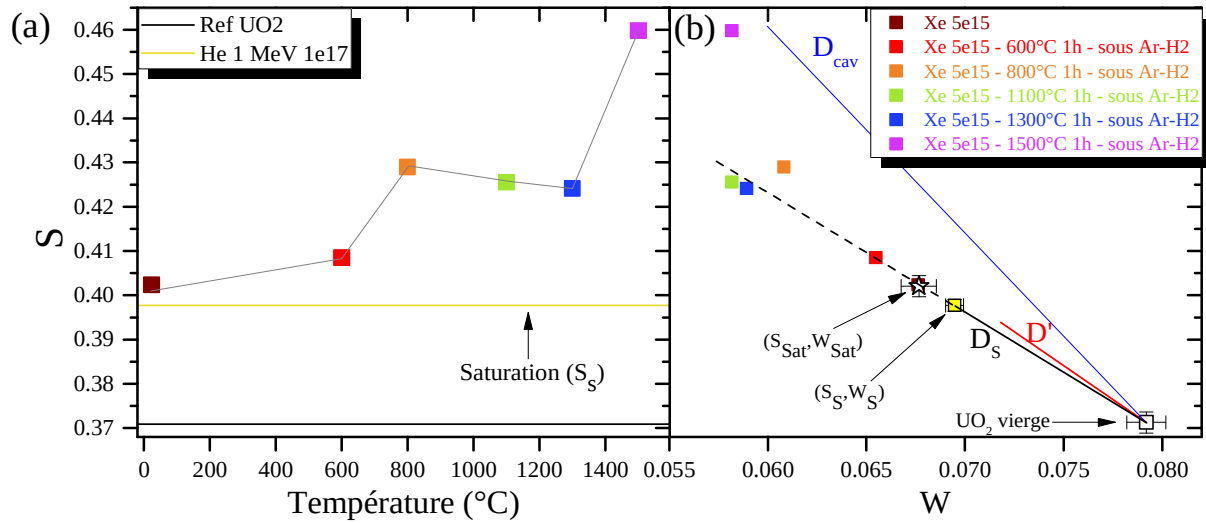


Figure 89 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la température et (b) en fonction de W , déterminée à 20 nm par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂

D'après la Figure 89 (a), sur les premiers 20 nm sous la surface environ, la zone endommagée évolue significativement avec la température. On constate que le paramètre S augmente entre 20 et 800°C. Sur la Figure 89 (b), nous observons que le point à 600°C se situe au-delà du point de saturation $S_{Sat}(W_{Sat})$ (représenté par le symbole étoile) et s'aligne dans le prolongement de D_s . A 800°C, le point $S(W)$ est situé sur une autre droite, au-dessus de la droite D_s , ce qui suggère la formation d'un autre type de défaut, de volume libre plus important. Entre 800 et 1300°C, le paramètre S diminue légèrement et le paramètre W diminue également, mais de façon plus nette. Les points $S(W)$ des recuits à 1100 et 1300°C se placent très légèrement en dessous du prolongement de D_s . Cela suggère une possible évolution de l'environnement chimique autour du positon au moment de son annihilation. Enfin, nous observons que le paramètre S augmente significativement entre 1300 et 1500°C. Le point $S(W)$ à 1500°C se place près de la droite D_{cav} , caractéristique de l'annihilation des positons dans les cavités de diamètre compris entre 1 et 10 nm [51]. Cela suggère la présence d'un autre type de défaut de volume libre très important, proche de celui de ces cavités.

• **Résultats de l'ajustement autour de 140 nm (rapport [Xe]/dpa augmente)**

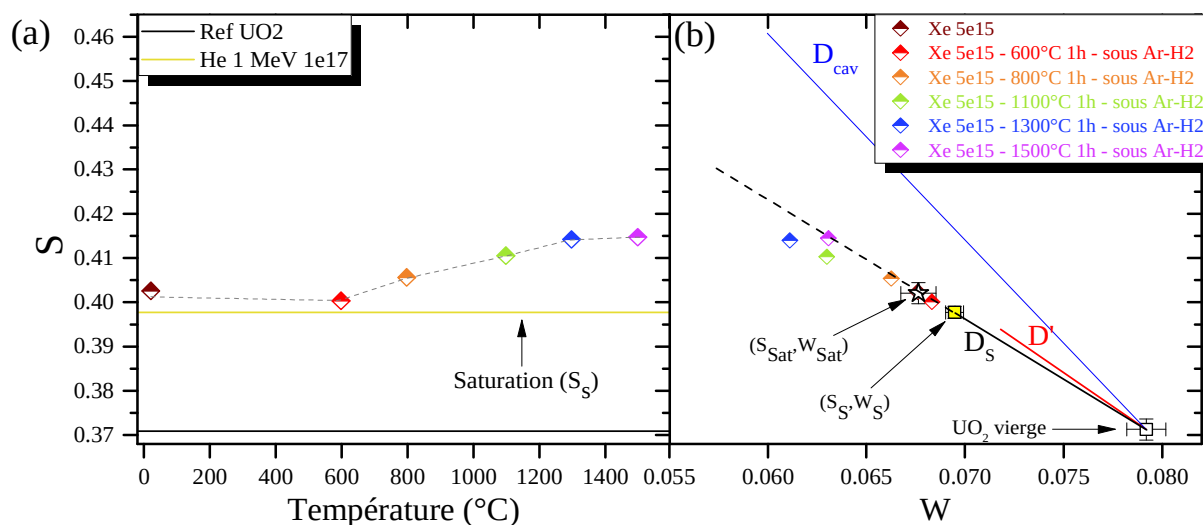


Figure 90 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la température et (b) en fonction de W , déterminée à 140 nm par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂

Nous constatons sur la Figure 90 (a) que le paramètre S , déterminé à 140 nm, n'évolue pas entre 20 et 600°C puis augmente progressivement avec la température entre 600 et 1300°C. Entre 1300 et 1500°C, ce paramètre ne semble plus évoluer.

D'après la Figure 90 (b), les points $S(W)$ obtenus après un recuit à 600 et 800°C se placent dans le prolongement de D_s . Puis, nous observons que les recuits à 1100 et 1300°C font passer les caractéristiques d'annihilation des positons en-dessous du prolongement de la droite D_s . Cela suggère que l'environnement chimique autour du positon au moment de son annihilation est différent pour ces conditions de recuits. Enfin, après le recuit à 1500°C, S ne varie pas mais W augmente et le point $S(W)$ se place dans le prolongement de la droite D_s , suggérant à nouveau un changement d'environnement chimique.

• **Résultats de l'ajustement autour de 280 nm (rapport [Xe]/dpa élevé)**

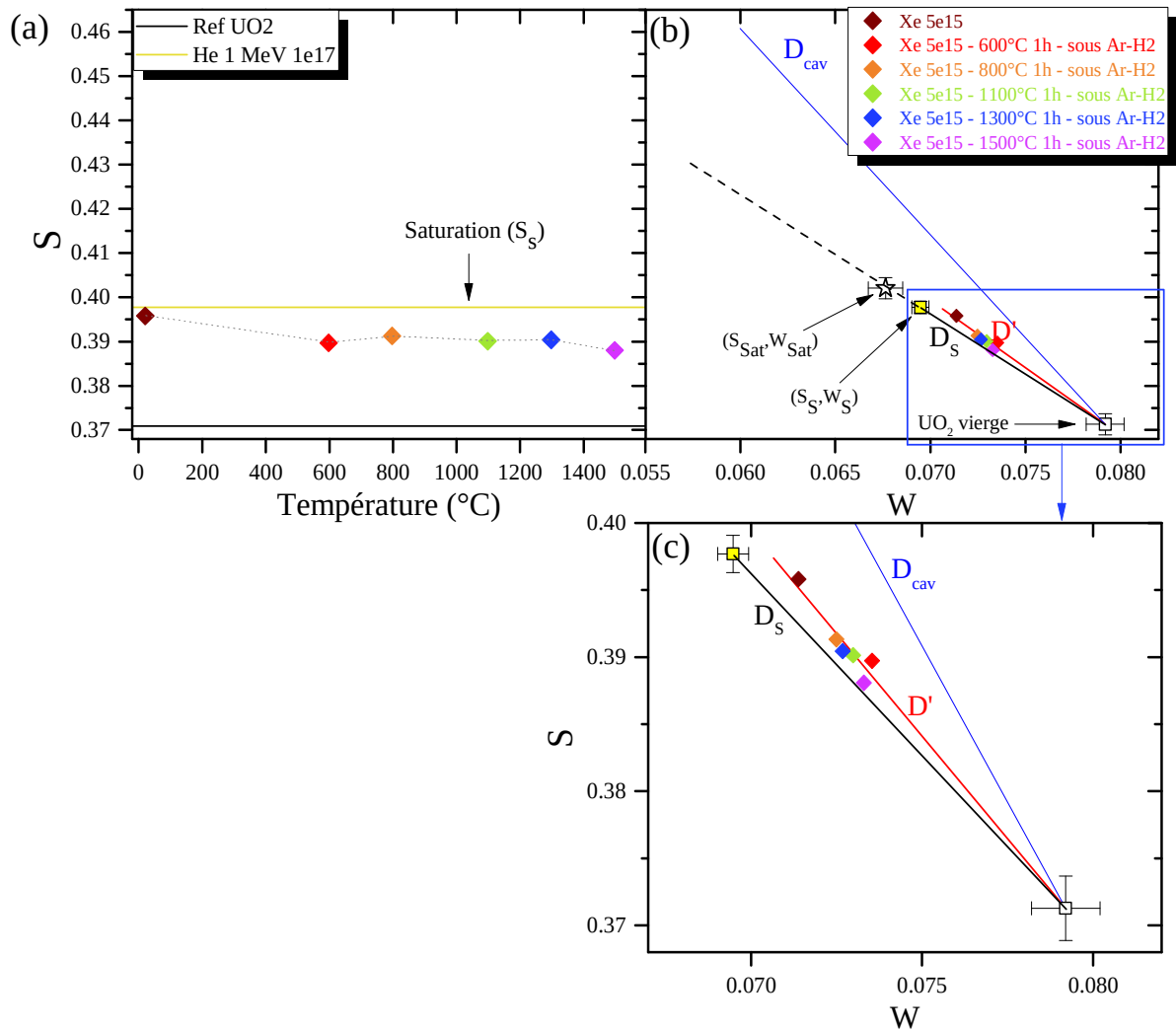


Figure 91 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la température et (b) et (c) en fonction de W , déterminée à 280 nm par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂

Autour de 280 nm, nous constatons que le paramètre S diminue de façon significative entre 20 et 600°C, puis n'évolue que très légèrement avec la température. D'après la Figure 91 (b), tous les points $S(W)$ se placent globalement sur la droite D' , mis à part le point obtenu après le recuit à 1500°C qui se rapproche de la droite D_s . La nature des défauts détectés dans cette zone ne semble pas évoluer significativement au cours des recuits, mais il est probable que le rapprochement du point $S(W)$ après le recuit à 1500°C traduise une légère diminution du volume libre des défauts ou de leur densité.

• **Résumé**

D'après ces expériences de recuit, nous avons observé différents comportements thermiques des défauts en fonction de la profondeur dans l'échantillon et donc du rapport [Xe]/dpa. Dans une zone où le rapport est faible (jusqu'à 20 nm sous la surface), nous observons globalement une augmentation significative du volume libre des défauts avec la température, jusqu'à former à 1500°C des défauts dont les caractéristiques sont proches de celles des cavités définies dans l'étude de Belhabib [51]. Dans la zone où la concentration de gaz est maximale (140 nm), nous observons également une augmentation progressive du volume libre et de la densité des défauts lacunaires avec la température

mais de façon moins importante que dans la zone en proche surface. A 1100 et 1300°C, nous avons observé une modification de l'environnement chimique des défauts détectés, et cela de façon plus marquée à 140 nm. Enfin, pour un rapport [Xe]/dpa très élevé (autour de 280 nm), nous observons très peu d'évolution des défauts avec la température.

IV.3.2.ii. Implantation de xénon à 5.10^{13} ions.cm⁻²

D'après la simulation SRIM, l'implantation de xénon à 800 keV à la fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻² conduit à un maximum d'endommagement de 0,27 dpa et à un maximum de concentration en xénon de $3,1.10^{24}$ ions.m⁻³.

IV.3.2.ii.a. Mesures par SAP

La Figure 92 présente les mesures brutes obtenues sur ces échantillons recuits entre 600 et 1500°C par paliers de 1 heure sous Ar-5%H₂. Pour une meilleure lisibilité, les mesures après les recuits entre 20 et 1100°C sont présentées sur la Figure 92 (a) et (b), et celles après les recuits entre 1100 et 1500°C sur la Figure 92 (c) et (d). La mesure après le recuit à 1100°C, présentée sur chaque partie de la Figure 92, sert de repère.

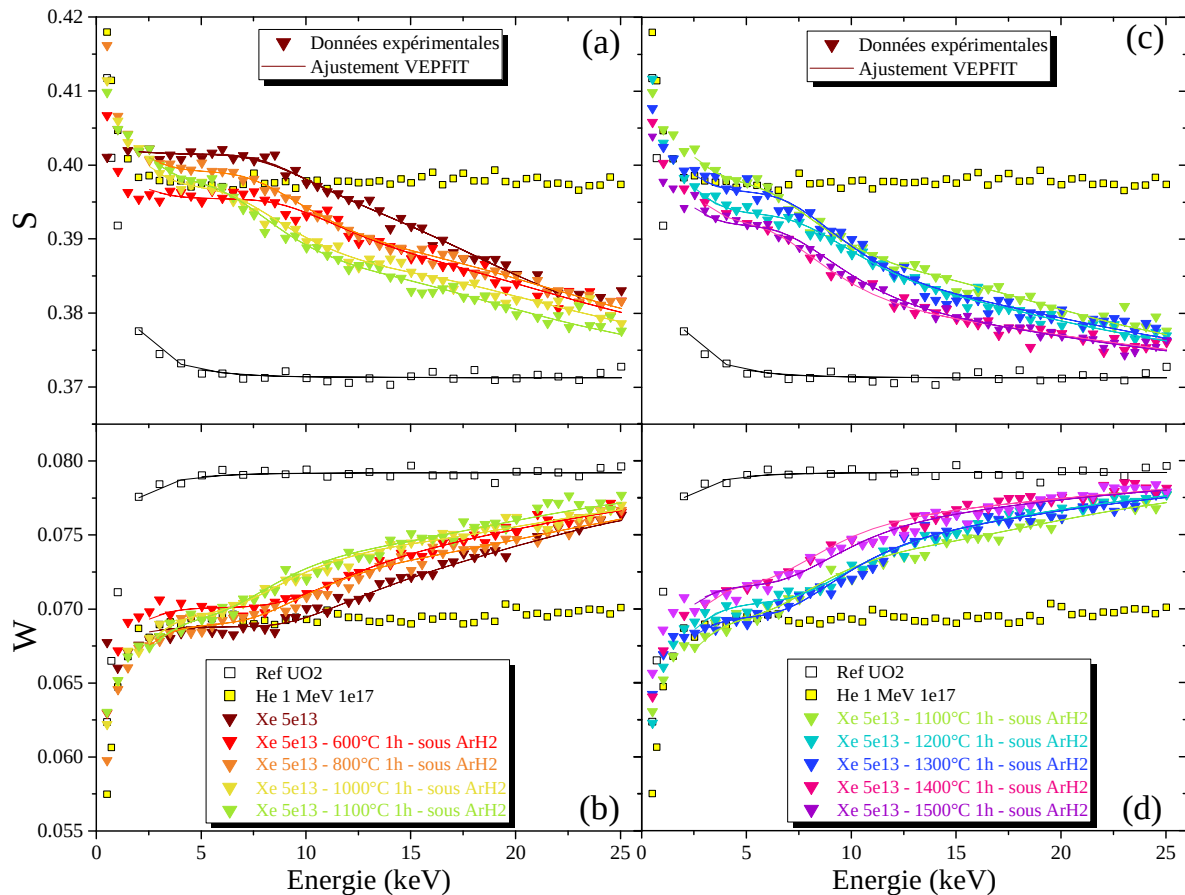


Figure 92 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions.cm⁻², et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous Ar-5%H₂, et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) et (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) et (d) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Une première observation des mesures brutes permet de constater une diminution globale de S et une augmentation de W lorsque la température augmente. Par rapport aux mesures réalisées sur l'échantillon plus fortement implanté (Figure 87), nous n'observons pas de pic autour de 2 keV. Dans

ces conditions, il n'a pas été nécessaire d'ajouter une couche supplémentaire dans les 140 premiers nm, comme dans le cas de l'échantillon implanté à forte fluence et recuit. Les courbes expérimentales peuvent être ajustées avec VEPFIT en utilisant un modèle à trois couches, la troisième correspondant à une couche non endommagée présentant les caractéristiques de la référence UO_2 . Les données issues de l'ajustement des courbes expérimentales sont reportées en Annexe 1. Les ajustements VEPFIT effectués sont tracés en ligne continue sur la Figure 92 pour chaque mesure. Les variations de S en fonction de la profondeur issues des ajustements, sont rassemblées dans la Figure 93 (a). La première couche a une épaisseur qui varie entre 120 et 210 nm sur l'ensemble des températures de recuit. La profondeur de la seconde couche évolue de 550 nm, estimée après implantation, à une gamme variant de 600 à 750 nm en fonction de la température, après recuit.

De façon analogue aux précédentes analyses, les valeurs de S issues de l'ajustement par VEPFIT sont présentées à 20, à 140, et à 280 nm sous la surface en fonction de la température (Figure 93 (b)) et en fonction des valeurs de W (Figure 93 (c)).

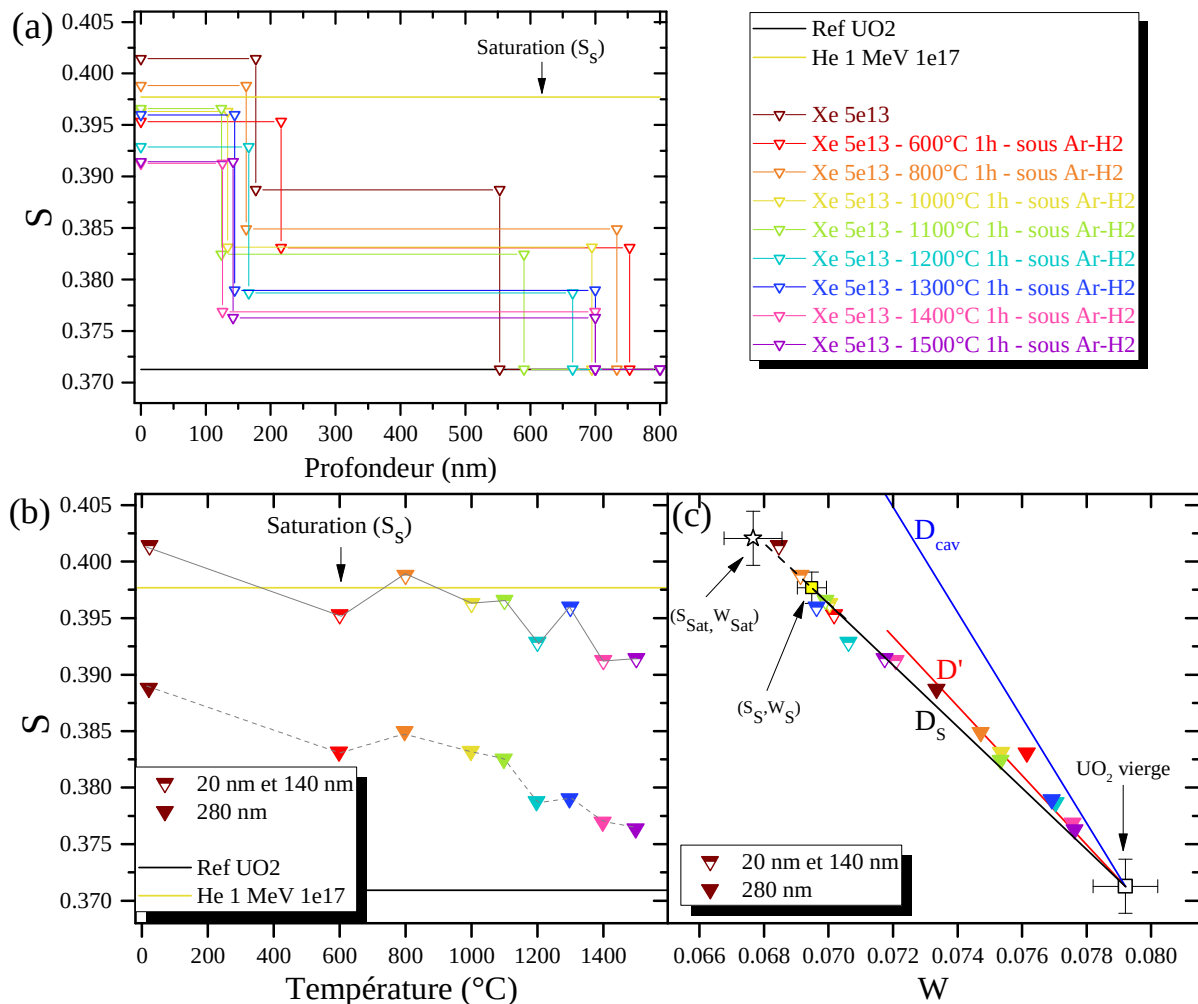


Figure 93 – Caractéristique d'annihilation S des couches mises en évidence par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions. cm^{-2} et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous $\text{Ar}-5\%\text{H}_2$: (a) S en fonction de la profondeur, (b) S en fonction de la température et (c) S en fonction de W

Concernant les zones où le rapport $[\text{Xe}]/\text{dpa}$ est faible et où il augmente pour atteindre la valeur de 0,018 (entre 0 et 140 nm environ), nous observons sur la Figure 93 (b) que le paramètre S varie légèrement en fonction de la température. Il apparaît que le paramètre S diminue à 600°C, puis

augmente à 800°C, puis diminue globalement entre 1000°C et 1400°C. Au-delà de 1400°C, les caractéristiques n'évoluent pas. Sur le graphique $S(W)$ (Figure 93 (c)), nous constatons que ces points se situent sur la droite D_S ou dans son prolongement, excepté pour les points obtenus après les recuits à 1200°C et à 1300°C. Ces derniers se situent en-dessous de D_S , traduisant un changement d'environnement chimique des positons au moment de l'annihilation. Cet effet est plus marqué après le recuit à 1200°C.

Dans la zone où le rapport $[Xe]/dpa$ est élevé (280 nm), nous observons une diminution du paramètre S après le recuit à 600°C, puis une augmentation légère à 800°C. Au-delà de cette température, nous observons une diminution globale de S (Figure 93 (b)). Les points $S(W)$ correspondants se situent principalement sur la droite D' . La diminution de S le long de cette droite signifie que la concentration de ces défauts diminue progressivement quand la température augmente.

IV.3.2.ii.b. Observations par MET

Dans le but de caractériser les amas lacunaires par MET, une lame FIB a été réalisée sur l'échantillon implanté en xénon à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit pendant 1 heure à 1300°C sous Ar-5%H₂ (dont la mesure par SAP a été présentée dans la sous-partie précédente). Les images MET de cet échantillon sont présentées sur la Figure 94 suivante.

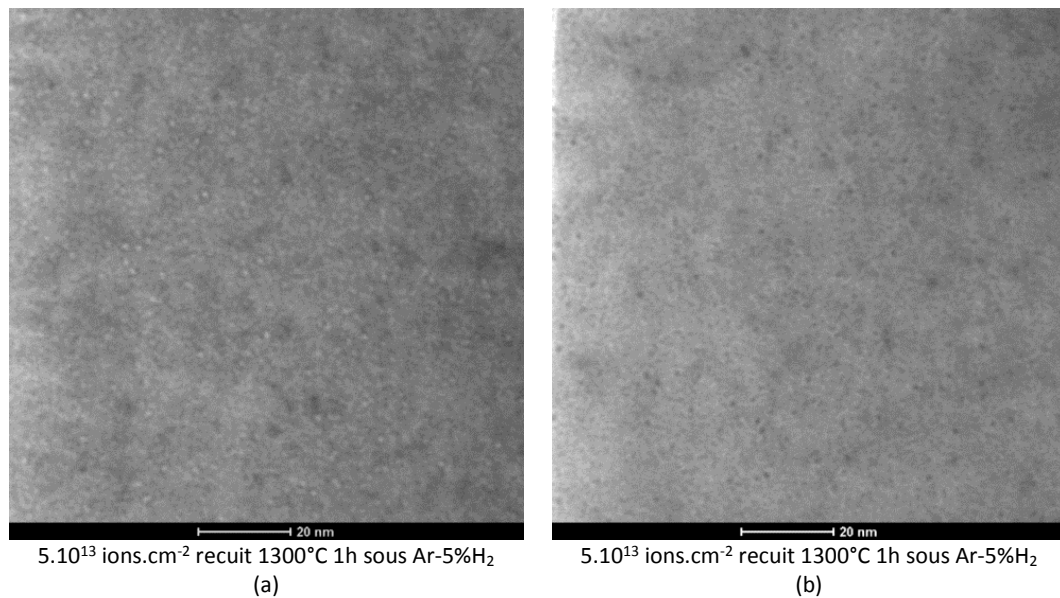


Figure 94 – Images MET en champ clair de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit à 1300°C sous Ar-5%H₂ pendant 1 heure : (a) en conditions de sous-focalisation et (b) en conditions de sur-focalisation

La distribution en taille des cavités observées sur ces images est représentée sur la Figure 95. La densité de cavités s'élève à $(4,44 \pm 1,68).10^{23}$ m⁻³ et leur diamètre moyen est de $0,97 \pm 0,30$ nm.

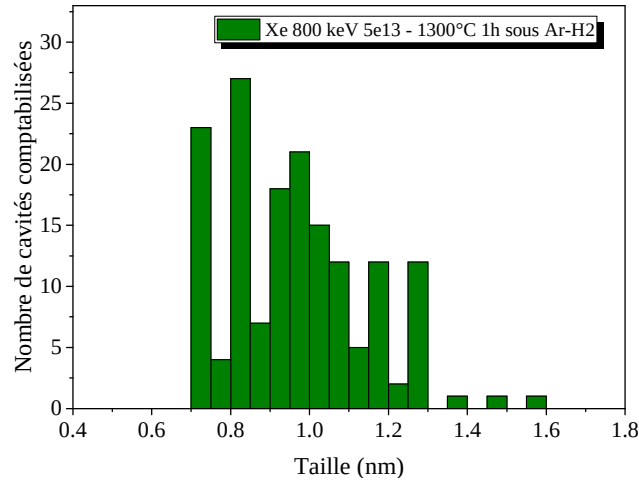


Figure 95 – Distribution en taille des cavités observées au MET de l'échantillon d' UO_2 implanté en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions. cm^{-2} et recuit à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5% H_2

Le taux de dommages induits par les implantations de xénon à 800 keV entre à 5.10^{13} ions. cm^{-2} est de 0,27 dpa au maximum. Pour ce taux de dommages, la littérature rapporte que la densité des cavités après implantation sature entre 2 et 4.10^{24} m^{-3} . La taille des cavités est constante et reste comprise entre 0,7 et 1,4 nm [60], [64], [65]. Sur la base de ces données, nous pouvons en déduire que le recuit à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5% H_2 fait légèrement diminuer la densité de cavités, ce qui a déjà été observé dans la littérature sur des échantillons implantés en gaz puis recuits : Michel [60] détermine une légère diminution de la densité des cavités après un recuit entre 600°C et 1400°C sur des échantillons fortement implantés en gaz (Kr à 4 MeV à 6.10^{16} ions. cm^{-2}). He *et al.* [67] confirme également cette diminution de densité sur le même type d'échantillons implantés (Kr à 1,8 MeV à 5.10^{16} ions. cm^{-2}), et recuits entre 1000°C et 1600°C. En ce qui concerne l'évolution de la taille des cavités, un grossissement est observé après le recuit dans l'étude de Michel [60], associé à un mécanisme de capture d'atomes et de lacunes. Ces mécanismes ont été déduits d'expériences réalisées sur des échantillons fortement implantés en gaz à des fluences supérieures à 7.10^{15} ions. cm^{-2} (générant 4,9 dpa au moins). Nos conditions d'expérience présentent plusieurs différences : d'une part la fluence est 140 fois inférieure, et d'autre part, le rapport des pertes d'énergie ($dE_{\text{élec}}/dx$)/(dE_{nucl}/dx) est moins élevé. Il est donc probable que les quantités de gaz et de défauts lacunaires ne soient pas suffisantes pour engendrer un grossissement des cavités que l'on puisse caractériser par MET.

IV.3.2.iii. Implantation de xénon à 5.10^{12} ions. cm^{-2}

D'après la simulation SRIM, l'implantation de xénon à 800 keV à la fluence de 5.10^{12} ions. cm^{-2} conduit à un maximum de 0,027 dpa, et à une concentration maximale de xénon de $3,1.10^{23}$ ions. m^{-3} . Il faut noter que la valeur de la concentration de xénon est proche de la limite de détection de la spectrométrie d'élargissement Doppler. La Figure 96 présente les mesures brutes obtenues à partir de ces échantillons recuits entre 600 et 1500°C par paliers de 1 heure sous Ar-5% H_2 .

Pour une meilleure lisibilité, les mesures après les recuits entre 20 et 1100°C sont présentées sur la Figure 96 (a) et (b), et celles après les recuits entre 1100 et 1500°C sur la Figure 96 (c) et (d). La mesure après le recuit à 1100°C, présentée sur chaque partie de la Figure 96, sert de repère.

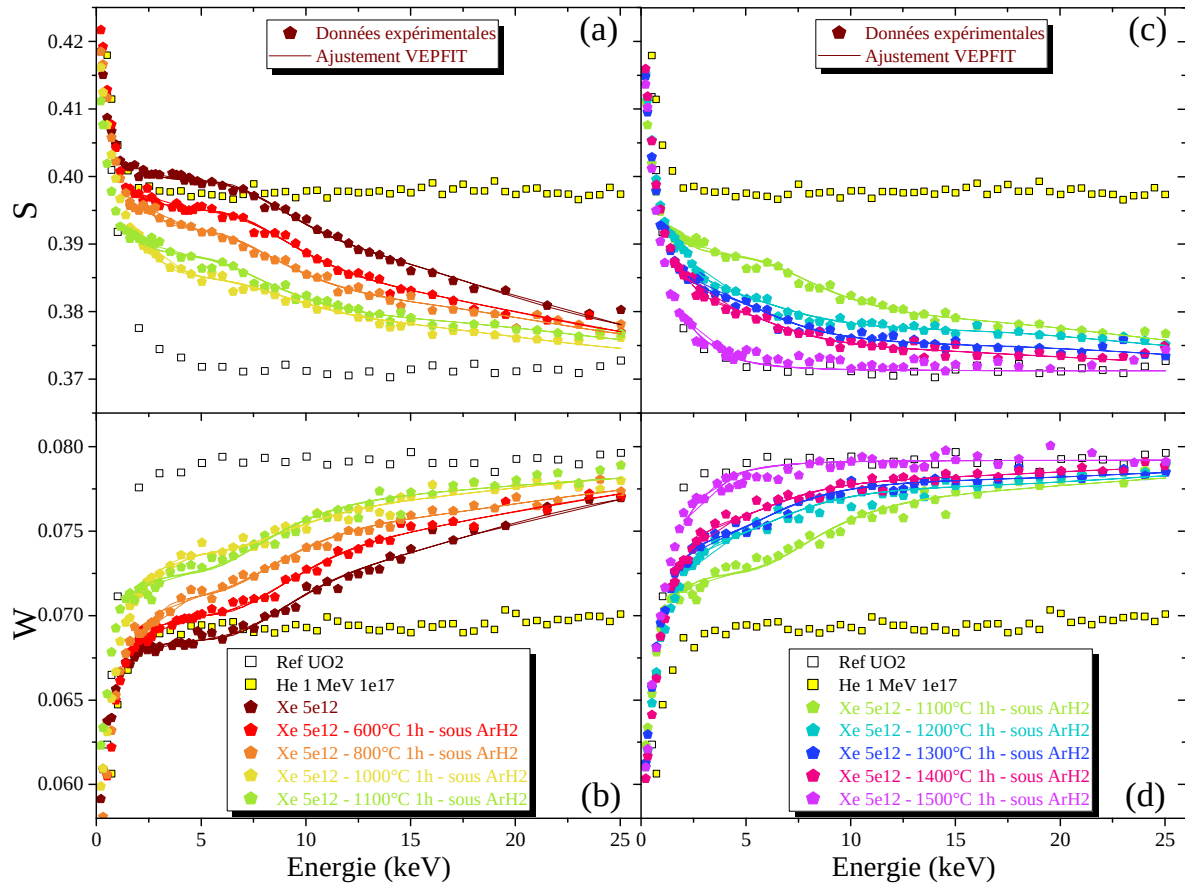


Figure 96 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à $5 \cdot 10^{12}$ ions. cm^{-2} , et recuits 1 heure à chaque température entre 600 et 1500°C sous $\text{Ar-5\%H}_2$, et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) et (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) et (d) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Avec la température de recuit, nous observons globalement une diminution de S et une augmentation de W sur toute la gamme d'énergie des positons, indiquant une évolution de la distribution des défauts sur toute la zone sondée. Une exception peut être relevée entre 1000 et 1100°C, où la tendance est inversée. Néanmoins, ce résultat peut être attribué à une erreur de manipulation lors des analyses résultant d'une inversion d'échantillons. Ce comportement ne sera donc pas discuté. Notons que la mesure effectuée après le recuit à 1500°C se confond avec celle de la référence UO_2 . Cela signifie que le recuit à 1500°C pendant 1 heure permet l'élimination des défauts induits par l'implantation, telle que leur densité devient inférieure à celle du seuil de détection des positons.

Comme pour le précédent échantillon, un modèle à trois couches est nécessaire pour ajuster les courbes expérimentales $S(E)$ et $W(E)$ pour chaque recuit. Les caractéristiques d'annihilation de la dernière couche correspondent à une couche non endommagée présentant les caractéristiques de la référence. Les ajustements VEPFIT effectués sur chaque mesure sont présentés sur la Figure 96. Ces derniers sont tracés en ligne continue. L'ensemble des données issues de l'ajustement des courbes expérimentales sont présentées en Annexe 1.

Les valeurs du paramètre S en fonction de la profondeur sondée par les positons issues des ajustements, sont reportées dans la Figure 97 (a).

IV.3.3. Effet du temps de recuit

La partie précédente a été dédiée aux caractérisations des échantillons après des recuits de 1 heure. Cependant, les mesures de désorption, effectuées dans le but d'obtenir le coefficient de diffusion du xénon, ont été réalisées pendant 8 heures en moyenne. Afin de mieux comprendre quelle est la microstructure dans laquelle diffuse le xénon au cours des mesures de désorption, nous avons caractérisé la microstructure à différentes durées de recuit. Pour cela, des mesures par SAP et par MET (dans certains cas) ont été effectuées sur des échantillons implantés à 5.10^{12} , 5.10^{13} et 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant différentes durées comprises entre 2 et 15 heures.

L'ensemble des analyses des mesures par SAP et des observations par MET de ces échantillons sont présentées en Annexe 5. Nous avons constaté que dans le cas des échantillons implantés à partir de 5.10^{13} ions.cm⁻², les caractéristiques d'annihilation des positons n'évoluent pas entre 1 et 15 heures de recuit à 1300°C, et ce sur toute la profondeur sondée par les positons. Par MET, nous avons observé l'échantillon implanté à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit pendant 15 heures (3 recuits cumulés) à 1300°C. Par rapport aux caractéristiques des cavités obtenues après 1 heure de recuit (présentées au paragraphe IV.3.2.ii.b), nous montrons que le temps de recuit n'a d'effet ni sur la densité des cavités, ni sur leur taille. Les caractéristiques des cavités sont donc stables en température, pour ces conditions d'implantation et de recuit. Nous remarquons de plus que ce résultat est cohérent avec les mesures par SAP où nous n'observons pas d'évolution avec le temps de recuit.

En revanche, concernant l'échantillon implanté à la fluence la plus faible (5.10^{12} ions.cm⁻²), la densité des défauts diminue avec la durée entre 1 et 10 heures de recuit à 1300°C, et les valeurs de S et de W obtenues après 10 heures de recuit sont celles de l'annihilation des positons dans de l'UO₂ non endommagé. Cela signifie que les défauts lacunaires sont éliminés au cours du temps de recuit à 1300°C, pour cette fluence.

IV.3.4. Discussion des résultats obtenus sur les échantillons implantés en xénon et recuits sous Ar-5%H₂

Nous avons étudié trois échantillons, implantés en xénon respectivement à 5.10^{15} , 5.10^{13} et 5.10^{12} ions.cm⁻². Dans chaque échantillon, nous avons identifié la présence de défauts associés à la lacune d'uranium ainsi que des nano-cavités. La proportion de ces différents défauts évolue avec la profondeur. Dans les 140 premiers nanomètres sous la surface implantée, les défauts associés à la lacune d'uranium semblent être majoritaires par rapport aux cavités. La densité de défauts augmente avec la fluence jusqu'à 5.10^{13} ions.cm⁻², où une saturation du piégeage des positons est observée. Au-delà de 140 nm sous la surface, la proportion de nanocavités par rapport aux défauts associés à la lacune d'uranium semble être suffisante pour distinguer leur présence. La densité des défauts détectés augmente avec la fluence d'implantation. Après recuit, nous avons observé différents comportements des défauts, et ce dans chaque zone investiguée et pour chaque fluence. De plus, l'effet du temps de recuit varie en fonction de la fluence d'implantation. Nous allons voir que l'évolution des défauts dépend de leur quantité initiale (avant les recuits). Les résultats sont discutés pour chaque fluence d'implantation.

Dans l'échantillon fortement implanté, une nouvelle zone est mise en évidence après recuit qui n'existe pas directement après implantation. Elle correspond à une profondeur de 20 nm environ sous la surface. Sur toute la profondeur de l'échantillon, nous observons entre 20 et 1300°C, une évolution

des défauts induits par l'implantation vers des **défauts de volume libre plus grand**. Ce comportement est probablement dû à un **effet d'agglomération des défauts**. Cet effet est moins important dans la zone plus en profondeur, autour de 140 nm. A 280 nm environ, les caractéristiques des défauts (associés en partie aux nano-cavités) n'évoluent pas ou très peu. A 1300°C, le temps de recuit ne fait pas évoluer les caractéristiques des défauts, et ce sur toute la profondeur sondée. Au-delà de 1300°C, les caractéristiques d'annihilation des positons évoluent de nouveau. Dans la zone en proche surface, nous observons de nouveau l'effet d'agglomération et les caractéristiques d'annihilation rejoignent celles associées aux cavités de 1 à 10 nm, définies par Belhabib [51]. A 140 nm cet effet est moins important, et il n'est pas opérant à 280 nm, où nous observons plutôt une légère diminution de la densité de défauts. Ainsi, l'agglomération est de nouveau observée à 1500°C, alors qu'elle ne paraît pas effective avec le temps de recuit à 1300°C. Il est possible qu'à 1500°C, les lacunes thermiques puissent jouer un rôle important sur l'évolution de la microstructure. En considérant l'énergie de formation de la lacune d'uranium (entre 2,61 et 6,82 eV), la quantité maximale de lacunes formées peut atteindre $9,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ à 1500°C pour l'énergie de formation la plus faible. Cette quantité paraît faible pour être détectée par les positons. En revanche, la quantité maximale de lacunes d'oxygène est estimée⁴ à $1,1 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ à 1500°C, et il est donc plus probable que celles-ci aient un impact significatif sur l'évolution de la microstructure. Dans le cas particulier de cet échantillon, pour lequel de nombreux amas de lacunes formés par l'agglomération sont présents à 1300°C, il est probable que la quantité de lacunes thermiques formées à 1500°C puisse alimenter ces amas et favoriser l'agglomération. En effet, la probabilité que les lacunes thermiques rencontrent d'autres défauts le long de leur parcours de diffusion est d'autant plus grande que ces défauts sont gros et nombreux. Il faut noter que ce comportement n'est observé que dans cet échantillon. Nous supposons alors que les lacunes thermiques ont une influence significative uniquement pour ces conditions d'implantation, c'est-à-dire lorsque des amas lacunaires, qui peuvent agir comme des germes pour l'agglomération, existent déjà.

Dans l'échantillon moyennement implanté, nous avons mis en évidence une légère diminution de la quantité de défauts entre 20 et 600°C (sur tout le profil endommagé), qui peut être attribuée à la recombinaison $I_O - V_O$, puisque ces défauts sont mobiles dans cette gamme de températures [27], [100], [101]. Au-delà de 600°C, nous n'observons **pas d'évolution significative des défauts**, dans une zone comprise entre la surface et 140 nm, et à 280 nm sous la surface, la densité de défauts (associés en partie aux nano-cavités) diminue légèrement. Le temps de recuit à 1300°C n'a pas d'influence sur les caractéristiques des défauts. Cela est cohérent avec l'observation au MET de l'échantillon après recuit, où une légère diminution de la densité des cavités est constatée par rapport à l'échantillon tel qu'implanté, et pas d'évolution significative avec le temps de recuit. Dans ce cas, **le mécanisme de dissociation des clusters est probablement en compétition avec un mécanisme d'agglomération**, ce qui induit une non-évolution apparente des caractéristiques des défauts.

Dans l'échantillon faiblement implanté, nous avons observé **la diminution progressive de la densité des défauts** avec la température et le temps de recuit. Le recuit à 1500°C pendant 1 heure ou à 1300°C pendant 10 heures de cet échantillon permet notamment d'éliminer la plupart des défauts induits par l'implantation (sur toute la profondeur). Ce comportement résulte très probablement de **la dissociation des clusters** en plus petits défauts qui, sous l'effet de la température, peuvent migrer vers les joints de grains ou les surfaces libres. Entre 20 et 600°C, il est probable que la diminution de la

⁴ La concentration de lacunes thermiques est estimée à partir de l'énergie de formation à 0 K de la lacune d'oxygène (ou d'uranium) en négligeant le terme entropique [17], [18].

densité de défauts dans cette gamme de températures soit en partie due au mécanisme de recombinaison $I_O - V_O$.

Par la suite, il serait intéressant d'effectuer plus d'observations par MET pour alimenter la discussion autour de l'évolution thermique des amas de défauts lacunaires. Cela permettrait d'étudier le comportement thermique des cavités pour les échantillons implantés à des fluences inférieures ou égales à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuits, pour lesquelles nos études par SAP suggèrent une diminution de leur densité dans une zone autour de 280 nm avec la température. De plus, l'observation de l'échantillon implanté à forte fluence permettrait de vérifier l'hypothèse de la présence de grosses cavités (de l'ordre de 1 à 10 nm de diamètre) dans la zone en proche surface, ainsi que de déterminer si la densité des cavités présentes autour de 280 nm est stable. Ces caractérisations aideraient à identifier les défauts lacunaires mis en évidence par SAP.

Cette étude nous a permis d'obtenir des données sur l'évolution des défauts présents après implantation de gaz dans l'UO₂ avec la température et avec le temps de recuit. Les différences de comportement thermique des défauts en fonction de la fluence suggèrent que la nature des défauts évolue selon le **taux d'endommagement** induit par l'implantation. En température, nous avons mis en évidence deux mécanismes en compétition : l'**agglomération** des petits défauts en clusters de lacunes et la **dissociation** des clusters en plus petits défauts. La balance entre les deux phénomènes semble dépendre de la **quantité de germes de défauts initiale**. Nous avons également évoqué le fait que les lacunes thermiques puissent jouer un rôle sur le mécanisme d'agglomération à haute température, notamment lorsque des germes de défauts sont présents en grande quantité. Dans cette discussion, nous n'avons pas mentionné la présence de gaz. Pourtant, dans ces échantillons, il est fortement probable que le gaz puisse jouer un rôle sur les mécanismes d'évolution de la microstructure sous recuit. La partie suivante est consacrée à l'étude de l'effet du gaz sur les défauts et sur leur évolution thermique.

IV.4. EFFET DU GAZ SUR L'EVOLUTION THERMIQUE DES DEFAUTS DANS L'UO₂

Cette partie propose d'identifier l'effet de la présence de gaz sur les défauts et sur leur évolution thermique. Nous avons vu que les distributions des PKA sont similaires pour l'irradiation aux ions Au de 4 MeV et en xénon à 800 keV. A fluences équivalentes, les calculs SRIM suggèrent que les profils des dpa induits par ces deux irradiations sont comparables sur les 100 premiers nanomètres sous la surface. Les interactions des ions avec l'UO₂ sont donc probablement semblables. Néanmoins, nous remarquons que les pertes d'énergie nucléaire des ions xénon sont légèrement (25%) plus faibles que celles des ions Au (voir Figure 39 du Chapitre II). Il en est de même pour les pertes électroniques (84% plus faibles pour le xénon par rapport à l'or). Nous ne pouvons donc pas écarter la possibilité que les natures de défauts soient semblables mais que leurs proportions soient légèrement différentes entre ces deux conditions d'irradiation.

Dans le cas de l'implantation de xénon, le rapport [Xe]/dpa peut atteindre 0,012, tandis que dans le cas de l'or, ce rapport atteint $6,4.10^{-4}$ seulement à 100 nanomètres sous la surface. Si l'on considère que les natures et les proportions des défauts sont identiques dans les deux conditions d'irradiation, la différence des caractéristiques d'annihilation des positons peut être associée à la présence de gaz.

Dans la suite de ce document, nous commencerons par discuter de l'effet du gaz dans les échantillons tels qu'implantés. Puis, nous nous intéresserons à l'effet du gaz sur l'évolution thermique des défauts. Dans chaque partie, nous comparerons les caractéristiques d'annihilation des positons dans les échantillons implantés en gaz et irradiés en or. Cette comparaison n'est valable que dans une zone de l'échantillon entre la surface et 100 nm. Au-delà de cette zone, nous n'avons pas d'éléments de comparaison. Nous proposerons des hypothèses sur l'interaction du gaz avec les défauts sondés par SAP et observés par MET.

IV.4.1. Après implantation

Les caractéristiques d'annihilation des positons dans les échantillons implantés en gaz n'évoluant pas entre 20 et 140 nm pour chaque fluence (comprise entre 10^{12} et 5.10^{15} ions.cm⁻²), nous pourrions directement comparer ces valeurs avec celles obtenues dans les échantillons irradiés Au dans les 100 premiers nanomètres sous la surface, à fluence équivalente.

Nous pouvons remarquer que dans les deux conditions d'irradiation, les défauts sondés par les positons dans les 100 premiers nanomètres sont des défauts associés à la lacune d'uranium tels que des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des défauts de Schottky $V_U 2V_O$, et possiblement des tétralacunes $2V_U 2V_O$. De plus, la littérature a rapporté la présence de cavités nanométriques dans des conditions d'irradiation similaires (pour les fortes fluences). Ce résultat est en adéquation avec les calculs SRIM des profils de dpa et des pertes d'énergie, ainsi que de la distribution des PKA. La seule différence observable entre les mesures des échantillons implantés en gaz ou irradiés en or est la fluence à partir de laquelle le piégeage des positons atteint un état de saturation, (S_{sat}, W_{sat}) . Dans les échantillons irradiés aux ions Au, la saturation est atteinte dès la fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻², alors que dans le cas des échantillons implantés en gaz, elle est atteinte à la fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻².

Il faut tout d'abord rappeler que les paramètres S et W discutés ici sont issus, dans certains cas, d'un ajustement VEPFIT qui modélise le solide en couches endommagées homogènes. De plus, les paramètres d'ajustement sont nombreux, il est donc probable que plusieurs jeux de valeurs soient possibles pour simuler un spectre expérimental donné. Il est donc plus raisonnable de discuter de tendances sur la variation des paramètres S et de W, plutôt que de leurs valeurs absolues. Nous pouvons tout de même évoquer plusieurs facteurs qui pourraient être à l'origine de cette légère différence. Nous avons évoqué le fait que les fluences exactes n'ont pas été vérifiées. Il est possible que la fluence ne soit pas exactement égale à celle annoncée dans ce document. Cependant, l'écart entre la fluence annoncée et la fluence réelle n'atteint pas généralement un ordre de grandeur. Cet argument ne suffit pas pour expliquer la différence vue par les positons. Il faut noter que du gaz est présent dans cette zone (100 premiers nanomètres) pour les échantillons implantés en xénon (voir Figure 82). Il est alors probable que ce dernier ait un effet sur les caractéristiques d'annihilation. En effet, les paramètres S et W de l'échantillon implanté en gaz à 5.10^{12} ions.cm⁻² sont respectivement plus faibles et plus élevés que les caractéristiques obtenues pour l'échantillon irradié avec des ions Au, à la même fluence. Cela suggère que le volume et/ou la densité de défauts lacunaires est plus faible, ce qui pourrait être la conséquence de la présence d'atomes de gaz dans les défauts. Cependant, la concentration maximale prévue par SRIM est de $3,1.10^{23}$ m⁻³ pour la fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻². Cette valeur paraît trop faible pour que des complexes formés avec les atomes de xénon puissent modifier les caractéristiques d'annihilation dans des proportions compatibles avec le domaine de sensibilité des positons. Enfin, comme nous l'avons supposé d'après les calculs SRIM des profils des pertes d'énergie

nucléaire et électronique, il est possible que les densités de défauts induits par l'irradiation dans ces deux conditions ne soient pas tout à fait identiques. Cet argument pourrait effectivement expliquer la différence entre les mesures des échantillons implantés en gaz et celles obtenues dans les échantillons irradiés aux ions Au, mais comme nous l'avons évoqué plus haut, les valeurs de S sont issues d'ajustement VEPFIT, il ne serait donc pas raisonnable de considérer cette différence comme significative. Les mesures par SAP ne permettent donc pas de mettre en évidence un effet de la présence de gaz sur la distribution des défauts après implantation dans les 100 premiers nanomètres.

Concernant les échantillons implantés en xénon, les calculs SRIM prévoient que du gaz soit présent dans une zone plus profonde (autour de 280 nm), dans laquelle les positons sondent en partie des défauts plus gros, que nous avons assimilés à des nanocavités. Il est possible que dans cette zone, la nature des défauts générés soit impactée par la présence de gaz. Selon ce scénario, les points $S(W)$ observés dans cette couche seraient caractéristiques de défauts dans lesquels des atomes de xénon pourraient être piégés. Ces défauts décorés conduiraient à des caractéristiques d'annihilation des positons résultant de points $S(W)$ qui se situent sur la droite D' .

IV.4.2. Après recuit dans les 100 premiers nanomètres

Rappelons que nous avons mis en évidence plusieurs stades de recuit des défauts induits par l'irradiation aux ions Au de 4 MeV, dans les 100 premiers nanomètres sous la surface. Le premier stade a été observé entre 20 et 600°C, où la concentration de défauts diminue et/ou la proportion des défauts change, quelle que soit la fluence d'implantation. La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène semble être le mécanisme le plus probable pour expliquer cette diminution. Il est également probable que les lacunes d'uranium puissent migrer à cette température. A partir de 600°C, nous avons observé une augmentation du volume libre et/ou de la concentration de défauts. Nous avons proposé que ce comportement soit dû à la compétition entre un mécanisme d'agglomération et un mécanisme de dissociation des défauts. Ces phénomènes semblent être d'autant plus importants que la quantité de défauts initiale (après irradiation) est grande. Au-delà de 1100°C pour les faibles fluences et 1300°C pour la plus forte fluence, les caractéristiques d'annihilation changent de nouveau. Pour l'échantillon faiblement implanté, le mécanisme de dissociation semble être prépondérant et d'autant plus important que la température et le temps de recuit sont grands. Pour les autres fluences, le mécanisme le plus prépondérant n'est pas connu.

Afin d'illustrer les différences entre l'évolution thermique des défauts induits par l'implantation de gaz d'une part et l'irradiation aux ions Au d'autre part, les variations de S avec la température et avec W , dans les 100 premiers nanomètres de chaque échantillon sont tracées sur un même graphique.

Les Figure 98, Figure 99 et Figure 100 représentent les variations de S en fonction de la température et de W , pour les échantillons implantés en gaz et irradiés aux ions Au respectivement à 5.10^{15} , 5.10^{13} et 5.10^{12} ions.cm⁻², et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂.

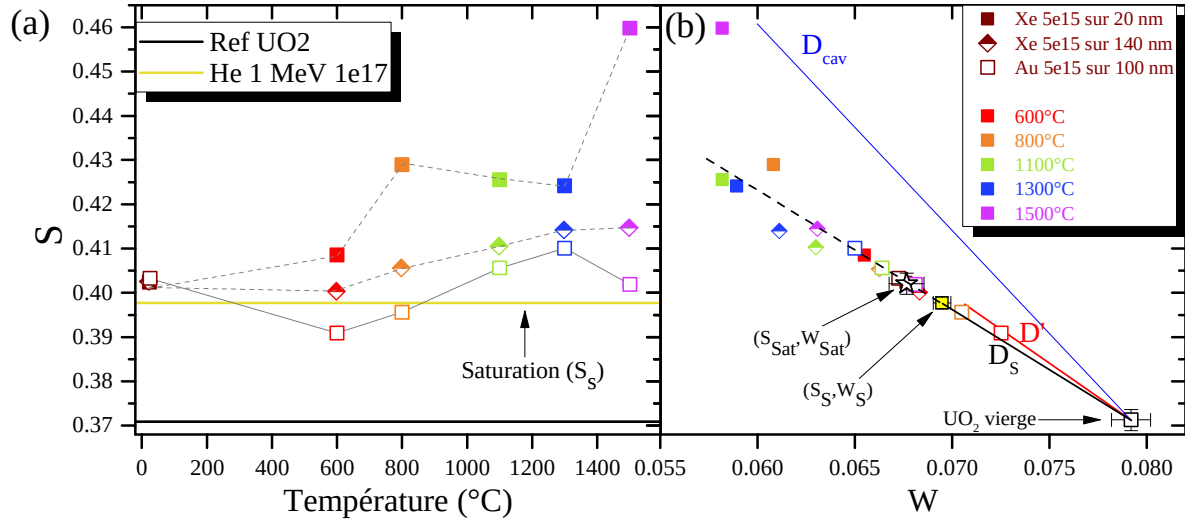


Figure 98 – Comparaison des variations de S (a) avec la température et (b) avec W des échantillons implantés en xénon à 800 keV ou irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{15} ions.cm⁻², et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

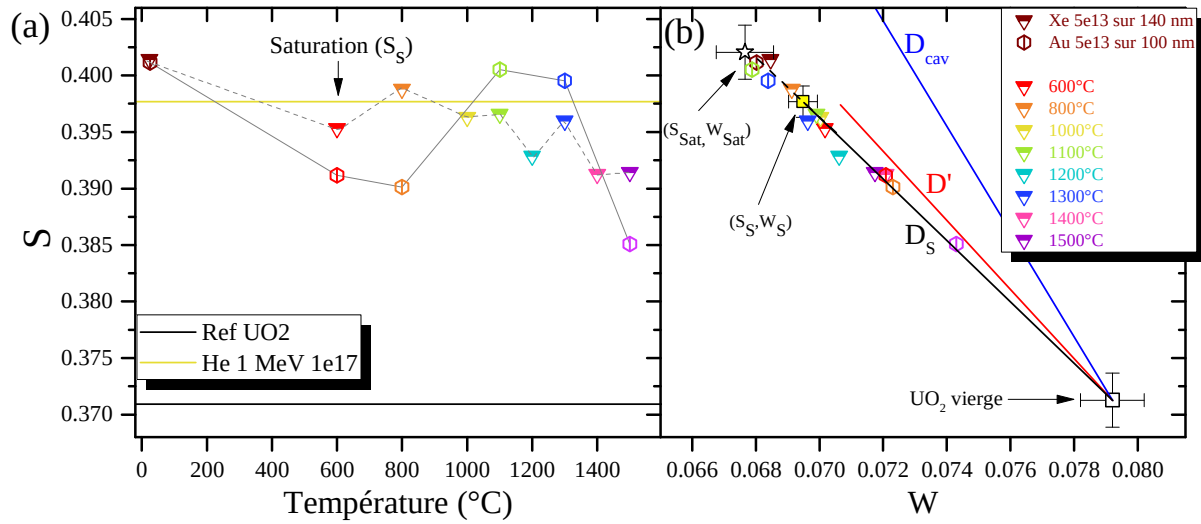


Figure 99 – Comparaison des variations de S (a) avec la température et (b) avec W des échantillons implantés en xénon à 800 keV ou irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{13} ions.cm⁻², et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

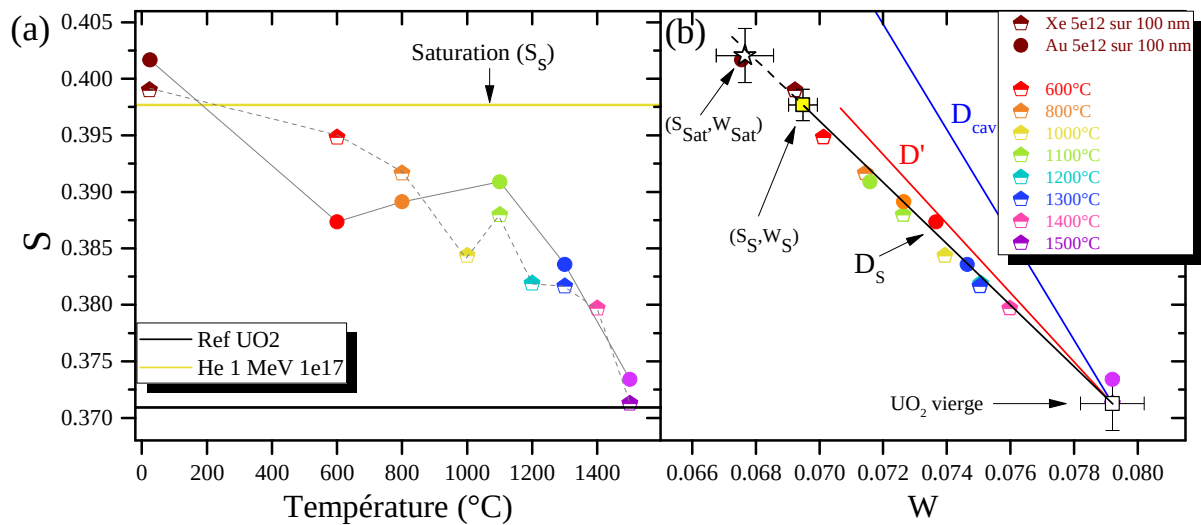


Figure 100 – Comparaison des variations de S (a) avec la température et (b) avec W des échantillons implantés en xénon à 800 keV ou irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{12} ions.cm⁻², et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

Premièrement, nous pouvons constater sur ces trois figures que le premier stade de recuit entre 20 et 600°C est moins marqué dans le cas des implantations en gaz, pour la faible et la moyenne fluence, et n'est pas visible dans le cas de la forte fluence. Au-delà de cette température, nous n'observons pas la même évolution des défauts lorsque le gaz est présent, notamment lorsqu'il est implanté en grande concentration. En effet, des différences importantes sont observées entre les échantillons implantés en gaz et irradiés aux ions Au à $5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻². Pour les plus faibles fluences, les différences sont essentiellement discutables dans le domaine de température autour de 600 et 800°C.

IV.4.2.i. Entre 20 et 600°C

Nous avons remarqué que la diminution de S et l'augmentation de W ne sont pas aussi importantes lorsque le gaz est présent. Cela signifie que la diminution de la densité de défauts est moindre, ou bien que la proportion des défauts évolue différemment. Nous avons vu que dans ce domaine de températures, la recombinaison des interstitiels d'oxygène I_O avec les lacunes d'oxygène V_O joue un rôle majeur et que la migration des lacunes d'uranium V_U pouvait aussi contribuer à l'évolution de la microstructure. Les différences observées entre les implantations en gaz et les irradiations aux ions Au suggèrent que soit la recombinaison $I_O - V_O$ est moins importante, soit la migration de V_U ne conduit pas à la même évolution de la microstructure. Il a été montré par DRX que les implantations de xénon à 390 keV ou d'or à 4 MeV ne conduisaient pas à la même évolution de la microstructure entre 0 et 700°C [27]. En effet, comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre I, deux stades de recuit (à 200°C et à 500°C) sont mis en évidence dans l'échantillon irradié aux ions Au à 4 MeV, conduisant à une diminution de la densité de défauts. Le premier stade à 200°C serait lié à la recombinaison $I_O - V_O$, et le deuxième à 500°C serait dû à la migration des lacunes d'uranium. Pour l'échantillon implanté en gaz, seul le stade de recuit à 200°C est clairement observé. Les valeurs de S plus élevées, mesurées après le recuit à 600°C dans les échantillons implantés en gaz, par rapport aux valeurs des échantillons implantés aux ions Au, pourraient être dues au fait que les effets du deuxième stade de recuit soient limités quand l'échantillon contient du gaz.

D'après les calculs *ab initio* cités dans le Chapitre I [18], [19], [86]–[88], il est plus favorable que le gaz s'incorpore dans les défauts lacunaires qu'en position interstitielle. Il est donc fort probable que des atomes de gaz soient piégés dans des défauts lacunaires, tels que ceux associés à la lacune d'uranium, détectés par les positons. La présence de gaz dans certains de ces défauts pourrait à la fois limiter la migration des lacunes d'uranium et leur permettre de jouer le rôle de germes, favorisant ainsi l'agglomération. Ainsi, pour les implantations en xénon, la diminution de la densité de défauts pourrait être compensée par un changement de leur nature. Par rapport aux échantillons irradiés Au, cela conduirait à une diminution atténuée (pour les faibles fluences), voire supprimée (pour les fortes fluences), comme cela a été observé en DRX. Pour imaginer quel serait le résultat sur l'évolution des caractéristiques d'annihilation, il faut prendre en compte d'autres phénomènes spécifiques à la spectroscopie d'élargissement Doppler. D'une part, la présence de gaz dans un défaut lacunaire modifie la distribution des moments des électrons qui s'annihilent avec les positons, puisque l'environnement chimique des positons est différent. Par exemple, les calculs de Wiktor *et al.* [52] montrent que la présence d'un atome de krypton dans un défaut de Schottky engendre une diminution des valeurs de S et de W, de telle sorte que le point $S(W)$ correspondant s'aligne sur une nouvelle droite de pente inférieure à D_S . Dans ce cas, les caractéristiques d'annihilation correspondent à l'annihilation des positons dans des complexes $(V_U 2V_O - Kr)$. D'autre part, pour un défaut lacunaire de plus faible taille tel que la monolacune d'uranium, il est possible que la présence de l'atome de gaz

modifie la densité électronique de telle sorte que les positons ne puissent plus se piéger, et donc s'annihiler dans le complexe (V_U -Xe). Dans ce cas, les positons devraient détecter une densité de défauts lacunaires plus faible. Cependant, étant donné les faibles différences prévues par la théorie entre les caractéristiques d'annihilation S et W pour les défauts de faible taille contenant une lacune d'uranium (V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$ et $2V_U 2V_O$) [52], les différents effets tels que l'agglomération, la diminution de la densité et le changement d'environnement chimique peuvent plus ou moins se compenser et conduire à des points $S(W)$ sur la droite D_S , comme cela est observé sur nos mesures.

La présence du gaz dans les défauts entre 20 et 600°C peut résulter soit de la mobilité des défauts qui rencontrent le gaz, soit du processus d'implantation durant lequel le gaz se place directement dans un site lacunaire. Nous avons vu que la diffusion du gaz est négligeable à cette température (cf Chapitre I, partie I.5.2.ii.d). De plus, les défauts lacunaires mobiles à 600°C sont les lacunes d'uranium. Cela suggère qu'en fonction du mécanisme prépondérant, le gaz peut se situer dans les monolacunes d'uranium, ou dans les clusters de lacunes induites par l'implantation.

IV.4.2.ii. Au-delà de 600°C

Au-delà de 600°C, nous avons mis en évidence que sans la présence de gaz, les mécanismes d'agglomération et de dissociation sont en compétition et conduisent à des évolutions des caractéristiques d'annihilation qui varient avec la fluence.

Dans le domaine des hautes températures, les variations de S et de W en fonction de la température sont différentes entre l'échantillon implanté en gaz et celui irradié aux ions Au, à la forte fluence de 5.10^{15} ions.cm⁻² (Figure 98). Pour l'échantillon implanté en gaz (à 5.10^{15} ions.cm⁻²), nous avons mis en évidence entre la surface et 100 nm, deux zones où les caractéristiques d'annihilation sont très différentes alors que cela n'a pas été observé dans les échantillons implantés aux ions Au à la même fluence. Dans la première zone, jusqu'à 20 nm sous la surface, nous avons observé une augmentation significative du volume libre des défauts entre 600 et 1500°C. Dans la seconde zone, entre 20 et 140 nm, cet effet est moins marqué mais est toujours plus important que dans le cas de l'irradiation aux ions Au. Ceci est clairement visible sur la Figure 98, sur laquelle les valeurs de S dans les échantillons irradiés aux ions Au sont systématiquement plus faibles que celles des échantillons implantés en xénon, pour toutes les températures.

L'effet d'agglomération très important dans les échantillons implantés en gaz peut s'expliquer par le fait qu'avec la température, les défauts mobiles rencontrent plus de défauts, puisque certains ont probablement été stabilisés par la présence de gaz. Il faut noter que cet effet est d'autant plus marqué près de la surface (20 premiers nanomètres), alors que le gaz y est en plus faible concentration d'après les calculs SRIM. Dans cette zone, le rapport [Xe]/dpa est de 0,003, et il est possible que cela soit déjà suffisant pour que les atomes piégés dans les défauts induisent une modification de leur comportement en température, favorisant l'agglomération. Au-delà de 20 nm, le rapport augmente et atteint 0,012 à 100 nm. Dans ce cas, il est probable que le piégeage du gaz dans les défauts soit plus important, et que plus de défauts soient stabilisés. Cela conduirait à une diminution de la quantité de défauts mobiles, ce qui ne favoriserait pas l'agglomération. Nous remarquons effectivement que l'effet d'agglomération est moins important dans cette zone (autour de 100 nm). Ainsi, si les complexes ($nV - mXe$) stables sont des germes pour l'agglomération, et que les clusters de lacunes (sans xénon) peuvent se dissocier et diffuser, la faible proportion de complexe ($nV - mXe$) peut conduire à

l'agglomération de plus gros défauts, alors qu'une forte densité de ces germes peut aussi limiter l'évolution de la microstructure.

De plus, les mesures par SAP dans les échantillons implantés en gaz indiquent un changement d'environnement chimique des défauts entre 1100 et 1300°C. Cela n'est pas observé pour les échantillons irradiés aux ions Au. Cela suggère que les positons à ce stade du recuit sont sensibles au piégeage de gaz dans les clusters de lacunes.

A 1300°C, nous n'avons pas observé d'évolution des caractéristiques d'annihilation avec le temps de recuit dans l'échantillon implanté en gaz, tandis que dans l'échantillon irradié Au nous avons constaté une diminution des valeurs de S et une augmentation de celles de W. Cela suggère que dans l'échantillon implanté en gaz, les défauts sont stables après une heure de recuit à 1300°C, et que les mécanismes d'agglomération et de dissociation n'ont pas d'influence sur ces derniers. Ces défauts peuvent être formés par l'agglomération ou être des germes stables ($nV - mXe$).

Pour de plus faibles fluences (5.10^{12} et 5.10^{13} ions.cm⁻²), les différences entre les mesures effectuées sur les échantillons irradiés aux ions Au et ceux implantés en xénon ne sont pas aussi significatives (Figure 99 et Figure 100). Cela peut s'expliquer par la concentration en atomes de gaz qui devient négligeable vis-à-vis à la fois des limites de détection de la spectroscopie d'élargissement Doppler, mais aussi des balances entre les phénomènes d'agglomération et de dissociation.

Sur les deux échantillons, l'un implanté en gaz et l'autre irradié aux ions Au à la fluence de 5.10^{13} cm⁻², nous avons caractérisé les cavités par MET. Nous avons vu que dans les deux cas, la densité de cavités diminue légèrement après le recuit de 1300°C pendant 1 heure, et que les caractéristiques des cavités en densité et en taille sont similaires entre les deux conditions d'irradiation. En effet, nous avons évalué une densité de $(4,44 \pm 1,68).10^{23}$ m⁻³ dans le cas du xénon et de $(5,70 \pm 0,47).10^{23}$ m⁻³ dans le cas de l'or. L'évolution des cavités sous recuit ne semble donc pas être influencée par la présence de gaz.

Pour cette même fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻², les caractéristiques des défauts dans l'échantillon implanté en gaz n'évoluent pas avec le temps de recuit à 1300°C, contrairement à celles de l'échantillon irradié aux ions Au, dans lequel nous avons constaté une diminution des valeurs de S et une augmentation de celles de W. Cela est illustré par la Figure 101, qui présente la variation des paramètres S et W en fonction de l'énergie incidente des positons pour les deux types d'implantation.

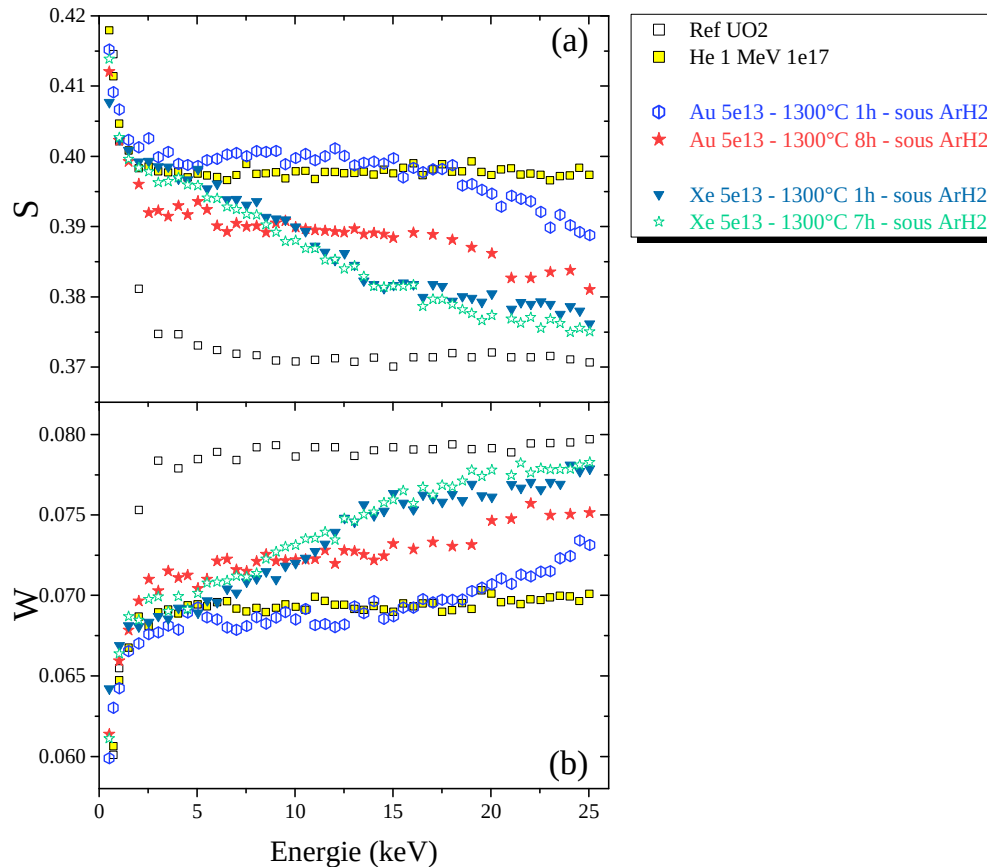


Figure 101 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales mesurées dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV ou irradiés aux ions Au de 4 MeV à $5 \cdot 10^{13}$ ions. cm^{-2} , et recuits 1 et 7 ou 8 heures à 1300°C sous Ar-5% H_2 : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons et (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Cela suggère que dans l'échantillon implanté en gaz, les défauts sont stables pour des recuits à 1300°C d'une durée supérieure à une heure, ce qui pourrait limiter leur migration et leur dissociation.

IV.4.2.iii. Conclusion

La comparaison entre des échantillons implantés en gaz et des échantillons irradiés aux ions Au nous a permis de montrer que la présence de gaz modifie le comportement thermique des défauts lacunaires. Après le recuit à 600°C, nous proposons qu'une fraction de gaz soit **piégée dans les petits défauts ou dans des clusters de lacunes**. Nos résultats ne nous permettent pas de savoir si ce piégeage est effectif pendant l'implantation, ou s'il apparaît en température, lorsque les lacunes d'uranium sont mobiles à partir de 500°C. Nous suggérons que **le piégeage d'atomes de gaz dans ces défauts permet de les stabiliser** et que cela modifie la balance entre les mécanismes d'agglomération et de dissociation.

Au-delà de 600°C, nous avons mis en évidence que la prépondérance de l'un des deux mécanismes, entre l'agglomération et la dissociation, dépend de la fluence d'implantation et donc probablement de la quantité de défauts stabilisés par le gaz. Entre 1100 et 1300°C, les positons peuvent sonder des clusters contenant des atomes de gaz, notamment lorsque la concentration de xénon est suffisante pour être détectée par les positons. Cependant, nous ne pouvons pas savoir si le piégeage du gaz par ces clusters est opérant pendant le recuit dans cette gamme de températures, ou si la proportion entre les clusters vides et ceux contenant du gaz évolue.

Cette étude nous a également permis de mettre en évidence que les lacunes thermiques pouvaient avoir un rôle non négligeable dans le phénomène d'agglomération à très haute température. Ceci a été observé dans le cas des échantillons implantés à forte fluence, dans lesquels la quantité de défauts stabilisés par le gaz est importante.

IV.4.3. Après recuit, au-delà de 100 nm

Dans cette zone, nous avons observé des gros défauts et nous avons proposé que ces défauts peuvent être en partie les nanocavités observées par MET. Nous avons également supposé que du gaz pouvait se trouver dans ces défauts. Nous avons remarqué que la densité de ces défauts augmente avec la fluence. En température, différents comportements sont observés.

Dans l'échantillon fortement implanté, les caractéristiques de ces défauts n'évoluent que très peu avec la température et avec le temps de recuit à 1300°C. Nous avons toutefois observé une légère diminution de la densité après le recuit à 600°C pendant 1 heure, et une légère diminution de la taille après le recuit à 1500°C. Après le recuit à 600°C, nous pouvons associer la diminution de la densité de défauts à la recombinaison $I_O - V_O$. A 1500°C, la diminution du volume libre des défauts peut être attribuée au piégeage de gaz dans ces défauts, d'autant plus que le gaz est mobile à cette température et peut rencontrer des sites de piégeage, comme nous le verrons dans le Chapitre V.

Dans l'échantillon moyennement implanté, nous observons une diminution progressive de la densité des défauts avec la température entre 600 et 1200°C, puis entre 1300 et 1500°C nous n'observons pas d'évolution significative. De plus, le temps de recuit à 1300°C n'a pas d'influence sur ces défauts. Par MET, nous avons d'abord observé une diminution de la densité de cavités entre l'échantillon tel qu'implanté et celui recuit à 1300°C pendant 1 heure. Puis, un recuit de 2 à 8 heures ne fait plus évoluer les caractéristiques des cavités. Ces résultats sont donc en adéquation avec les mesures par SAP, où nous observons une diminution de la densité de défauts avec la température, mais pas d'évolution avec le temps de recuit à 1300°C. La diminution de la densité observée entre 600 et 1200°C peut résulter de la recombinaison $I_O - V_O$ (pour les faibles températures), ainsi que du mécanisme de dissociation des clusters lacunaires (sans gaz) qui forme des défauts plus petits, qui peuvent ensuite migrer vers les joints de grains et les surfaces libres. A 1300°C, les caractéristiques des défauts n'évoluent pas ou très peu, ce qui est probablement dû à la présence de gaz qui stabilise les défauts.

Pour la faible fluence (5.10^{12} ions.cm⁻²), la densité et/ou la taille de ces défauts diminuent progressivement avec la température et avec le temps de recuit. Comme pour la zone en proche surface, nous supposons que les défauts se dissocient sous l'effet de la température pour former des défauts plus petits qui migrent vers les surfaces libres. Nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse de la décoration des défauts par les atomes de gaz présents, bien que cet effet ne puisse pas être mis en évidence dans ces conditions d'implantation pour lesquelles la concentration de gaz est faible.

Afin d'alimenter ces discussions, il serait intéressant d'observer les cavités à des températures intermédiaires (entre 600 et 1300°C), afin de valider l'hypothèse que les mesures par SAP représentent en partie des nanocavités (notamment dans les échantillons implantés à des fluences supérieures ou égales à 5.10^{13} ions.cm⁻²). Néanmoins, il faut prendre en considération que la diminution de la densité de nanocavités observée par SAP n'est peut-être pas caractérisable par MET, puisque les erreurs sur ces caractéristiques sont généralement grandes et peuvent atteindre 50%.

IV.5. CONCLUSION

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude des défauts lacunaires induits par l'implantation de xénon à 800 keV. Cette étude nous a permis d'identifier les défauts, dont la distribution n'est pas homogène sur tout le profil endommagé. Dans une zone en proche surface, les défauts générés sont principalement **liés à la lacune d'uranium** et peuvent être des monolacunes, des bilacunes UO, des défauts de Schottky et possiblement des tétralacunes. La littérature rapporte que ces implantations génèrent aussi **des cavités nanométriques**, mais notre étude montre que leur densité est très faible par rapport aux autres défauts présents. **Ce rapport évolue quand la profondeur augmente**. En effet, à environ 280 nm sous la surface, les positons sondent des défauts plus gros qui peuvent être en partie des nanocavités, observées par MET. Avec la fluence, nous avons vu que la densité de défauts augmente et nous ne pouvons pas écarter le fait que la proportion des défauts associés à la lacune d'uranium induits par l'implantation évolue. En effet, les calculs en dynamique moléculaire de cascades de collisions suggèrent que l'augmentation de la fluence peut faire évoluer la nature des défauts vers des plus gros clusters. Dans ces échantillons tels qu'implantés, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de gaz, d'une part parce qu'à partir d'une fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻², le piégeage des positons atteint une saturation, et d'autre part, parce qu'en dessous de cette fluence, les positons ne sont pas sensibles à la concentration de gaz.

En deuxième partie de ce travail, nous avons réalisé des recuits à différentes températures et pendant différentes durées, dans le but de caractériser la microstructure dans laquelle le gaz diffuse. Nous avons vu qu'avec la température, **des mécanismes d'agglomération et de dissociation sont en compétition** et que la prédominance de l'un par rapport à l'autre **dépend de la concentration et/ou de la nature des défauts initialement induits**. Dans l'échantillon implanté à la plus forte fluence, nous avons particulièrement remarqué que l'effet d'agglomération est prédominant, ce qui est encore plus marqué lorsque du gaz est présent. En effet, nos résultats suggèrent que la présence de gaz modifie les stades de recuit mis en évidence dans le précédent chapitre et dans la littérature, notamment le stade de recuit à 500°C, associé à la migration des lacunes d'uranium ; le stade de recuit à 200°C, associé à la recombinaison $I_O - V_O$ ne semble pas être impacté. Il apparaît que lorsque du gaz est présent, le stade de recuit à 500°C n'est pas observé, probablement parce que **le gaz se piège dans des défauts, formant des complexes ($nV - mXe$) qui sont stables**. Avec la température, les défauts mobiles rencontrent ces complexes qui constituent des germes pour l'agglomération. **L'effet d'agglomération dépend donc de la densité de ces germes** : il sera important si la densité de ces complexes reste faible mais plus faible si la densité des complexes est élevée (car la densité de défauts mobiles diminue et le nombre de sites de piégeage augmente). Nous avons également évoqué que les **lacunes thermiques** puissent jouer un rôle sur le mécanisme d'agglomération à très haute température, notamment lorsque des germes de défauts sont présents en grande quantité.

Cette étude nous a permis de proposer des hypothèses sur l'interaction du gaz avec les défauts, notamment pour de faibles températures. Au-delà, les mécanismes d'évolution de la microstructure, en présence de gaz ou non, restent complexes, d'une part parce que l'état initial des échantillons n'est pas complètement connu, et d'autre part parce que plusieurs mécanismes opérants sont en compétition. Pour mieux caractériser la microstructure et son évolution thermique, il serait tout d'abord intéressant de réaliser, dans les échantillons implantés en xénon à différentes fluences, des mesures de temps de vie des positons avec un faisceau pulsé, afin de vérifier et peut-être quantifier la

proportion des défauts induits par l'implantation. De plus, il serait intéressant de caractériser par MET la distribution en profondeur des cavités dans ces échantillons, afin de mieux définir la nature des gros défauts sondés à 280 nm sous la surface. Enfin, il serait utile de réaliser des mesures de temps de vie et des observations par MET (de façon plus systématique) sur les échantillons recuits, ce qui nous permettrait d'alimenter les discussions sur la compétition des mécanismes de dissociation et d'agglomération, afin de mieux comprendre l'état de la microstructure dans laquelle le gaz diffuse.

Chapitre V

Comportement thermique du xénon et
du krypton dans le dioxyde d'uranium

V.1. INTRODUCTION

La diffusion des gaz rares dans le dioxyde d'uranium a fait l'objet de nombreuses études, comme en témoigne la synthèse bibliographique présentée au Chapitre I. Nous avons vu que les coefficients de diffusion peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur, ce qui traduit une description incomplète des divers mécanismes mis en jeu dans le processus de diffusion.

Dans le but de mieux décrire la migration des gaz rares dans le dioxyde d'uranium, des expériences de recuits sur échantillons monocristallins et polycristallins implantés en gaz ont été menées. La méthode d'introduction des gaz par implantation ionique rend possible l'étude de l'effet de différents paramètres sur la diffusion tels que :

- Le type de gaz implanté (xénon ou krypton) ;
- La fluence d'implantation du gaz (entre 1.10^{11} et 5.10^{14} ions.cm⁻²), induisant différentes concentrations en gaz et en défauts ponctuels et étendus.

Les cinétiques de relâchement du gaz sont évaluées par spectrométrie de désorption thermique sur la plateforme PIAGARA du CENBG. Les conditions expérimentales offertes par cette plateforme nous ont permis de suivre les cinétiques de relâchement en gaz selon deux protocoles :

- A température constante (1300°C pendant 8 heures en général) ;
- A températures variables (entre 600 et 1400°C) par paliers successifs.

Ce chapitre s'articule autour de ces deux axes. La première partie du chapitre présente tous les résultats expérimentaux des recuits effectués à 1300°C, ainsi que le **modèle de diffusion** nous permettant de simuler les cinétiques de relâchement et de déterminer le **coefficient de diffusion intrinsèque du gaz**. Dans cette partie sont investigués l'effet de la fluence de gaz implanté, ainsi que l'effet de la présence de défauts et de cavités sur la diffusion des gaz.

La seconde partie présente l'étude de la diffusion du gaz dans l'UO₂ en fonction de la température. Cela, dans le but de déterminer la **loi d'Arrhenius** régissant la migration du gaz et d'identifier les mécanismes opérants. Les résultats seront discutés au regard des études expérimentales issues de la littérature sur le combustible irradié et des calculs à l'échelle atomique sur la diffusion du gaz.

V.2. COMPORTEMENT DU XÉNON ET DU KRYPTON IMPLANTÉS DANS LE DIOXYDE D'URANIUM A 1300°C EN FONCTION DE LA FLUENCE D'IMPLANTATION EN GAZ

V.2.1. Description des échantillons

Les échantillons utilisés pour caractériser la diffusion du xénon et du krypton dans l'UO₂ ont été implantés en xénon à 800 keV ou en krypton à 500 keV à différentes fluences comprises entre 10¹¹ ions.cm⁻² et 5.10¹⁴ ions.cm⁻². Le type d'échantillon, leur conditions de préparation ainsi que les fluences réelles d'implantation⁵, sont rassemblées dans les Tableau 22 et Tableau 23, respectivement pour le xénon et le krypton.

Ion	Nom	Type	Conditions de Préparation	Fluence (ions.cm ⁻²)	Température d'analyse (°C)
Xénon 800keV	h10	Monocristal	TT1	1,3.10 ¹¹	1300
	b	Monocristal	TT1 OPU	1,0.10 ¹¹	1300
	c2	Monocristal	TT1	6,0.10 ¹²	1300
	d2	Monocristal	TT1	6,0.10 ¹³	1300
	e1	Monocristal	TT1	5,0.10 ¹⁴	1300
	h11	Polycristal	TT1 OPU	1,3.10 ¹¹	1300
	a15	Polycristal	TT1	1,2.10 ¹¹	1300
	1s	Polycristal	TT1 OPU TT2*	1,4.10 ¹¹	1300, puis 1200, puis 1150
	c1	Polycristal	TT1 OPU	6,0.10 ¹²	1300
	d24	Polycristal	TT1 OPU	1,1.10 ¹³	1300
	d23	Polycristal	TT1 OPU	1,4.10 ¹³	1300
	d1	Polycristal	TT1 OPU	4,0.10 ¹³	1300

Tableau 22 – Description des échantillons d'UO₂ implantés en xénon utilisés dans le cadre des expériences de désorption thermique

Ion	Nom	Type	Conditions de Préparation	Fluence (ions.cm ⁻²)	Température d'analyse (°C)
Krypton 500keV	10s	Polycristal	TT1 OPU TT2**	1,5.10 ¹¹	1300, puis 1200, puis 1150
	f30	Polycristal	TT1 OPU TT2	1,9.10 ¹²	1300, puis 1200
	f08	Monocristal	TT1	1,9.10 ¹²	1300

Tableau 23 – Description des échantillons d'UO₂ implantés en krypton utilisés dans le cadre des expériences de désorption thermique

TT1 : Traitement thermique 1 : 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂ (O/M_{TAF-ID} : 1,9996)⁶

OPU : Polissage fin à la silice colloïdale

TT2 : Traitement thermique 2 : 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5%H₂ (O/M_{TAF-ID} : 2,0003)⁶

* 1400°C pendant 4h sous atmosphère humide (H₂ + 300ppm H₂O) (O/M_{TAF-ID} : 2,0012)⁶

** 1400°C pendant 4h sous atmosphère humide (Ar-5%H₂+ 1200ppm H₂O) (O/M_{TAF-ID} : 1,9998)⁶

Les implantations effectuées à différentes fluences dans l'UO₂ nous permettront de mettre en évidence les effets de la concentration de gaz sur sa migration. L'influence sur la diffusion, du type d'échantillon (polycristal ou monocristal) et de la méthode de préparation de surface employée, par polissage ou par traitement thermique, sera discutée dans les paragraphes suivants. Enfin, les deux échantillons « d24 » et « d23 », préparés selon le même protocole et implantés en xénon sensiblement à la même fluence, nous permettront d'évaluer la reproductibilité des expériences de relâchement.

⁵ La fluence « réelle » d'implantation est déterminée à partir de la désorption totale du xénon ou du krypton implantés dans des échantillons d'aluminium simultanément aux échantillons d'UO₂ (voir Chapitre II).

⁶ Calcul théorique réalisé avec la base de données TAF-ID en fonction des conditions de recuit utilisées

On pourra remarquer que certains échantillons ont été recuits à différentes températures suite au premier recuit à 1300°C. Nous nous intéressons tout d'abord au premier recuit à 1300°C. L'effet de la température sera discuté dans le paragraphe V.3.

V.2.2. Isothermes de relâchement du gaz à 1300°C

V.2.2.i. Résultats expérimentaux

Les isothermes de relâchement obtenues à 1300°C, des échantillons implantés en xénon ou en krypton décrits au paragraphe précédent, sont présentées sur deux figures indépendantes, pour une meilleure lisibilité. Les isothermes des échantillons implantés à faibles fluences sont présentées sur la Figure 102 (a) pour le xénon et sur la Figure 102 (b) pour le krypton. Les relâchements des échantillons implantés à plus fortes fluences en xénon sont représentés sur la Figure 103 (a) pour les échantillons polycristallins et sur la Figure 103 (b) pour les échantillons monocristallins. La fraction de gaz relâchée reste faible, entre 0,001 et 0,1%, mais varie d'un facteur 100 selon les échantillons et la durée de désorption.

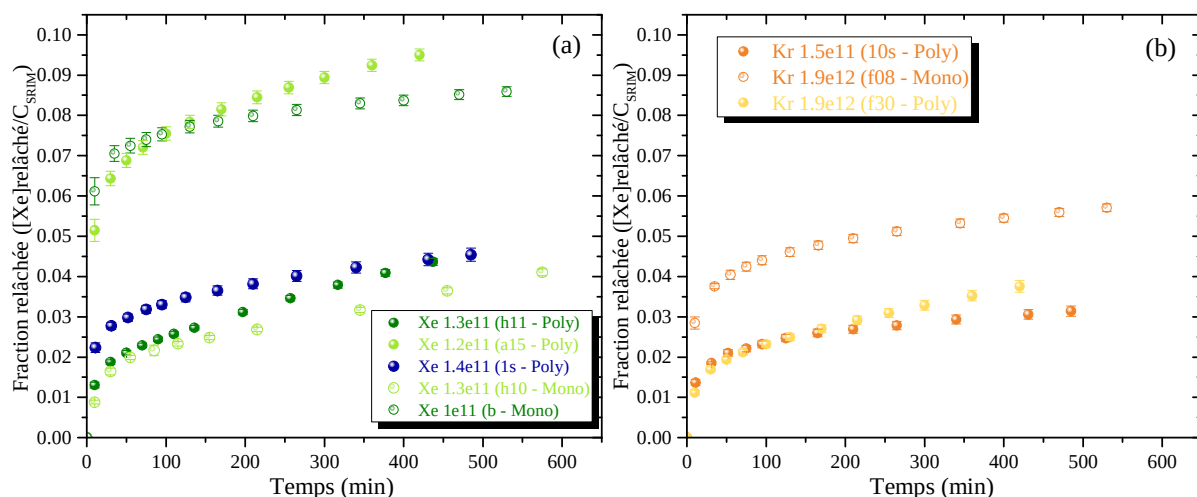


Figure 102 – Isothermes de relâchement obtenues à 1300°C à partir d'échantillons d' UO_2 implantés (a) en xénon à 800 keV ou (b) en krypton à 500 keV à faible fluence ($< 6 \cdot 10^{12}$ ions. cm^{-2})

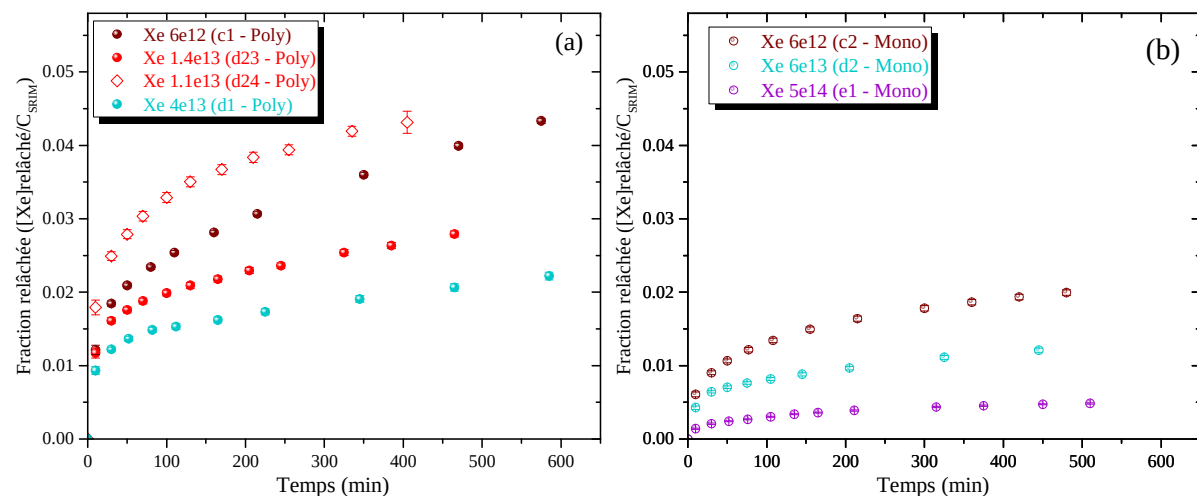


Figure 103 – Isothermes de relâchement obtenues à 1300°C à partir d'échantillons d' UO_2 (a) polycristallins et (b) monocristallins implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences comprises entre $6 \cdot 10^{12}$ et $5 \cdot 10^{14}$ ions. cm^{-2}

Nous constatons que ces isothermes présentent deux phases de relâchement qui sont décrites par :

- une cinétique de relâchement rapide au début du recuit, typique de l'effet de bouffée qui semble durer jusqu'à 60 minutes environ ;
- une cinétique de relâchement aux temps longs, associée à un phénomène diffusionnel.

De façon générale, la quantité de gaz relâchée lors de la phase de diffusion est plus faible que celle relâchée lors de la bouffée. Par exemple, pour l'échantillon « d1 », dont l'isotherme est représentée en bleu sur la Figure 103 (a), le relâchement par bouffée concerne environ 1,5% du gaz tandis que seulement 0,5% du gaz est relâché lors du régime diffusionnel.

V.2.2.ii. Le relâchement par bouffée

Nous pouvons tout d'abord noter que la fraction relâchée au cours de la bouffée est d'autant plus faible que la fluence d'implantation est élevée (voir Figure 103).

D'après les Figure 102 et Figure 103, l'effet de bouffée est observé aussi bien dans le polycristal que dans le monocristal. Elle n'est donc pas liée à la présence de joints de grains. La comparaison entre les deux échantillons implantés en krypton (voir Figure 102 (b)) montre que la bouffée semble être plus importante dans le cas du monocristal. Cependant, ce comportement n'est pas observé systématiquement pour le xénon. En effet, les bouffées observées sur les échantillons polycristallins sont plus importantes que sur l'échantillon monocristallin (Figure 102 (a)).

L'atmosphère du recuit de préparation de surface ne semble pas avoir d'effet sur la bouffée puisque les échantillons implantés en xénon « 1s » (recuit à 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5% H₂ + 300vpm H₂O) et « h11 » (recuit à 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5%H₂) présentent des bouffées équivalentes. Ceci est également le cas pour les échantillons « 10s » (recuit à 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5% H₂ + 1200vpm H₂O) et « f30 » (recuit à 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5% H₂) implantés en krypton.

Ces résultats ne nous permettent pas de conclure quant à l'origine de la bouffée, d'autant plus que cette dernière n'est pas reproductible sur des échantillons similaires. En effet, les isothermes obtenues sur les échantillons « d24 » et « d23 », préparés et implantés selon les mêmes conditions, montrent que les relâchements par bouffée ne sont pas identiques (Figure 103 (a)).

L'origine du relâchement de gaz par bouffée reste un phénomène complexe et non maîtrisé. Nous proposons que cette bouffée soit traitée comme un phénomène de mise à l'équilibre de l'échantillon au début du recuit.

V.2.2.iii. Le régime diffusionnel

La Figure 103, présentant les isothermes de relâchement à 1300°C sur des échantillons implantés en xénon à différentes fluences, montre que plus la fluence d'implantation est importante, plus la fraction de gaz relâchée est faible, et sur les deux types d'échantillons (monocristal et polycristal). En effet, le relâchement par diffusion (c'est-à-dire après la bouffée et jusqu'à la fin de l'isotherme) est de 2% pour l'échantillon polycristallin implanté à $5 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻² (« c1 ») et diminue jusqu'à 0,7% pour l'échantillon polycristallin implanté à $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² (« d1 »). Les monocristaux suivent également cette tendance puisque le relâchement par diffusion est de 1% pour l'échantillon implanté à $6 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻² (« c2 ») et décroît à 0,3% pour l'échantillon le plus fortement implanté, à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² (« e1 »).

Dans les deux échantillons polycristallins implantés en xénon à 10^{13} ions.cm⁻² environ, et dont les relâchements respectifs sont présentés sur la Figure 103 (a), le régime diffusionnel semble être reproductible.

Afin de simuler les isothermes de relâchement et d'en déduire des coefficients de diffusion des gaz implantés dans le dioxyde d'uranium, nous avons établi un modèle de diffusion que nous présentons dans la partie suivante.

V.2.3. Modèle de diffusion

Ce paragraphe présente le modèle utilisé au cours de ce travail pour simuler les cinétiques de relâchement et propose une justification de l'introduction des différents paramètres à optimiser.

V.2.3.i. Définition du modèle

Le modèle proposé dans cette étude permettant de décrire la diffusion du gaz se base sur la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (39)$$

Afin de reproduire les expériences, nous devons premièrement prendre en compte l'effet de bouffée. Nous avons vu que ce dernier, opérant au début du recuit, induit un relâchement rapide d'une partie du gaz implanté. Dans le modèle décrit ici, la bouffée est considérée comme une phase de mise à l'équilibre de l'échantillon pendant laquelle la concentration de gaz implanté évolue selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -B(t) \times C(x, t) \quad (40)$$

où $B(t) = k_3 e^{-t/\tau}$, avec τ (s) le temps de mise à l'équilibre et k_3 (s⁻¹) la fréquence de relâchement du gaz concerné pendant la bouffée. D'après cette relation, nous pouvons considérer que l'effet de bouffée est négligeable après un temps de recuit supérieur à 5τ . Ceci est illustré par les Figure 104 (a) et (b) suivantes, qui montrent respectivement l'évolution du paramètre $B(t)$ et l'évolution de la fraction de gaz relâchée par bouffée, en fonction du temps de recuit (les valeurs du temps de mise à l'équilibre τ (de 2000 s) et de la fréquence k_3 (de 10^{-5} s⁻¹) ont été fixées arbitrairement).

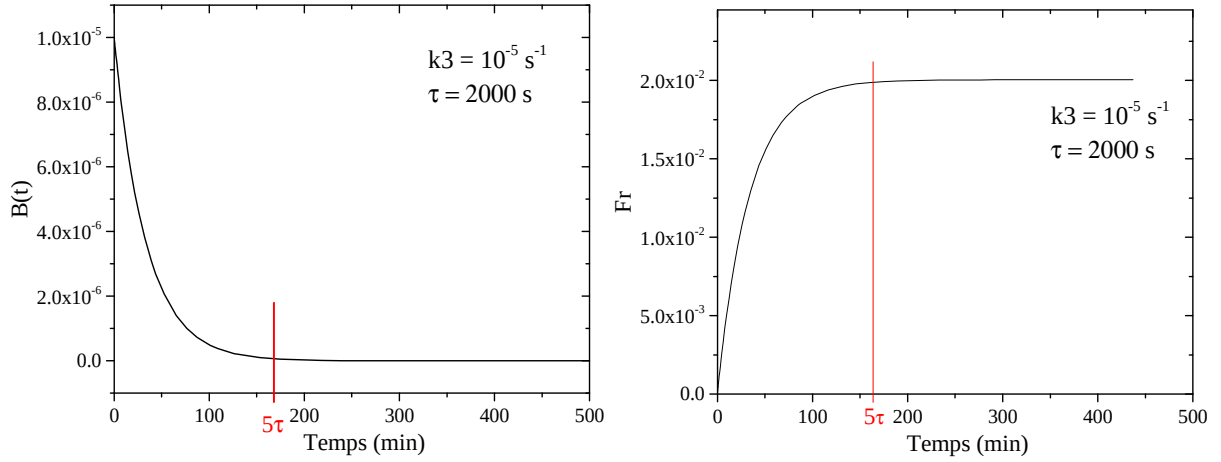


Figure 104 – (a) Evolution du paramètre $B(t)$ et (b) évolution de la fraction de gaz relâchée par bouffée en fonction du temps de recuit

Comme présenté dans le Chapitre I, certains auteurs montrent que le relâchement du gaz de l' UO_2 est souvent incompatible avec une loi de diffusion simple [70], [110], [121]–[124], [157]–[159]. Ils mettent en évidence un effet de piégeage du gaz opérant au cours du recuit. Ce piégeage, considéré comme irréversible, est décrit dans l'équation de diffusion du gaz mobile par le terme $-k_1 \times C(x, t)$. Nous définissons donc une population de gaz piégé $v(x, t)$, alimentée au cours du temps de recuit par le gaz mobile avec une fréquence de piégeage k_1 . Celui-ci est apparenté à la rencontre des atomes de gaz avec des sites de piégeage le long de leur parcours de migration, et est généralement décrit par l'équation suivante :

$$k_1 (s^{-1}) = 4\pi r_p C_p D \quad (41)$$

avec r_p (m) le rayon du piège, C_p (m^{-3}) la concentration de piège et D ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion du gaz. L'ajout de ce paramètre et son effet sur l'isotherme de relâchement seront discutés en second temps.

Les évolutions au cours du temps de recuit des concentrations de gaz mobile et de gaz piégé sont alors modélisées par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -B(t) \times C(x, t) + D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - k_1 \times C(x, t) \\ \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = k_1 \times C(x, t) \end{cases} \quad (42)$$

avec $C(x, t)$ ($at.cm^{-3}$) la concentration de gaz mobile au cours du temps et $v(x, t)$ ($at.cm^{-3}$) la concentration de gaz piégé au cours du temps.

Les conditions aux limites de cette équation sont :

$$\begin{cases} C(0, t) = 0 \\ C(x, t) = 0, x = 10\mu m \\ v(0, t) = 0 \\ v(x, t) = 0, x = 10\mu m \end{cases} \quad (43)$$

Les conditions initiales de cette équation sont :

$$\begin{cases} C(x, 0) = C_{SRIM}(x, 0) \\ v(x, 0) = 0 \end{cases} \quad (44)$$

avec $C_{SRIM}(x, 0)$ le profil de concentration en gaz initial simulé par le logiciel SRIM, qui reproduit correctement le profil réel d'implantation du gaz [160].

Ainsi, les différents paramètres à optimiser dans ce modèle sont :

- les deux paramètres qui définissent le relâchement par bouffée, à savoir : k_3 (s^{-1}) la fréquence de relâchement et τ (s) le temps de mise à l'équilibre ;
- D ($m^2 \cdot s^{-1}$) le coefficient de diffusion du gaz mobile ;
- k_1 (s^{-1}) la fréquence de piégeage du gaz mobile, considérée constante en fonction du temps.

La résolution des équations (42) permet de déterminer les évolutions des profils de concentration du gaz mobile et du gaz piégé avec le temps de recuit t . La Figure 105 illustre ces évolutions. Le profil initial ($C_{SRIM}(x, 0)$) évolue vers deux profils au cours du temps, en considérant les paramètres arbitraires indiqués sur le graphique : celui en rouge correspond au profil de gaz mobile ($C(x, t)$) et celui en bleu au profil de gaz piégé ($v(x, t)$).

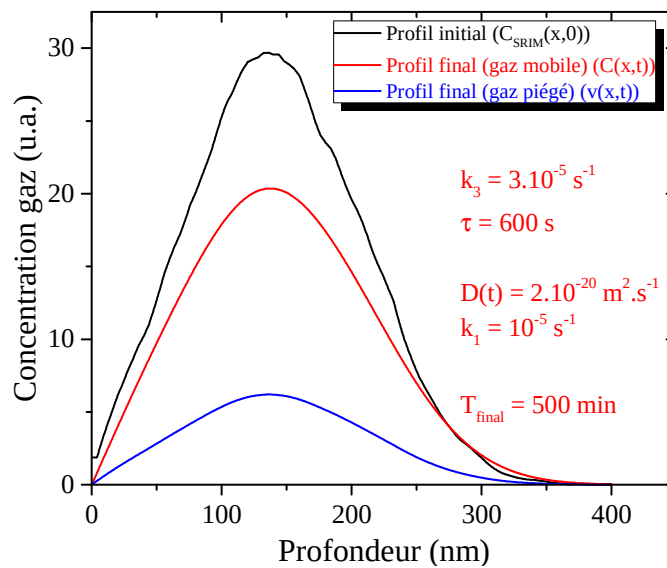


Figure 105 – Simulation de l'évolution du profil initial (C_{SRIM}) de xénon implanté à 800 keV dans l' UO_2 à l'issue d'un traitement thermique de 500 minutes, en considérant les paramètres arbitraires indiqués sur le graphique : profils de gaz mobile $C(x, t)$ (rouge) et de gaz piégé $v(x, t)$ (bleu).

La quantité de gaz relâchée est évaluée en faisant la différence entre l'intégrale du profil initial et la somme des intégrales des profils du gaz mobile et du gaz piégé. La fraction de gaz relâchée $f_{sim}(t)$, étant le rapport entre la quantité de gaz relâchée et la quantité de gaz implantée initialement, s'exprime selon la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{sim}(t) = \frac{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx - (\int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t) dx + \int_{x=0}^{x_{\infty}} v(x, t) dx)}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \\ f_{sim}(t) = 1 - \left(\frac{(1 + k_1) \int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t) dx}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \right) \end{array} \right. \quad (45)$$

V.2.3.ii. Influence des paramètres du modèle sur la cinétique de relâchement simulée

Afin de mettre en évidence l'influence des différents paramètres (k_3 , τ , D et k_1) du modèle sur la cinétique de relâchement, des isothermes de relâchement simulées avec trois paramètres fixes et un variable, sont présentées sur la Figure 106. Ces simulations ont été réalisées jusqu'à 500 minutes de relâchement, ce qui correspond, en moyenne, au temps des expériences de recuit présentées dans ce document.

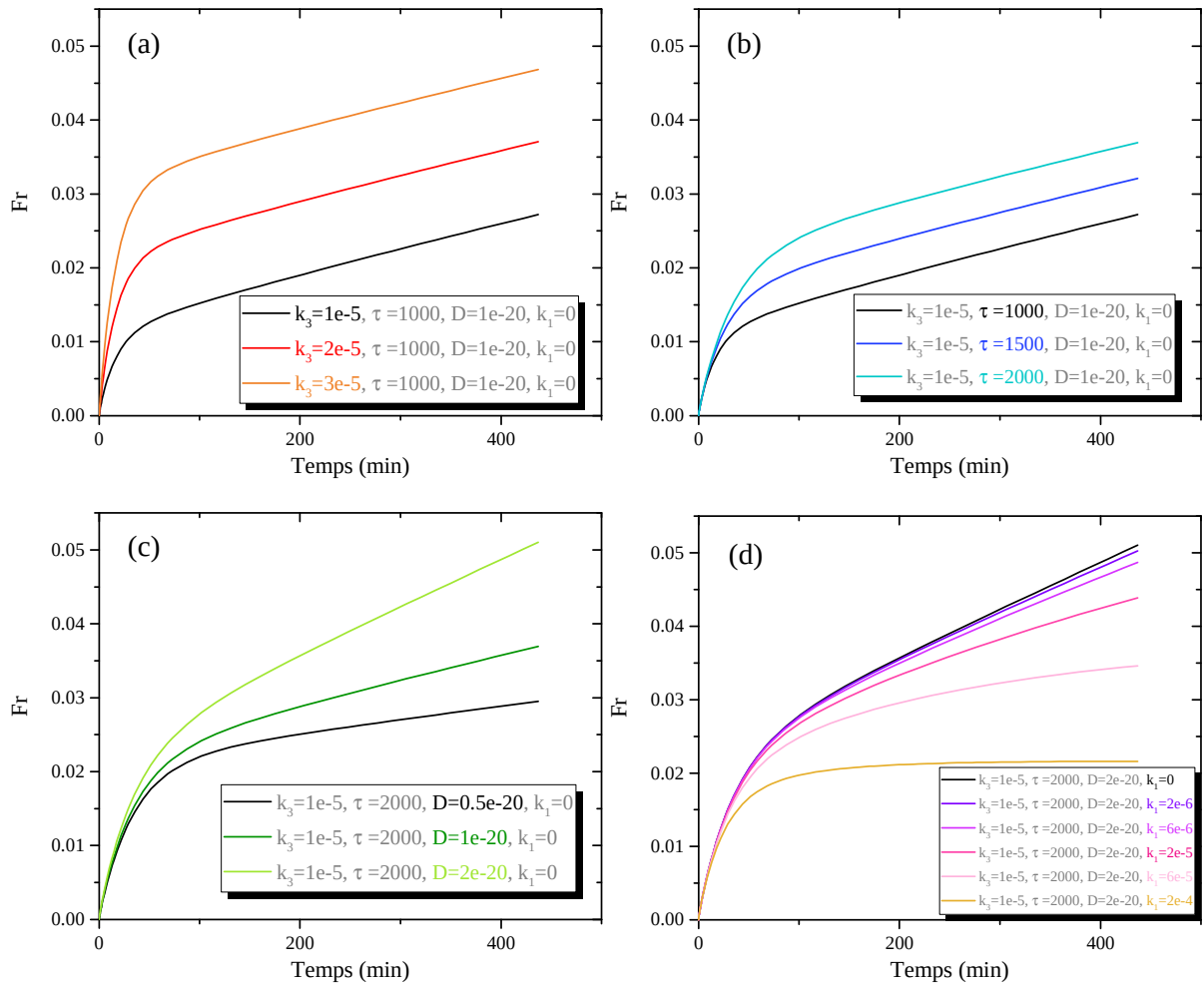


Figure 106 – Effet de la variation des paramètres (a) k_3 , (b) τ , (c) D et (d) k_1 sur l'isotherme de relâchement simulée

D'après la Figure 106 (a) et (b), on remarque que l'augmentation du paramètre k_3 ou du temps de mise à l'équilibre τ ne fait qu'augmenter le relâchement dû à la bouffée et n'a aucune influence sur la partie linéaire liée à la diffusion du gaz. L'augmentation du coefficient de diffusion illustrée sur la Figure 106 (c) a pour seul effet d'augmenter la pente de la partie linéaire. Enfin, l'ajout du paramètre de piégeage k_1 engendre une légère courbure sur la partie diffusionnelle, comme le montre la Figure 106 (d). Nous remarquons que la variation des paramètres D et k_1 n'a pas d'effet significatif sur la

simulation de la bouffée. **Le modèle permet donc de bien distinguer la partie liée à la bouffée de la partie diffusionnelle.**

Dans certains cas, il n'est pas nécessaire d'introduire le paramètre k_1 pour simuler les isothermes de relâchement. Une étude de sensibilité sur le paramètre k_1 a été menée afin de déterminer sa valeur minimale à partir de laquelle la simulation est sensible. Nous considérons que cette valeur minimale conduit à une diminution du relâchement de l'ordre des barres d'erreur expérimentales, soit 5%. Cette étude est réalisée pour différentes valeurs du coefficient de diffusion D , et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Nous indiquerons cette valeur minimale du paramètre k_1 , dans les cas où il n'est pas nécessaire d'introduire le paramètre k_1 pour simuler les données expérimentales.

$D \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	$k_1 \text{ min (s}^{-1}\text{)}$
10^{-21}	$1,5 \cdot 10^{-5}$
10^{-20}	$5 \cdot 10^{-6}$
10^{-19}	$4 \cdot 10^{-6}$

Tableau 24 – Valeur minimale du paramètre k_1 en fonction de différentes valeurs du coefficient de diffusion D

V.2.3.iii. Optimisation des paramètres et erreurs associées

Chaque itération de la boucle d'optimisation des paramètres tend à minimiser la valeur du χ^2 obtenu par la relation suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(f_{exp} - f_{sim})^2}{\sigma_i^2} \quad (46)$$

avec f_{exp} la fraction relâchée obtenue expérimentalement, f_{sim} la fraction relâchée simulée et σ_i la variance associée.

Afin de tenir compte du nombre de paramètres libres à optimiser, la sélection du meilleur fit est réalisée par l'intermédiaire du calcul de la valeur minimale de χ_v^2 , définie par la relation suivante :

$$\chi_v^2 = \frac{\chi^2}{(N - n)} \quad (47)$$

avec N le nombre de points expérimentaux et n le nombre de paramètres à optimiser. Le choix de la simulation se portera donc sur celle où la valeur de χ_v^2 est la plus faible.

L'erreur sur chaque paramètre optimisé est estimée selon deux calculs :

- *stderr* : erreur estimée par le calcul de l'écart type, qui dépend ainsi de la dispersion des points autour de l'isotherme simulée ;
- *xerror* : erreur estimée par le biais du calcul de la matrice de covariance, permettant de prendre en compte les erreurs individuelles de chaque point de mesure.

L'erreur sur chaque paramètre est choisie comme étant la valeur maximale entre *stderr* et *xerror*. Notons que, de façon générale, l'erreur calculée par le biais du calcul de la matrice de covariance est plus élevée que *stderr*, puisque les erreurs associées aux points de mesures sont souvent plus importantes que la dispersion des points autour de l'isotherme simulée.

V.2.3.iv. Justification de la prise en compte d'un piégeage au cours du temps de recuit

Deux exemples d'ajustement des cinétiques de relâchement expérimentales avec deux modèles différents, l'un ne prenant pas en compte le piégeage du gaz et l'autre le considérant, sont illustrés sur la Figure 107. Ces deux exemples concernent les relâchements de gaz à 1300°C des échantillons « 1s » (Figure 107 (a)) et « 10s » (Figure 107 (b)).

Premièrement, la diffusion ainsi que la fréquence de piégeage ne sont pas considérées dans la simulation. Le relâchement est simulé uniquement avec les paramètres k_3 et τ (S1). Ces simulations sont tracées en vert sur la Figure 107. Nous constatons que ces conditions permettent de simuler la bouffée au début du recuit. Cela confirme que le modèle permet bien de distinguer la partie liée à la bouffée de la partie diffusionnelle.

Ensuite, une seconde simulation (S2) est effectuée en ajoutant le paramètre D , permettant de simuler la diffusion. Ces simulations sont tracées en bleu sur la Figure 107. Nous remarquons que ces simulations ne reproduisent pas parfaitement la partie diffusionnelle.

Une troisième simulation (S3) est effectuée en prenant en compte cette fois, tous les paramètres du modèle : k_3 et τ pour la bouffée, D pour la diffusion, et k_1 la fréquence de piégeage. Ces simulations sont représentées en rouge sur la Figure 107. Nous pouvons alors remarquer que ces simulations reproduisent mieux la courbe de relâchement aux temps longs du régime de diffusion.

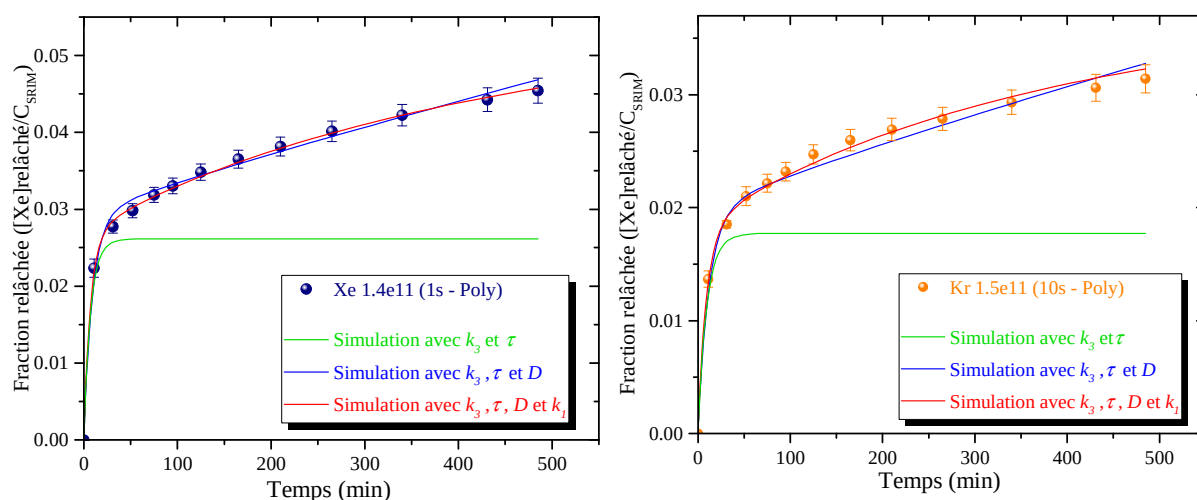


Figure 107 – Diverses simulations des isothermes de relâchement à 1300°C des échantillons « 1s » et « 10s »

Pour ces deux dernières simulations, les paramètres optimisés sont présentés dans le Tableau 25. Pour chaque simulation est déterminée la valeur de χ_v^2 qui donne une estimation de la bonne corrélation entre la simulation et les données expérimentales.

Ion	Nom	Fluence	Simu	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2.s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	χ_v^2
Xénon 800keV	1s	1.4e11	S2	$5,1 \pm 1,1$	550 ± 121	$1,01 \pm 0,07$	0	1,88
			S3	$6,2 \pm 0,5$	415 ± 38	$1,78 \pm 0,11$	$3,4 \pm 0,3$	0,37
Krypton 500keV	10s	1.5e11	S2	$2,7 \pm 0,4$	692 ± 103	$0,59 \pm 0,06$	0	1,62
			S3	$3,2 \pm 0,3$	545 ± 60	$1,09 \pm 0,22$	$3,7 \pm 0,3$	0,81

Tableau 25 – Valeurs des paramètres optimisés pour la simulation des isothermes de relâchement à 1300°C des échantillons « 1s » et « 10s » avec et sans prise en compte de la fréquence de piégeage k_1

Nous remarquons alors que les valeurs de χ_v^2 sont systématiquement plus faibles dans le cas de la simulation où tous les paramètres sont pris en compte (S3). Cela confirme que le piégeage du gaz au cours du temps de recuit doit être pris en compte dans la simulation pour une meilleure estimation du coefficient de diffusion.

On remarque également d'après le tableau, que l'ajout de la fréquence de piégeage n'induit pas de modification notable des paramètres k_3 et τ associés à l'effet de bouffée (comme démontré sur la Figure 106 (d)).

V.2.4. Simulation des relâchements en gaz à 1300°C en fonction de la fluence d'implantation

V.2.4.i. Résultats de l'optimisation des paramètres du modèle

Le modèle défini précédemment est appliqué aux isothermes obtenues à 1300°C sur les échantillons implantés en xénon à 800 keV ou en krypton à 500 keV présentés dans les Tableau 22 et Tableau 23. Les isothermes expérimentales sont présentées sur les Figure 102 et Figure 103 précédentes.

Les résultats des simulations sont présentés dans l'Annexe 8 partie 1 et les paramètres optimisés pour chaque isotherme sont rassemblés dans les Tableau 26 et Tableau 27, respectivement pour le xénon et le krypton.

Ion	Nom	Type	Cond. Préparation	t_{final} (min)	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2.s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)
Xénon 800keV	h10 ($1,3.10^{11}$)	Mono	TT1	575	$2,7 \pm 0,3$	620 ± 78	$1,20 \pm 0,05$	< 0,5
	b ($1,0.10^{11}$)		TT1 OPU	530	$14,2 \pm 2,1$	509 ± 92	$1,00 \pm 0,13$	$1,7 \pm 0,3$
	c2 ($6,0.10^{12}$)		TT1	480	$1,3 \pm 0,2$	572 ± 103	$1,42 \pm 0,09$	$6,0 \pm 0,6$
	d2 ($6,0.10^{13}$)		TT1	445	$1,0 \pm 0,1$	524 ± 79	$0,50 \pm 0,04$	$3,3 \pm 0,1$
	e1 ($5,0.10^{14}$)		TT1	510	$0,2 \pm 0,1$	346 ± 138	$0,34 \pm 0,05$	$6,9 \pm 1$
	h11 ($1,3.10^{11}$)	Poly	TT1 OPU	437	$3,3 \pm 0,7$	489 ± 44	$1,94 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,3$
	a15 ($1,2.10^{11}$)		TT1	440	$16,3 \pm 2,1$	388 ± 57	$3,28 \pm 0,49$	$2,4 \pm 0,7$
	1s ($1,4.10^{11}$)		TT1 OPU TT2*	520	$6,2 \pm 0,5$	415 ± 38	$1,78 \pm 0,11$	$3,4 \pm 0,3$
	c1 ($6,0.10^{12}$)		TT1 OPU	575	$2,4 \pm 0,4$	700 ± 73	$1,76 \pm 0,11$	$2,0 \pm 0,2$
	d24 ($1,1.10^{13}$)		TT1 OPU	405	$2,8 \pm 0,3$	1000 ± 110	$1,00 \pm 0,20$	< 0,5
	d23 ($1,4.10^{13}$)		TT1 OPU	465	$3,1 \pm 0,5$	482 ± 30	$0,97 \pm 0,06$	$2,5 \pm 0,2$
	d1 ($4,0.10^{13}$)		TT1 OPU	585	$2,4 \pm 0,2$	454 ± 48	$0,69 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,8$

Tableau 26 – Valeurs des paramètres optimisés pour la simulation des isothermes de relâchement à 1300°C des échantillons implantés en xénon

Ion	Nom	Type	Cond. Préparation	t_{final} (min)	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2.s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)
Krypton 500keV	10s ($1,5.10^{11}$)	Poly	TT1 OPU TT2**	485	$3,2 \pm 0,3$	545 ± 60	$1,09 \pm 0,22$	$3,7 \pm 0,4$
	f30 ($1,9.10^{12}$)		TT1 OPU TT2	420	$2,6 \pm 0,2$	547 ± 71	$1,82 \pm 0,18$	$3,2 \pm 0,6$
	f08 ($1,9.10^{12}$)	Mono	TT1	530	$8,1 \pm 0,9$	434 ± 56	$1,59 \pm 0,25$	$3,2 \pm 0,6$

Tableau 27 – Valeurs des paramètres optimisés pour la simulation des isothermes de relâchement à 1300°C des échantillons implantés en krypton

Nous discuterons dans un premier temps des valeurs optimisées du coefficient de diffusion D . Ces dernières sont reportées sur la Figure 108, qui représente les évolutions respectives des coefficients de diffusion du xénon et du krypton en fonction de la fluence d'implantation pour le polycristal et le monocristal.

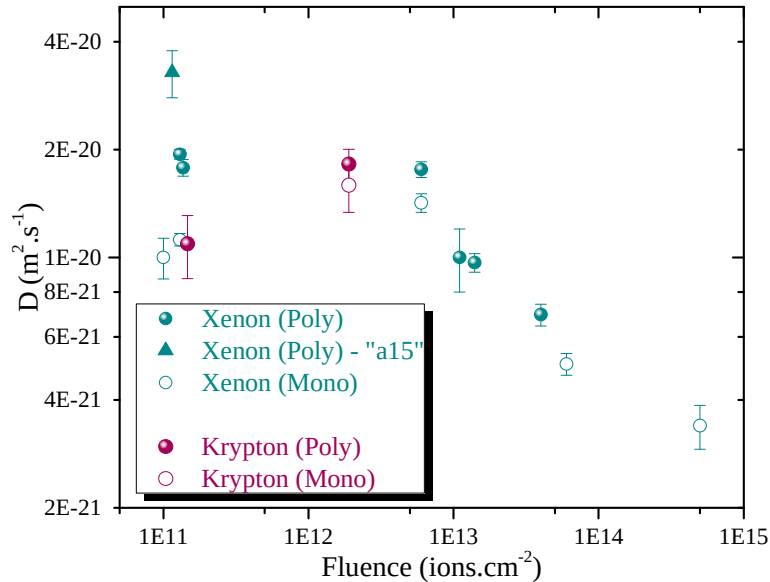


Figure 108 – Variation du coefficient de diffusion du xénon ou du krypton avec la fluence d'implantation

Cette figure met en évidence que **la diffusion thermique du gaz diminue avec la fluence implantée**. Cette évolution a déjà été observée sur du combustible irradié à partir d'un taux de fission de 10^{22} fissions.m⁻³ [69]–[71]. Les auteurs attribuent ce résultat à un piégeage du gaz dans des défauts d'irradiation qui induirait, en apparence, une diminution du coefficient de diffusion.

A l'image des études sur combustible irradié, cette expérience montre que le piégeage est effectif à partir d'une certaine fluence seuil d'implantation. La fluence à partir de laquelle le coefficient de diffusion diminue significativement est comprise entre $1,4 \cdot 10^{13}$ et $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻². Ce graphique peut donc être séparé en deux régions :

- En-dessous d'une fluence de $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², la diffusion du gaz n'est pas influencée par la fluence. Il sera donc intéressant de se focaliser sur cette partie pour déterminer le coefficient de diffusion intrinsèque du gaz à 1300°C ;
- Au-delà d'une fluence de $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², la diffusivité du xénon est influencée par un mécanisme de piégeage du gaz, d'autant plus important que la fluence augmente. Ce phénomène, non considéré dans le modèle de diffusion utilisé, conduit à une détermination d'un coefficient de diffusion du gaz apparent.

Il faut noter que ce modèle prend déjà en compte, dès les basses fluences, le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion à travers le paramètre k_1 . Nous devons donc considérer que au moins deux mécanismes de piégeage différents sont opérants dans les échantillons.

Dans la suite de cette partie, nous commencerons par évaluer le coefficient de diffusion intrinsèque du gaz. Pour cela, nous nous intéresserons aux données obtenues sur les échantillons faiblement implantés ($< 1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻²). Puis, nous nous intéresserons aux échantillons fortement implantés dans le but de décrire et de prendre en compte ce nouveau phénomène de piégeage.

V.2.4.ii. Détermination du coefficient de diffusion intrinsèque

D'après la Figure 108, nous observons une dispersion des points sur les échantillons implantés à basses fluences ($\leq 1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻²). Cette dispersion est notamment observée sur les échantillons implantés en xénon sur lesquels différents types de préparation ont été effectuées. Afin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion intrinsèque, nous devons donc nous intéresser à l'influence de la préparation de surface des échantillons et de la présence de joints de grains. En effet, la quantité de xénon relâchée peut dépendre d'une fraction qui pourrait rester bloquée aux joints de grains.

Rappelons que l'OPU polit les grains de façon à réduire le creusement aux joints de grains. Ce traitement n'est donc pas censé avoir d'effet sur les monocristaux, exempts de joints de grains. C'est effectivement le cas, puisque les coefficients de diffusion obtenus pour les échantillons monocristallins « b » poli OPU et « h10 » non poli, sont semblables (Tableau 26). Le traitement à l'OPU n'a donc pas d'influence sur la diffusion du gaz dans le cas des monocristaux. Cependant, dans le cas des polycristaux, les coefficients de diffusion des échantillons traités thermiquement à 1700°C puis polis à l'OPU (« h11 » et « 1s ») sont plus faibles que celui obtenu pour l'échantillon « a15 », non poli (voir Tableau 26). Il n'est pas à exclure que la réduction du creusement des joints de grains ait un léger impact sur la diffusion des gaz. Le polissage OPU se révèle donc être un traitement nécessaire sur les polycristaux pour l'évaluation de la diffusion intrinsèque du gaz. La valeur du coefficient de diffusion obtenue sur l'échantillon « a15 » ne sera donc pas considérée pour la détermination du coefficient de diffusion intrinsèque du xénon.

De plus, nous n'observons pas de différence sur les valeurs des coefficients de diffusion entre les échantillons « h11 » et « 1s ». Le traitement thermique après le polissage OPU à 1400°C sous H₂ + 300vpm H₂O n'a donc pas d'effet sur la diffusion du gaz.

Dans les cas des échantillons implantés en krypton (Tableau 27), aucune différence n'est observée sur la diffusion entre les polycristaux et le monocristal. Nous ne ferons donc pas de différenciation entre les échantillons polycristallins et monocristallins implantés en krypton ou en xénon. Notons que les polycristaux implantés en krypton ont été traités thermiquement à 1400°C sous deux atmosphères différentes (Ar-5% H₂ + 1200vpm H₂O pour « 10s » et Ar-5% H₂ non humidifié pour « f30 ») et que, encore une fois, aucune différence sur les valeurs des coefficients de diffusion n'est mise en évidence.

Les coefficients de diffusion intrinsèques du xénon et du krypton sont alors déterminés via le calcul de la moyenne des coefficients obtenus pour les faibles fluences d'implantation, inférieures à $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² (Tableau 26 et Tableau 27). Ces derniers sont identifiés en couleur (violet pour le krypton et vert pour le xénon) sur le graphique ci-contre. La valeur déterminée sur l'échantillon « a15 » est exclue comme explicité précédemment.

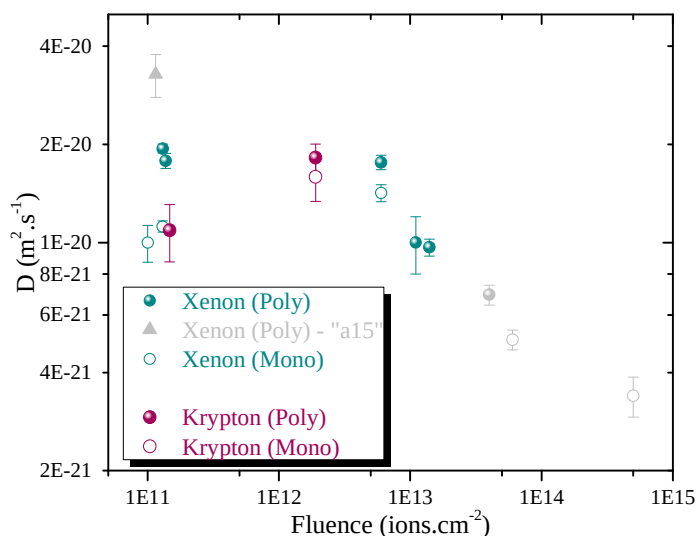


Figure 109 – Variation des coefficients de diffusion du xénon et du krypton avec la fluence d'implantation – Sélection des données pour la détermination du coefficient de diffusion intrinsèque (points sélectionnés en couleur)

Les valeurs moyennes calculées pour le xénon et pour le krypton sont présentées dans le Tableau 28 ci-dessous.

	$D_{1300^{\circ}\text{C}}$ ($\times 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Xénon 800 keV	$1,37 \pm 0,88$
Krypton 500 keV	$1,50 \pm 0,68$

Tableau 28 – Détermination des valeurs des coefficients de diffusion intrinsèques à 1300°C du xénon et du krypton implantés dans l'UO₂

Ainsi, nous remarquons, qu'en considérant les barres d'erreurs associées, les coefficients de diffusion du xénon et du krypton sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons alors évaluer **le coefficient de diffusion intrinsèque à 1300°C du xénon ou du krypton à $(1,44 \pm 0,95) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$** .

V.2.4.iii. Discussion des paramètres de simulation de la bouffée et du piégeage au cours du temps de recuit dans le domaine de diffusion intrinsèque

Discutons maintenant des valeurs optimisées des paramètres k_3 et τ , permettant de reproduire la bouffée des isothermes obtenues sur les échantillons considérés précédemment pour la détermination du coefficient de diffusion intrinsèque. Les valeurs de la fréquence de relâchement k_3 à $t=0$ sont comprises entre $1,3 \cdot 10^{-5}$ et $14,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et les valeurs de τ entre 415 et 1000 s. Ces deux paramètres ont des valeurs assez dispersées. Ceci est dû au fait que la bouffée n'est pas reproductible pour des conditions de préparation et d'implantation similaires. En effet, cela a été mis en évidence sur les échantillons « d23 » et « d24 », présentés sur la Figure 103 (a). Néanmoins, les relâchements de gaz lors de la bouffée ne concernent qu'une faible fraction du gaz implanté (entre 0,7% et 7%), ce qui n'impacte pas significativement le profil initial de diffusion. La détermination du coefficient de diffusion, effectuée sur la partie quasi linéaire de l'isotherme, ne sera donc pas significativement impactée par ce phénomène de bouffée. Ceci est d'ailleurs démontré par les valeurs des coefficients de diffusion des échantillons « d23 » et « d24 », qui sont équivalentes malgré des bouffées différentes (voir Tableau 26).

Les valeurs de la fréquence de piégeage k_1 sont assez dispersées, elles sont comprises entre $0,3 \cdot 10^{-5}$ et $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Nous avons évalué la fraction de gaz piégé ($\frac{(\%) v(x,400)}{C_{SRIM}}$) au bout de 400 minutes de recuit à 1300°C par rapport à la quantité de gaz implanté. Cette fraction est comprise entre 6,7 et 80% de la quantité de gaz initiale, comme le montre la Figure 110. Aucune dépendance de cette fraction avec la fluence d'implantation, le type d'ion ou le type d'échantillon n'est mise en évidence. Etant donné la dispersion des résultats, il nous est difficile d'appréhender les mécanismes responsables de ce piégeage.

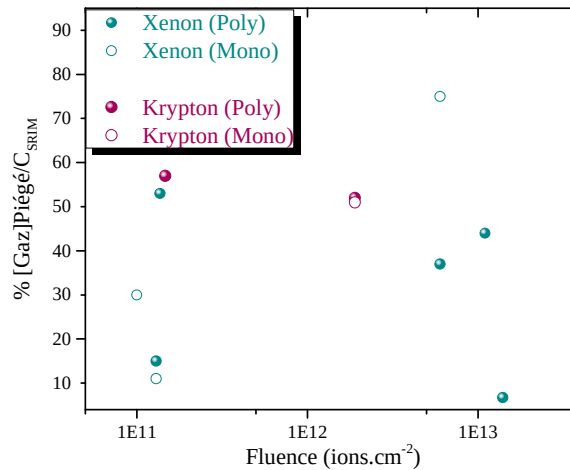


Figure 110 – Variation de la fraction de gaz piégée après 400 minutes de recuit à 1300°C avec la fluence d'implantation

V.2.5. Prise en compte du piégeage du gaz pendant l'implantation

A partir de la Figure 108, nous avons mis en évidence la diminution du coefficient de diffusion au-delà d'une fluence de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$. Cette diminution, d'après les études de la littérature [69]–[71], est liée à un phénomène de piégeage du gaz pendant l'irradiation qui induit une surestimation de la quantité de gaz mobile, et donc une sous-estimation de la valeur du coefficient de diffusion. Nous avons donc considéré un modèle de diffusion **prenant en compte un piégeage de gaz durant l'implantation**.

Le système d'équations (42) décrivant les évolutions avec le temps de recuit des concentrations de gaz mobile et de gaz piégé reste inchangé, ainsi que les conditions aux limites (43). Seule la condition initiale sur le profil de concentration de gaz mobile diffère. Est défini dans ce modèle un nouveau paramètre Fr_{init} comme étant une fraction de gaz piégé à la fin de l'implantation. Les conditions initiales deviennent alors :

$$\begin{cases} C(x, 0) = (1 - Fr_{init}) \times C_{SRIM}(x, 0) \\ v(x, 0) = 0 \end{cases} \quad (48)$$

avec $C(x, 0)(\text{at.cm}^{-3})$ le profil de concentration initial de gaz mobile, $C_{SRIM}(x, 0)(\text{at.cm}^{-3})$ le profil de concentration en gaz simulé par le logiciel SRIM, $v(x, 0)(\text{at.cm}^{-3})$ la concentration de gaz piégé initiale et Fr_{init} la fraction de la concentration initiale de gaz piégé lors du processus d'implantation.

La quantité de gaz relâchée est évaluée de la même manière que précédemment et elle s'exprime selon la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{sim}(t) = \frac{\int_{x=0}^{x_{\infty}} (1 - Fr_{init}) \times C_{SRIM}(x, 0) dx - (\int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t) dx + \int_{x=0}^{x_{\infty}} v(x, t) dx)}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \\ f_{sim}(t) = (1 - Fr_{init}) - \left(\frac{(1 + k_1) \int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t) dx}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \right) \end{array} \right. \quad (49)$$

Ce modèle de diffusion à 5 paramètres nous permet alors de prendre en compte le phénomène de **bouffée**, la **diffusion intrinsèque du gaz**, le **piégeage du gaz au cours du temps de recuit** ainsi que le **piégeage du gaz lors de l'implantation**.

A l'instar des autres paramètres, il est intéressant d'illustrer l'effet de ce nouveau paramètre sur l'isotherme de relâchement globale. Pour cela, des simulations avec des valeurs de Fr_{init} différentes ont été réalisées. Ces simulations sont présentées sur la Figure 111.

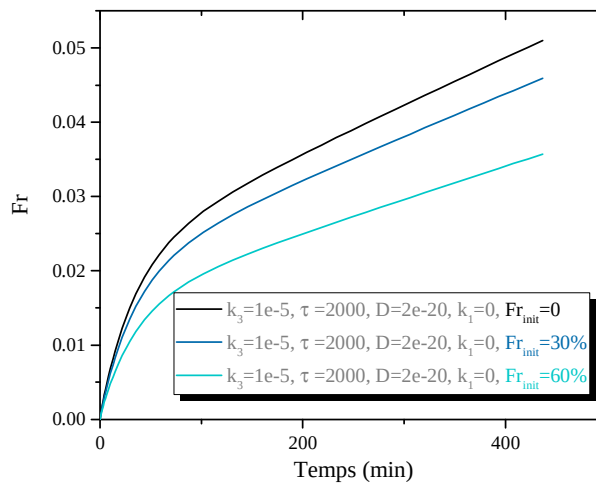


Figure 111 – Effet de la variation du paramètre Fr_{init} sur l'évolution de l'isotherme de relâchement simulée

On remarque que ce paramètre a un effet sur la bouffée, ainsi que sur la partie aux temps longs de l'isotherme. En effet, il réduit l'amplitude de la bouffée et fait diminuer la pente de la partie diffusionnelle. Etant donné l'impact du paramètre Fr_{init} sur l'isotherme et le nombre important de paramètres à optimiser, il est nécessaire de fixer l'un des paramètres dans la simulation. Le coefficient de diffusion intrinsèque ayant été évalué à très basses fluences d'implantation ($\leq 1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻²), pour lesquelles le piégeage durant l'implantation n'est pas opérant, nous fixerons sa valeur à $1,44 \cdot 10^{-20}$ m².s⁻¹ (voir paragraphe V.2.4.ii).

Les paramètres libres de la simulation sont donc k_3 et τ pour la bouffée, k_1 pour le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion et Fr_{init} pour le piégeage du gaz initial.

V.2.5.i. Simulation des isothermes en tenant compte du piégeage du gaz à l'implantation

Seuls les échantillons implantés à une fluence supérieure à $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² sont concernés par le piégeage initial. Cela concerne les échantillons « d1 », « d2 » et « e1 ».

La simulation de nos expériences est réalisée en prenant en compte ces deux types de piégeages : un piégeage que nous considérons comme effectif lors du processus d'implantation de gaz à partir d'une fluence supérieure à $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², et un piégeage du gaz que nous considérons constant au cours du recuit.

Les résultats des simulations obtenus avec ce modèle sont présentés en Annexe 8 partie 2 et le Tableau 29 présente les valeurs des paramètres optimisés obtenus.

Ion	Nom	Type	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2, s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	Fr_{init} (%)	$\frac{(\%) v(x, 400)}{(1 - Fr_{init})C_{SRIM}}$
Xe 800keV	d1 (4e13)	Poly	$5,7 \pm 0,5$	590 ± 110	1,44	$1,0 \pm 0,3$	63 ± 2	21
	d2 (6e13)	Mono	$3,1 \pm 0,2$	537 ± 64	1,44	$2,5 \pm 1,2$	65 ± 2	44
	e1 (5e14)		$1,5 \pm 0,3$	888 ± 160	1,44	$3,7 \pm 1,1$	84 ± 3	56

Tableau 29 – Valeurs des paramètres optimisés pour la simulation des isothermes de relâchement à 1300°C des échantillons fortement implantés – Considération du piégeage initial

Les valeurs de τ restent globalement inchangées par rapport à celles obtenues sans tenir compte de la fraction initiale de gaz piégée (voir Tableau 26). En revanche, les valeurs de k_3 sont plus élevées. Ceci est dû à la non-prise en compte du piégeage du gaz pendant l'irradiation dans le précédent modèle, qui induisait une surestimation de la quantité de gaz mobile, et donc une sous-estimation de la valeur de la fréquence de relâchement k_3 . Néanmoins, la fraction de gaz relâchée pendant la phase de bouffée reste très faible et ne dépasse pas 1,2% de la quantité de gaz mobile pour les trois échantillons concernés.

La fréquence de piégeage du gaz au cours du temps de recuit, semble montrer une légère augmentation avec la fluence d'implantation. Cependant, étant donné les barres d'erreur et l'amplitude de la dispersion des valeurs déterminées précédemment pour les basses fluences, cette tendance n'est pas clairement établie.

Nous avons estimé la fraction de gaz piégé après 400 minutes de recuit à 1300°C, par rapport à la quantité de gaz mobile initiale, $\frac{(\%) v(x, 400)}{(1 - Fr_{init})C_{SRIM}}$. L'évolution de cette fraction avec la fluence est illustrée sur la Figure 112 (a). Etant donné l'importante variation de cette fraction sur les échantillons faiblement implantés entre 6,7 et 80%, il est difficile de mettre en évidence une dépendance de cette grandeur avec la fluence. En revanche, la Figure 112 (b) présente la variation de la fraction de gaz piégé au cours de l'implantation, en fonction de la fluence. Cette fraction augmente clairement avec la fluence d'implantation pour atteindre 84% à 5.10^{14} ions.cm⁻².

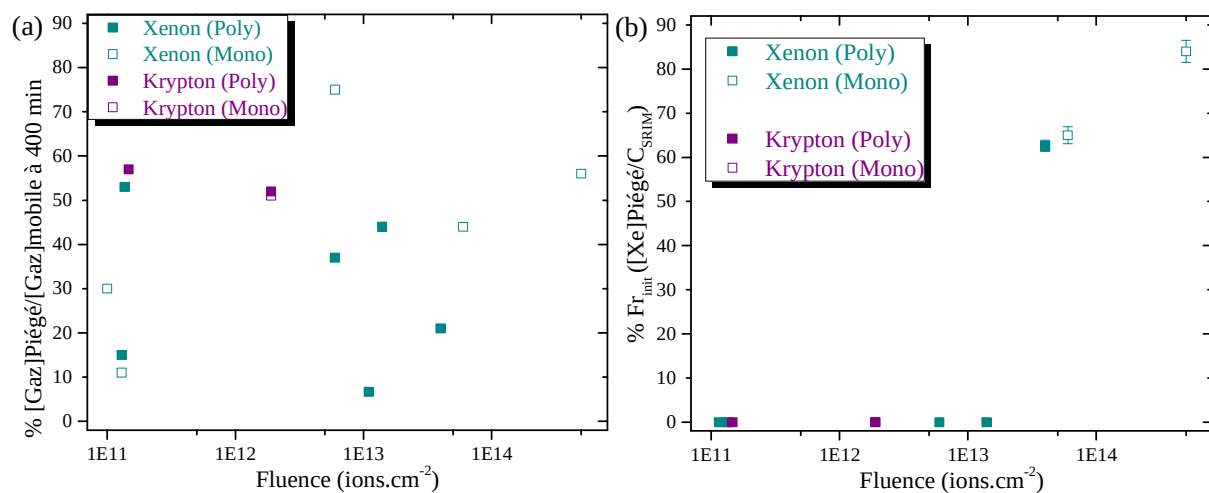


Figure 112 – Variation (a) de la fraction de gaz piégé au bout de 400 minutes de recuit à 1300°C sur la quantité de gaz implanté et (b) de la fraction de gaz initialement piégé Fr_{init} avec la fluence d'implantation

Nous mettons en évidence :

- un phénomène de piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion opérant à toutes les fluences, entre 10^{11} et 5.10^{14} ions.cm⁻², qui ne semble pas dépendre des conditions d'implantation : la fluence, le type d'ion et le type d'échantillon ;
- un phénomène de piégeage opérant au cours de l'implantation à partir d'une fluence supérieure à $1,4.10^{13}$ ions.cm⁻², qui augmente avec la fluence d'implantation.

Afin de conforter l'existence d'un piégeage du gaz pendant l'implantation, il est intéressant d'étudier la diffusion du gaz dans des échantillons présentant des défauts (ponctuels et/ou cavités) générés avant l'implantation en gaz. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

V.2.5.ii. Validation d'un piégeage du gaz pendant l'implantation

Des irradiations aux ions Au de 4 MeV à deux fluences (5.10^{13} et 5.10^{14} ions.cm⁻²) ont été effectuées sur des échantillons polycristallins d'UO₂. Nous avons montré dans le Chapitre IV que les irradiations aux ions Au de 4 MeV génèrent des défauts lacunaires (ponctuels et clusters) semblables à ceux induits par l'implantation en xénon à 800 keV (à fluence équivalente), sans la présence d'atomes exogènes sur les 100 premiers nanomètres⁷.

Après ces irradiations aux ions Au de 4 MeV, le xénon est introduit dans ces échantillons à 800 keV à faible fluence, 10^{11} ions.cm⁻². Ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment sur les échantillons implantés en xénon à 800 keV à la fluence de 5.10^{13} et 5.10^{14} ions.cm⁻² (sans pré-irradiation aux ions Au), dans lesquels on considère une fraction de gaz piégée initialement.

Les échantillons polycristallins utilisés pour ces expériences de désorption réalisées à 1300°C sont décrits dans le Tableau 30 ci-dessous.

Nom	Cond. Préparation	Cond. Implantation 1	Cond. Implantation 2	t_{final} (min) isotherme à 1300°C
h4	TT1 OPU	Au 4 MeV 5.10^{13}	Xe 800 keV 10^{11}	202
h3	TT1 OPU	Au 4 MeV 5.10^{14}		280

Tableau 30 – Description des échantillons polycristallins d'UO₂ pré-irradiés aux ions Au 4 MeV utilisés dans le cadre des expériences de désorption thermique

Les cinétiques de relâchement en xénon obtenues de ces échantillons pré-irradiés aux ions Au sont présentées sur la Figure 113. Ces isothermes sont ensuite simulées via le modèle de diffusion en considérant la valeur du coefficient de diffusion intrinsèque du xénon déterminée à $1,44.10^{-20}$ m².s⁻¹. Les valeurs des paramètres obtenues sont présentées dans le Tableau 31 et les simulations présentées en Annexe 8 partie 3.

⁷ Cette profondeur sous la surface est largement suffisante, puisque pour un temps de recuit à 1300°C de 500 minutes (généralement effectué pour les expériences de désorption), le xénon et le krypton ne diffusent que sur les 21 premiers nanomètres. Cela, en considérant le coefficient de diffusion intrinsèque à $(1,44 \pm 0,95).10^{-20}$ m².s⁻¹.

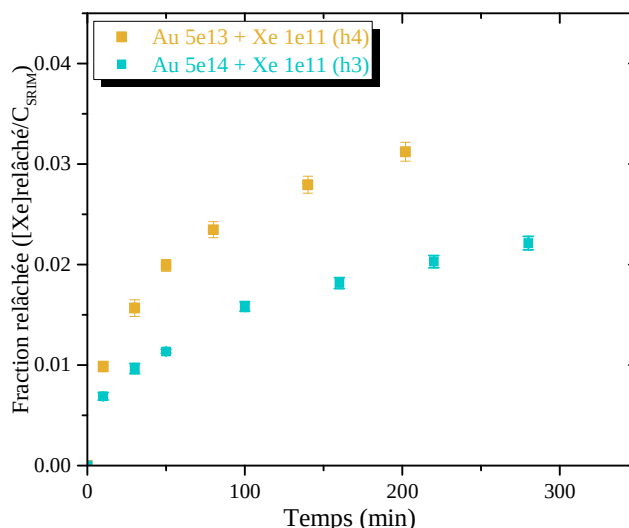


Figure 113 – Isothermes de relâchement obtenues à 1300°C à partir des échantillons d'UO₂ pré-irradiés aux ions Au à 4 MeV à différentes fluences puis implantés en xénon à 800 keV à 10¹¹ ions.cm⁻²

Ion	Nom	Fluence Au (ions.cm ⁻²)	k_3 ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} \text{ m}^2, \text{ s}^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	Fr_{init}
Au 4 MeV + Xe 800 keV 10 ¹¹	h4	5.10 ¹³	1,6 ± 0,2	1142 ± 231	1,44	1,0 ± 0,3	0
	h3	5.10 ¹⁴	2,0 ± 0,3	450 ± 118	1,44	2,3 ± 0,4	0

Tableau 31 – Valeurs des paramètres optimisés pour la simulation des isothermes de relâchement des échantillons d'UO₂ pré-irradiés aux ions Au 4 MeV puis implantés en xénon à 800 keV à 10¹¹ ions.cm⁻²

Les paramètres k_3 et τ caractérisant la bouffée sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus jusqu'alors. La bouffée ne représente que 1% du gaz relâché. Le paramètre de piégeage au cours du temps k_1 est compris entre 1.10^{-5} et $2,3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Il est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans les échantillons implantés seulement en xénon (entre 1.10^{-5} et $3,7.10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Il semble augmenter très légèrement avec la fluence d'irradiation aux ions Au mais étant données les barres d'erreur, cette tendance n'est pas clairement établie.

Les résultats de la simulation montrent que la fraction de gaz piégé initialement, Fr_{init} , est nulle. Si la fraction initiale de gaz piégé était due à un piégeage activé au début du recuit, nous devrions mesurer, sur les échantillons pré-irradiés en or, une fraction initiale de gaz piégé du même ordre de grandeur que celle obtenue sur les échantillons implantés en xénon aux mêmes fluences. Par exemple, nous devrions observer 84% de xénon piégé dans les échantillons pré-irradiés aux ions Au de 4 MeV à 5.10^{14} ions.cm⁻². Ces résultats nous permettent de valider que le piégeage initial a lieu **pendant la phase d'implantation du gaz**.

V.2.6. Discussion sur les sites de piégeage du gaz

Afin de proposer des interprétations concernant les deux types de piégeages (au cours de l'implantation et au cours du recuit) mis en évidence dans cette première partie, nous pouvons nous référer aux caractérisations de la microstructure, réalisées par SAP et par MET, présentées dans le Chapitre IV précédent et en Annexe 6.

V.2.6.i. Au cours de l'implantation

Les caractérisations réalisées par SAP sur les échantillons tel qu'implantés montrent que pour la plus faible fluence (10^{11} ions.cm⁻², $5,5.10^{-4}$ dpa), les positons ne détectent que très peu de défauts lacunaires. Entre 10^{12} et 5.10^{12} ions.cm⁻², les positons sondent des petits défauts associés à au moins

une lacune d'uranium, tels que les monolacunes V_U , les bilacunes $V_U V_O$, les défauts de Schottky $V_U 2V_O$, possiblement les tétralacunes $2V_U 2V_O$, ainsi que les bi-Schottky $2V_U 4V_O$. Les calculs en dynamique moléculaire de cascades de collisions [31] montrent que la fraction des plus gros clusters, comme les bi-Schottky $2V_U 4V_O$, reste faible (autour de 7%) par rapport à celle des autres plus petits défauts. Les observations par MET confortent ce résultat car elles ne révèlent pas la présence de cavités à ces doses d'endommagement. Avec la fluence, la concentration de petits clusters augmente et il est probable que leur proportion évolue.

A partir de la fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻², le piégeage des positons dans les défauts lacunaires atteint un état de saturation. Malgré cela, les résultats des études par SAP après recuit tendent à montrer que la densité de défauts générée par l'implantation augmente et/ou que la proportion de chacun des défauts liés à la lacune d'uranium évolue avec la fluence. En température, l'évolution des défauts entre les échantillons implantés en xénon et ceux implantés aux ions Au, présente des différences notables. Ces observations nous amènent à penser que du gaz se piège au cours de l'implantation (mais aussi probablement au cours du recuit) dans un ou plusieurs défauts lacunaires associés à la lacune d'uranium, formant ainsi des complexes ($nV - mXe$). Pour ces fluences, la littérature rapporte que des cavités nanométriques sont formées au cœur des cascades de collisions avec une densité qui sature à une valeur de l'ordre de 10^{24} m⁻³; la saturation étant due au recouvrement des cascades de collisions⁸. Les positons, quant à eux, ne sont pas sensibles à la présence de ces cavités, probablement en raison de leur faible densité, comparée à celle des plus petits clusters qui piègent la majorité des positons. Nous ne pouvons tout de même pas exclure la présence de gaz dans ces cavités.

Les expériences de désorption, réalisées en fonction de la fluence de gaz, nous montrent qu'il est nécessaire de considérer une fraction de gaz piégée pendant l'implantation pour des fluences supérieures à $1,4.10^{13}$ ions.cm⁻². Cette fraction augmente avec la fluence. Elle est évaluée à 63% et 84% du gaz implanté respectivement pour les fluences de 4.10^{13} et 5.10^{14} ions.cm⁻². Le piégeage du gaz au cours de l'implantation est donc lié aux défauts lacunaires contenant au moins une lacune d'uranium, et est certainement effectif aux fluences pour lesquelles le recouvrement de cascades de collisions intervient.

V.2.6.ii. Au cours du temps de recuit à 1300°C

Pour toutes les isothermes présentées jusqu'alors, le relâchement de gaz est mesuré jusqu'à 8 heures de recuit en moyenne. Si l'on considère que le coefficient de diffusion est de $1,44.10^{-20}$ m².s⁻¹, la longueur parcourue par les atomes de gaz est de 20 nm. Afin de discuter des sites potentiels de piégeage du gaz pendant la désorption, intéressons-nous aux résultats des caractérisations des défauts lacunaires sur les 20 premiers nanomètres sous la surface, obtenus après recuit à 1300°C par SAP et par MET. Il faut noter que ces résultats ont été obtenus après recuit sous Ar-5%H₂, tandis que les recuits pour les mesures de la désorption ont été réalisés sous vide. Nous avons vérifié que l'atmosphère de recuit n'avait pas d'influence sur l'évolution de la nature et de la densité des défauts à 1300°C. Ce travail est présenté en Annexe 7.

⁸ Une sous-cascade peut se produire sur une zone déjà endommagée par une précédente cascade. Ce mécanisme a pour conséquence le recuit d'une partie des dommages précédemment créés, ainsi que l'accumulation des défauts n'ayant pas été recuits avec ceux induits par la nouvelle cascade.

La fréquence de piégeage k_1 , considérée dans le modèle de diffusion, ne semble pas dépendre de la fluence d'implantation. A 1300°C, les valeurs de cette fréquence de piégeage sont assez dispersées, elles sont comprises entre une valeur inférieure à 5.10^{-6} (limite de sensibilité du paramètre k_1) et 6.10^{-5} s^{-1} , pour des fluences comprises entre 10^{11} et $5.10^{14} \text{ ions.cm}^{-2}$. Ce paramètre de piégeage traduit la probabilité pour le gaz, qui diffuse avec le coefficient D , de se piéger dans des défauts de rayon $r_p(m)$ et de densité C_p (pièges. m^{-3}) au cours du recuit. Elle s'exprime selon la relation (41) présentée précédemment : $k_1(\text{s}^{-1}) = 4\pi r_p C_p D$, permettant d'évaluer la densité de pièges vus par le gaz diffusant pour une valeur de rayon de pièges fixée. Par couplage des mesures par SAP et des observations par MET, nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs types de pièges, allant de la monolacune d'uranium de 0,1 nm de rayon, à la cavité nanométrique de 0,5 nm de rayon. Les évolutions de la densité de pièges vus par le gaz en fonction de la fluence sont présentées sur la Figure 114 : la Figure 114 (a) représente la densité de monolacunes V_U (0,1 nm de rayon) et la Figure 114 (b), les nanocavités de rayon 0,5 nm. Il faut noter que cette approche est une simplification par rapport à la complexité du système, dans lequel la nature et la proportion des défauts ne peuvent pas être clairement décrites par SAP. Il est fort probable que la densité de pièges présente une distribution en taille.

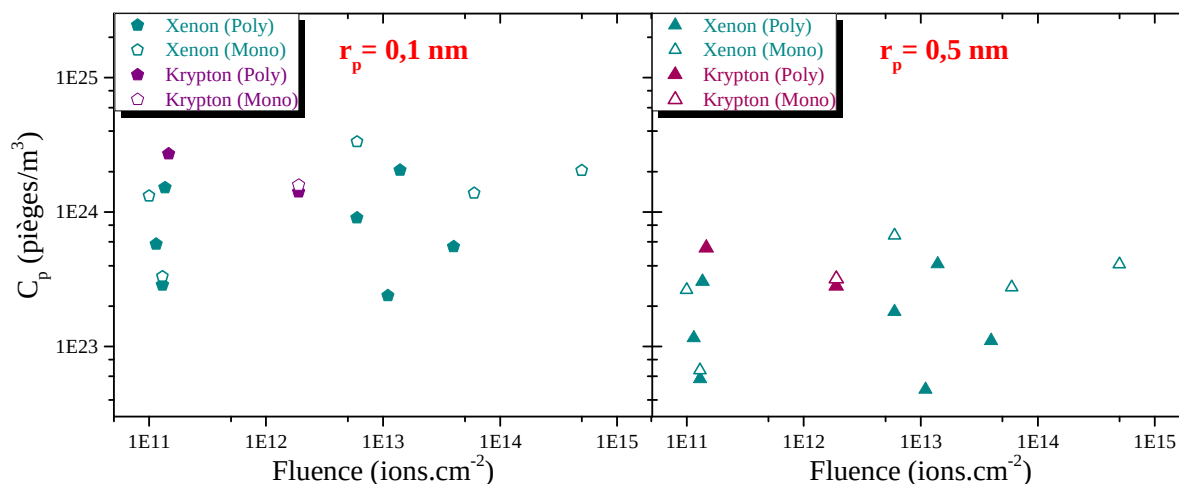


Figure 114 – Variation de la densité de pièges vus par le gaz le long de son parcours de diffusion en fonction de la fluence d'implantation : (a) pièges de 0,1 nm de rayon (monolacunes) et (b) pièges de 0,5 nm de rayon (nano-cavités)

Quelles que soient la fluence d'implantation, la densité de pièges vus par le gaz varie :

- entre $2,2.10^{23}$ et 3.10^{24} m^{-3} pour des pièges de rayon de 0,1 nm ;
- entre $4,5.10^{22}$ et 6.10^{23} m^{-3} pour des pièges de rayon de 0,5 nm.

Cette estimation simplifiée par rapport à la complexité du système nous indique que le gaz voit des pièges dont la densité globale est comprise entre $4,5.10^{22}$ et 3.10^{24} m^{-3} , et dont la taille varie entre 0,1 à 0,5 nm.

Dans l'échantillon le plus faiblement implanté ($10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}$), la concentration de lacunes évaluée par SRIM, en prenant en compte un taux de recombinaisons de 90% et en considérant que 25% sont des petits défauts isolés, est de l'ordre de 10^{24} m^{-3} . A cette fluence, les positons ne sondent que très peu de défauts induits par l'implantation, la limite de détection étant estimée à 5.10^{23} m^{-3} . Les caractérisations par MET ne révèlent pas la présence de cavités nanométriques dans cet échantillon, ce qui implique que soit leur densité est inférieure à $1,5.10^{21} \text{ m}^{-3}$, soit leur taille est inférieure à 0,7 nm de

diamètre. Concernant l'échantillon implanté à la faible fluence de 5.10^{12} ions.cm⁻², les caractérisations par SAP montrent que la majorité des défauts sont des défauts liés à la lacune d'uranium. Les caractérisations par MET ne révèlent pas la présence de cavités nanométriques. Ces résultats nous amènent à penser qu'au cours du recuit, pour des fluences d'implantation inférieure à 5.10^{12} ions.cm⁻², le gaz se piège dans les défauts associés à la lacune d'uranium (V_U , $V_U V_O$, $V_U 2V_O$, et possiblement $2V_U 2V_O$). Le piégeage de gaz dans ces défauts pourrait induire leur stabilisation en température et il est probable que leur mobilité soit réduite.

A une fluence de l'ordre de 5.10^{13} ions.cm⁻², les mesures par SAP montrent que le temps de recuit (entre 1 et 15 heures) à 1300°C n'a pas d'influence sur les caractéristiques des défauts associés à la lacune d'uranium. Les positons ne semblent pas être sensibles à la présence de nano-cavités, qui sont clairement observées par MET, dont la densité est comprise entre 2,7 et 6.10^{23} m⁻³ et dont la taille varie entre 0,93 et 1,02 nm. La densité des plus petits clusters, qui piègent la majorité des positons, est donc plus élevée que celle des nanocavités. Dans ce cas, nous ne pouvons pas statuer sur le site de piégeage préférentiel du gaz, entre les petits clusters et les nanocavités.

D'après ces résultats, les défauts lacunaires liés à la lacune d'uranium jouent clairement un rôle sur le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion, et ce dès la plus faible fluence. Il apparaît que la densité de pièges vus par le gaz n'augmente pas avec la fluence, alors que la densité globale des défauts sondés par les positons augmente, et que des cavités nanométriques apparaissent. Comme nous l'avons évoqué plus haut, les mesures par SAP après recuit indiquent que la nature des défauts lacunaires ainsi que leur proportion des uns par rapport aux autres, évoluent avec la fluence. Le gaz aurait donc le choix de se piéger dans différents clusters et on peut penser que le mécanisme le plus énergétiquement favorable sera majoritaire.

Les expériences de désorption présentées dans cette première partie ont été menées à 1300°C. La partie suivante propose d'étudier la diffusion des gaz à différentes températures, afin d'identifier les mécanismes de diffusion opérants.

V.3. EVOLUTION THERMIQUE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES GAZ DANS UO₂

Des expériences de désorption entre 600 et 1400°C ont été menées dans le but d'évaluer la dépendance en température de la diffusion des gaz et d'en déduire les lois d'Arrhenius régissant leur diffusion thermique. Nous comparerons ensuite nos résultats avec les précédentes études expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. Cela nous permettra d'identifier les mécanismes de diffusion opérants.

V.3.1. Description des échantillons et des expériences de désorption

Les échantillons polycristallins utilisés dans cette partie sont décrits dans les Tableau 32 et Tableau 33 ci-dessous. Deux conditions de recuit ont été mises en œuvre sur la plateforme PIAGARA :

- Recuits par paliers successifs à températures croissantes ;
- Recuits par paliers successifs à températures décroissantes.

Le lecteur reconnaîtra dans le Tableau 33 les échantillons « 1s », « 10s » et « f30 », dont les isothermes à 1300°C ont été étudiées dans la partie V.2.4 de ce chapitre. Nous allons ici discuter de l'ensemble des recuits successifs effectués sur ces échantillons.

Nom	Type	Cond. Préparation	Implantation	Fluence	Température d'analyse (°C)
a9	Polycristal	TT1 OPU TT2	Xe 800 keV	$1,4 \cdot 10^{11}$	600 à 1400
f31	Polycristal	TT1 OPU TT2	Kr 500 keV	$2,2 \cdot 10^{12}$	600 à 1400

Tableau 32 – Description des échantillons d'UO₂ implantés en xénon ou en krypton utilisés dans le cadre des expériences de désorption thermique par paliers successifs à températures croissantes

Nom	Type	Cond. Préparation	Implantation	Fluence	Température d'analyse (°C)
1s	Polycristal	TT1 OPU TT2*	Kr 500 keV	$1,4 \cdot 10^{11}$	1300 à 1150
10s	Polycristal	TT1 OPU TT2**		$1,5 \cdot 10^{11}$	1300 à 1150
f30	Polycristal	TT1 OPU TT2		$1,9 \cdot 10^{12}$	1300 à 1200
f29	Polycristal	TT1 OPU TT2		$2,1 \cdot 10^{12}$	1350 à 1200

Tableau 33 – Description des échantillons d'UO₂ implantés en xénon ou en krypton utilisés dans le cadre des expériences de désorption thermique par paliers successifs à des températures décroissantes

Le but de réaliser différents historiques de recuit est de contraindre le modèle de diffusion qui présente un nombre important de paramètres à optimiser, qui impactent les différentes populations de gaz (mobile, piégée au cours du temps). Ceci permettra de s'assurer de la validité des valeurs optimisées, notamment le coefficient de diffusion et le paramètre de piégeage k_1 . Les échantillons utilisés dans cette partie sont implantés à faibles fluences, en-dessous de la fluence seuil à partir de laquelle le piégeage initial (Fr_{init}) est opérant. Nous ne considérons donc pas de fraction initiale de gaz piégé dans la simulation des isothermes.

Premièrement, nous traiterons des échantillons recuits à des températures croissantes (Tableau 32). Ensuite, nous discuterons des résultats des échantillons recuits à des températures décroissantes (Tableau 33). Nous décrivons dans un premier temps la méthode employée pour simuler les isothermes obtenues.

V.3.2. Présentation du modèle de simulation des isothermes de relâchement successives à différentes températures

A chaque palier de température, le relâchement du gaz est mesuré. Les isothermes obtenues sont ensuite simulées indépendamment pour chaque température par le modèle présenté ci-dessous.

Dans cette partie de l'étude, certaines isothermes sont obtenues à 1400°C. Or, selon Ma *et al.* [74], le recuit de l'UO₂ à partir de 1350°C peut entraîner un phénomène d'évaporation. Celui-ci doit donc être pris en compte dans notre modèle de diffusion. Basées sur les équations (42) dans la partie V.2.3.i, les équations de diffusion deviennent :

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = -B(t) \times C(x, t) + D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - k_1 \times C(x, t) - v_{eva} \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \\ \frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = k_1 \times C(x, t) - v_{eva} \frac{\partial v(x, t)}{\partial x} \end{cases} \quad (50)$$

avec v_{eva} ($m \cdot s^{-1}$) la vitesse d'évaporation de la surface de l'échantillon d'UO₂. Les conditions aux limites (43) restent inchangées. Chaque isotherme obtenue lors du recuit i à une température $T[i]$ est

simulée indépendamment. Les conditions initiales pour le premier isotherme, soit $i = 0$, sont définies par :

$$\begin{cases} C(x, 0)[0] = C_{SRIM}(x, 0) \\ v(x, 0)[0] = 0 \end{cases} \quad (51)$$

La fraction de gaz relâchée $f_{sim}(t)[0]$ lors du premier recuit est obtenue par la relation suivante :

$$f_{sim}(t)[0] = \left(\frac{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx - \int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t_{final})[0] dx - \int_{x=0}^{x_{\infty}} v(x, t_{final})[0] dx}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \right) \quad (52)$$

Pour simuler les isothermes successives aux températures $T[i]$, les profils de concentration de gaz initiaux $C(x, 0)[i]$ et $v(x, 0)[i]$ sont considérés comme étant les profils de concentration finaux simulés à l'issue du recuit précédent à la température $T[i - 1]$: $C(x, t_{final})[i - 1]$ et $v(x, t_{final})[i - 1]$. Les conditions initiales définies pour chaque isotherme deviennent alors :

$$\begin{cases} C(x, 0)[i] = C(x, t_{final})[i - 1] \\ v(x, 0)[i] = v(x, t_{final})[i - 1] \end{cases} \quad (53)$$

Enfin, la fraction de gaz relâchée $f_{sim}(t)[i]$ lors du recuit i est obtenue par la relation suivante :

$$f_{sim}(t)[i] = \left(\frac{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t_{final})[i - 1] dx + \int_{x=0}^{x_{\infty}} v(x, t_{final})[i - 1] dx - \int_{x=0}^{x_{\infty}} C(x, t)[i] dx - \int_{x=0}^{x_{\infty}} v(x, t)[i] dx}{\int_{x=0}^{x_{\infty}} C_{SRIM}(x, 0) dx} \right) \quad (54)$$

V.3.3. Résultats expérimentaux des recuits par paliers successifs à des températures croissantes

Les échantillons utilisés dans cette partie sont présentés dans le Tableau 32.

Les échantillons « a9 » et « f31 » implantés respectivement en xénon et en krypton à de faibles fluences sont placés dans le four PIAGARA à 600°C. Puis la température est augmentée par paliers à 800, 1000, 1200, 1300 et 1400°C. Les isothermes successives ainsi obtenues sont présentées en Figure 115.

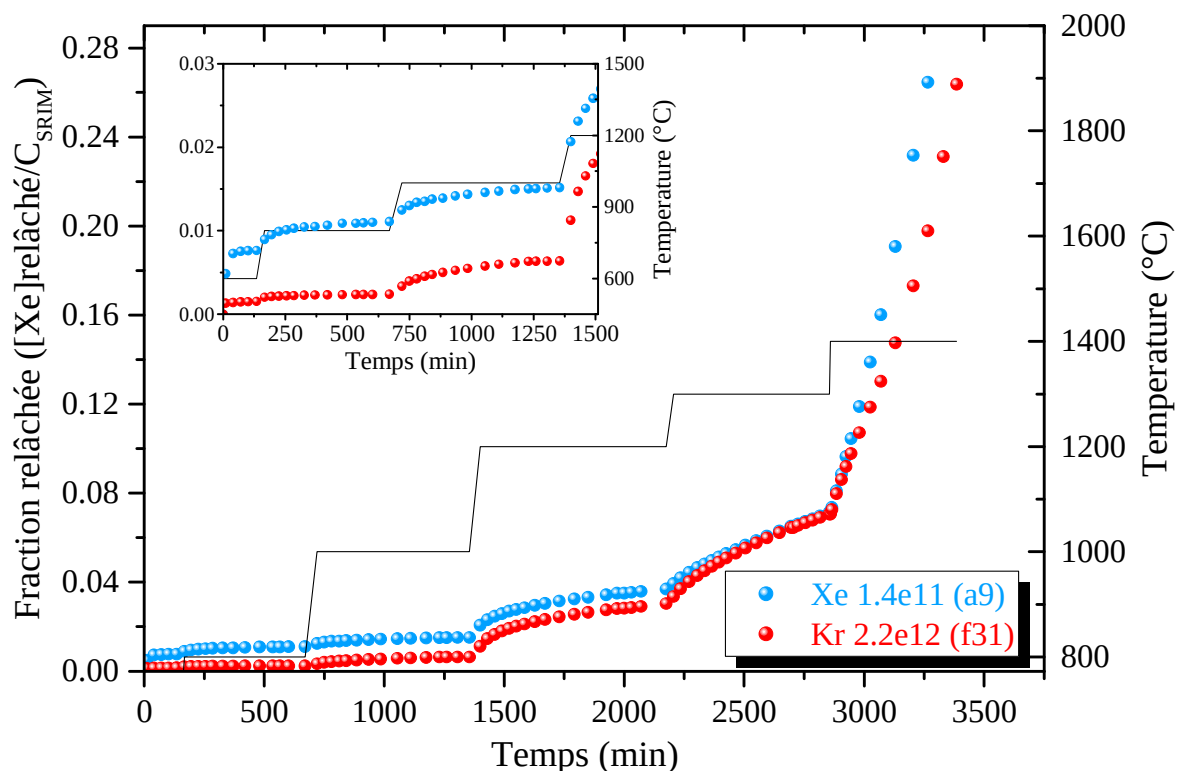


Figure 115 – Isothermes de relâchement successives des échantillons « a9 » et « f31 » recuits par paliers de 600°C à 1400°C

Les expériences de recuits successifs en montée montrent que le xénon et le krypton sont relâchés dès le premier recuit à 600°C, principalement sous forme de bouffée (voir Figure 116). Nous observons sur les recuits suivants que la bouffée semble toujours présente jusqu'à 1200°C. Aux températures supérieures, les isothermes ne présentent plus de bouffée. A 1400°C, un relâchement de gaz important est mis en évidence, certainement dû à l'évaporation de la surface de l'échantillon.

Chaque isotherme obtenue pour chaque température est simulée par le modèle présenté dans la partie précédente. Le Tableau 34 présente les valeurs des paramètres obtenues. Les simulations des isothermes expérimentaux sont présentées en Annexe 8 partie 4.

Ion	Nom	T (°C)	t_{final} (min)	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2.s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	v_{eva} ($\times 10^{-12} m/s$)
Xe 800 keV	a9 (1,4.10 ¹¹)	600	135	1,30 ± 0,10	580 ± 116	Limites	-	-
		800	505	0,07 ± 0,02	2584 ± 1033	(3,67 ± 2,24).10 ⁻²	< 1,5	0
		1000	660	0,06 ± 0,01	3790 ± 1516	(6,25 ± 0,56).10 ⁻²	< 1,5	0
		1200	790	0,24 ± 0,01	4195 ± 294	0,40 ± 0,03	< 1,5	0
		1300	670	0	0	2,00 ± 0,05	1,3 ± 0,2	0
		1400	525	0	0	17,0 ± 2,20	2,0 ± 1,0	2,3 ± 0,5
Kr 500 keV	f31 (2,2.10 ¹²)	600	135	0,35 ± 0,20	430 ± 172	Limites	-	-
		800	505	0,04 ± 0,01	1202 ± 240	(0,24 ± 0,07).10 ⁻²	< 1,5	0
		1000	660	0,03 ± 0,01	7920 ± 396	(4,50 ± 1,80).10 ⁻²	< 1,5	0
		1200	790	0,19 ± 0,08	7143 ± 357	0,27 ± 0,02	< 1,5	0
		1300	670	0	0	2,10 ± 0,06	1,3 ± 0,1	0
		1400	525	0	0	7,50 ± 1,50	3,5 ± 1,2	2,3 ± 0,5

Tableau 34 – Valeurs des paramètres obtenus suite à la simulation des isothermes de relâchement par paliers successifs en montée des échantillons d'UO₂ implantés en xénon ou en krypton à faibles fluences

D'après ces valeurs, la bouffée est effectivement opérante entre 600 et 1200°C. Avec la température, les valeurs de τ augmentent alors que nous n'observons pas de tendance claire sur l'amplitude de la bouffée k_3 . Afin d'illustrer ces bouffées, la fraction relâchée déterminée à chaque point de mesure est tracée sur la Figure 116 suivante.

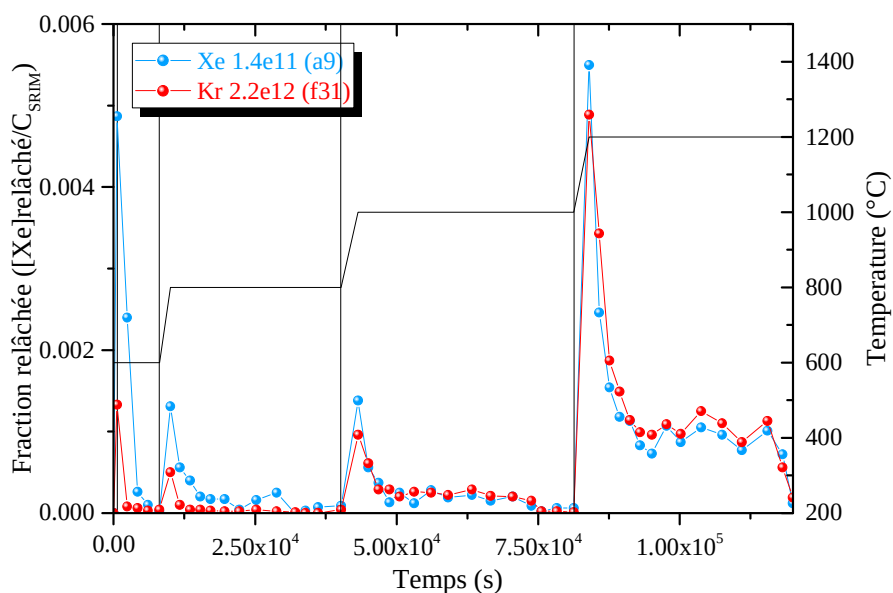


Figure 116 – Fraction relâchée à chaque point de mesure du xénon et du krypton lors de l'expérience de recuits successifs à des températures croissantes

On constate que :

- à 600°C, une première bouffée apparaît, elle est plus importante pour le xénon ;
- à 800°C et 1000°C, les bouffées sont équivalentes pour le xénon ;
- à 1200°C, les bouffées sont équivalentes entre le xénon et le krypton, et sont plus importantes que celles à plus faibles températures.

Il est fort probable que ces bouffées concernent le gaz présent en extrême surface et dépendent fortement des paramètres de préparation de surface qu'il est difficile de maîtriser. Cela expliquerait la différence entre le xénon et le krypton aux basses températures. Il faut noter que ces bouffées représentent un faible relâchement de gaz (de 2,2% pour le xénon et 1,8% pour le krypton). Nous pouvons nous référer à la seule étude de la littérature rapportant des expériences de spectrométrie de désorption thermique en recuit isochrone, sous vide entre 25 et 1600°C, sur des échantillons implantés à très faible énergie (< 3 keV) [113]. Cette étude met en évidence que des pics de relâchement apparaissent dès 200°C. La température à laquelle apparaissent ces pics, ainsi que leur amplitude, varient en fonction de l'énergie d'implantation. Ces observations sont interprétées comme la mise en évidence de la dissociation du gaz de différents sites de piégeage. Dans notre étude, nous pouvons évoquer des mécanismes similaires pour expliquer les bouffées observées. Néanmoins, des données complémentaires sont indispensables afin de pouvoir statuer sur l'origine de ces bouffées.

La simulation de cette expérience ne considère pas de bouffée à 1300°C. Or, une bouffée est visible sur les cinétiques de relâchement obtenues directement à 1300°C, présentées dans la première partie de ce chapitre (Figure 102 et Figure 103). Cela suggère que la bouffée, mesurée en recuisant l'échantillon directement à 1300°C, cumule le relâchement réparti sur les différentes étapes des recuits effectués à partir de 600°C dans ces nouvelles conditions d'expérience. Nous avons évalué la fraction de gaz relâchée au cours de la bouffée lorsque l'échantillon est recuit directement à 1300°C, et nous l'avons comparée à la fraction de gaz relâchée lors des bouffées successives apparaissant de 600°C à 1200°C. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous et montrent que les valeurs sont cohérentes entre elles.

	Xénon	Krypton
A 1300°C	Entre 1,5 et 2,8 %	Entre 1,4 et 1,8 %
De 600 à 1200°C	2,16%	1,79%

Tableau 35 – Relâchement par bouffée des échantillons polycristallins faiblement implantés, et recuits à 1300°C directement ou recuits successivement entre 600 et 1400°C

Le phénomène de bouffée semble s'apparenter à un réservoir de gaz qui se vide à chaque montée en température jusqu'à ce qu'il soit épuisé. Selon cette interprétation, entre 600 et 1200°C, tous les atomes de gaz contenus dans ce réservoir sont relâchés, conduisant à l'inexistence de bouffée à 1300°C.

Concernant la fréquence de piégeage k_1 , nous observons que celle-ci n'est déterminée par les ajustements qu'à partir de 1300°C. Pour les températures inférieures les relâchements sont trop faibles pour identifier un terme k_1 avec certitude. Nous ne pouvons qu'indiquer une valeur maximale de la fréquence de piégeage en considérant les coefficients de diffusion pour ces températures ; cette valeur maximale est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Les valeurs obtenues à 1300°C sont dans la gamme de celles déterminées dans la partie précédente, soit entre $0,5 \cdot 10^{-5}$ et $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Entre 1300 et 1400°C, la fréquence de piégeage ne semble pas particulièrement évoluer.

A 1400°C l'évaporation est effectivement opérante et sa vitesse est de $2,3 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle évaluée par Ma *et al.* [74] qui est de $1,8 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ à 1350°C. Dans notre étude, l'épaisseur évaporée concerne les 70 premiers nanomètres sous la surface (à 525 minutes).

Concernant la diffusion du gaz, nous remarquons qu'elle n'est pas considérée à 600°C, le relâchement après la bouffée étant négligeable (voir Figure 116). Au-delà de cette température, le coefficient de diffusion D augmente avec la température. Nous constatons que, quoique légèrement plus élevé, le coefficient de diffusion obtenu à 1300°C pour ces échantillons est du même ordre de grandeur que le coefficient de diffusion intrinsèque du xénon et du krypton à 1300°C, déterminé à $(1,44 \pm 0,95) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la partie V.2.4.ii. L'évolution du coefficient de diffusion avec la température, présentée dans un diagramme d'Arrhenius, est discutée dans le paragraphe V.3.5.

V.3.4. Expériences de recuits par paliers successifs à des températures décroissantes

Cette partie est consacrée aux échantillons « 1s », « f30 », « 10s » et « f29 » implantés en gaz (fluence $< 1,4 \cdot 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$) puis recuits par paliers successifs à des températures décroissantes. Ces échantillons sont décrits dans le Tableau 33.

Les cinétiques de relâchement obtenues à 1300°C, 1200°C et 1150°C sur les échantillons « 1s » et « 10s », implantés respectivement en xénon et en krypton, sont présentées sur la Figure 117. Celles obtenues à 1300°C puis à 1200°C sur l'échantillon « f30 » implanté en krypton sont présentées sur la Figure 118, et celle obtenue entre 1350°C et 1200°C sur l'échantillon « f29 » implanté en krypton, sur la Figure 119.

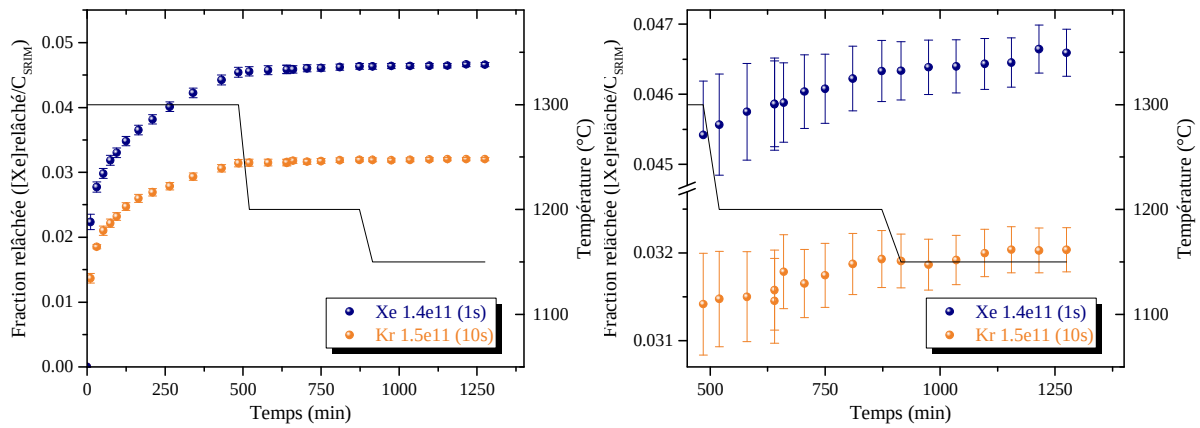


Figure 117 – Isothermes de relâchement successives des échantillons « 1s » et « 10s » recuits par paliers de 1300°C à 1150°C

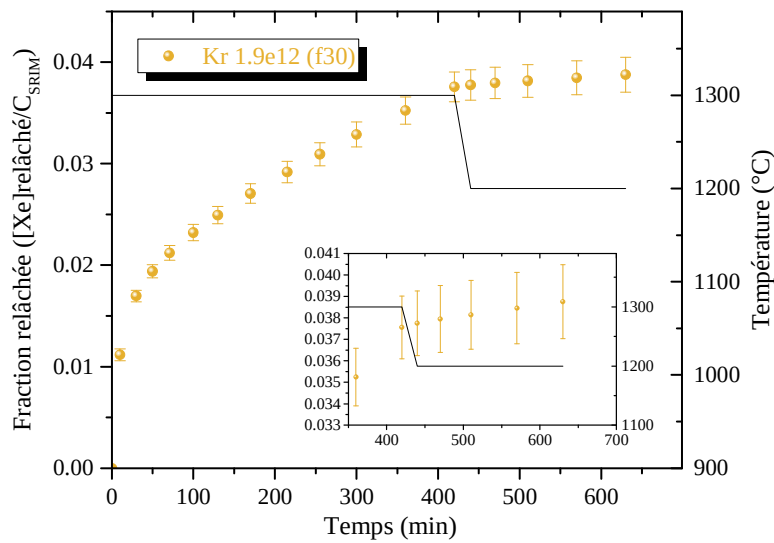


Figure 118 – Isothermes de relâchement successives de l'échantillon « f30 » recuit par paliers de 1300°C à 1200°C

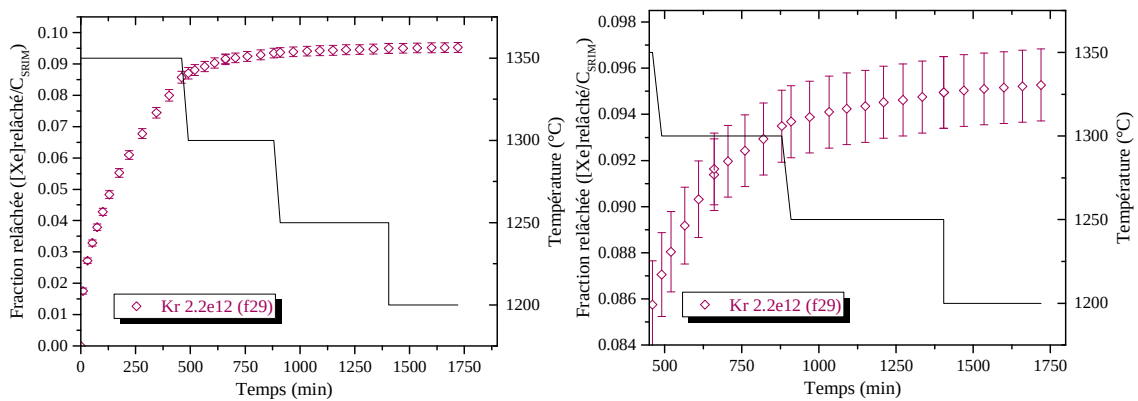


Figure 119 – Isothermes de relâchement successives de l'échantillon « f29 » recuit par paliers de 1350°C à 1200°C

Comme nous l'avons précédemment observé, la bouffée est opérante sur le premier recuit à 1300°C ou 1350°C. Sur ces échantillons, elle conduit à une fraction relâchée maximale de 2,6% du gaz. En revanche, elle n'est pas observée sur les recuits suivants, aux températures plus faibles. Cela montre que le premier recuit permet de relâcher la totalité du gaz concerné par cette bouffée. Ce résultat est cohérent avec la précédente interprétation de l'existence d'un réservoir de gaz qui se vide durant la bouffée à haute température. Une fois ce réservoir vidé, la bouffée n'apparaît plus.

Il n'est donc plus nécessaire de considérer une bouffée dans la simulation des isothermes aux plus basses températures. Seule la diffusion du gaz (paramètre D) et le piégeage du gaz au cours du recuit (paramètre k_1) sont considérés.

Les résultats des simulations de ces différentes isothermes de relâchement sont présentés dans le Tableau 36 ci-dessous et dans l'Annexe 8 partie 5.

Ion	Nom	T (°C)	t_{final} (min)	k_3 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)	τ (s)	D ($\times 10^{-20} m^2.s^{-1}$)	k_1 ($\times 10^{-5} s^{-1}$)
Xe 800 keV	1s ($1,4.10^{11}$)	1300	485	$6,2 \pm 0,5$	415 ± 38	$1,78 \pm 0,11$	$3,4 \pm 0,3$
		1200	388	0	-	$0,22 \pm 0,05$	< 3
		1150	402	0	-	$(4,0 \pm 1,5).10^{-2}$	< 3
Kr 500 keV	f30 ($1,9.10^{12}$)	1300	420	$2,6 \pm 0,2$	547 ± 71	$1,82 \pm 0,18$	$3,2 \pm 0,6$
		1200	210	0	-	$0,36 \pm 0,03$	< 3
	10s ($1,5.10^{11}$)	1300	485	$3,2 \pm 0,3$	545 ± 60	$1,00 \pm 0,22$	$3,2 \pm 0,3$
		1200	388	0	-	$(7,08 \pm 0,80).10^{-2}$	< 3
		1150	402	0	-	$(1,75 \pm 0,14).10^{-2}$	< 3
	f29 ($2,2.10^{12}$)	1350	460	$4,0 \pm 0,3$	503 ± 40	$5,33 \pm 0,16$	$2,5 \pm 0,8$
		1300	420	0	-	$1,78 \pm 0,09$	$2,5 \pm 0,8$
		1250	525	0	-	$0,43 \pm 0,03$	< 3
		1200	315	0	-	$0,18 \pm 0,02$	< 3

Tableau 36 – Valeurs des paramètres obtenues suite à la simulation des isothermes de relâchement par paliers successifs à des températures décroissantes des échantillons d'UO₂ implantés en xénon ou en krypton à faibles fluences

La fréquence de piégeage est évaluée sur les premières isothermes à 1300°C et 1350°C. Aux plus faibles températures (1250, 1200 et 1150°C), le piégeage au cours du temps n'est pas quantifiable. En effet, les barres d'erreur sont de l'ordre de 10% de la mesure, en raison de la faible quantité de gaz relâchée. Nous avons donc évalué la valeur maximale du paramètre k_1 à partir de laquelle la simulation est sensible. Pour un coefficient de $10^{-20} m^2.s^{-1}$, la valeur seuil de k_1 est de $1.10^{-5} s^{-1}$, et pour un coefficient de $10^{-21} m^2.s^{-1}$, elle est de $3.10^{-5} s^{-1}$. Par ailleurs, nous n'observons pas de dépendance avec la température entre 1350 et 1300°C pour les valeurs de la fréquence de piégeage k_1 . En effet, celles-ci sont dans la gamme de valeurs déterminée dans la partie précédente, soit entre $0,5.10^{-5}$ et $6,0.10^{-5} s^{-1}$.

Concernant le coefficient de diffusion, nous constatons que ce dernier décroît avec la température. L'évolution du coefficient de diffusion avec la température, présentée dans un diagramme d'Arrhenius, est discutée dans le paragraphe suivant.

V.3.5. Diagramme d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares dans UO₂

V.3.5.i. Résultat de cette étude

Les coefficients de diffusion obtenus par la simulation des isothermes obtenues par paliers, soit de températures croissantes, soit de températures décroissantes sont tracés dans un diagramme d'Arrhenius respectivement sur les Figure 120 (a) et (b). A chaque température, les points obtenus pour le xénon et le krypton sont très proches, hormis à 800°C. Cela suggère que les mécanismes de diffusion sont identiques pour les deux gaz.

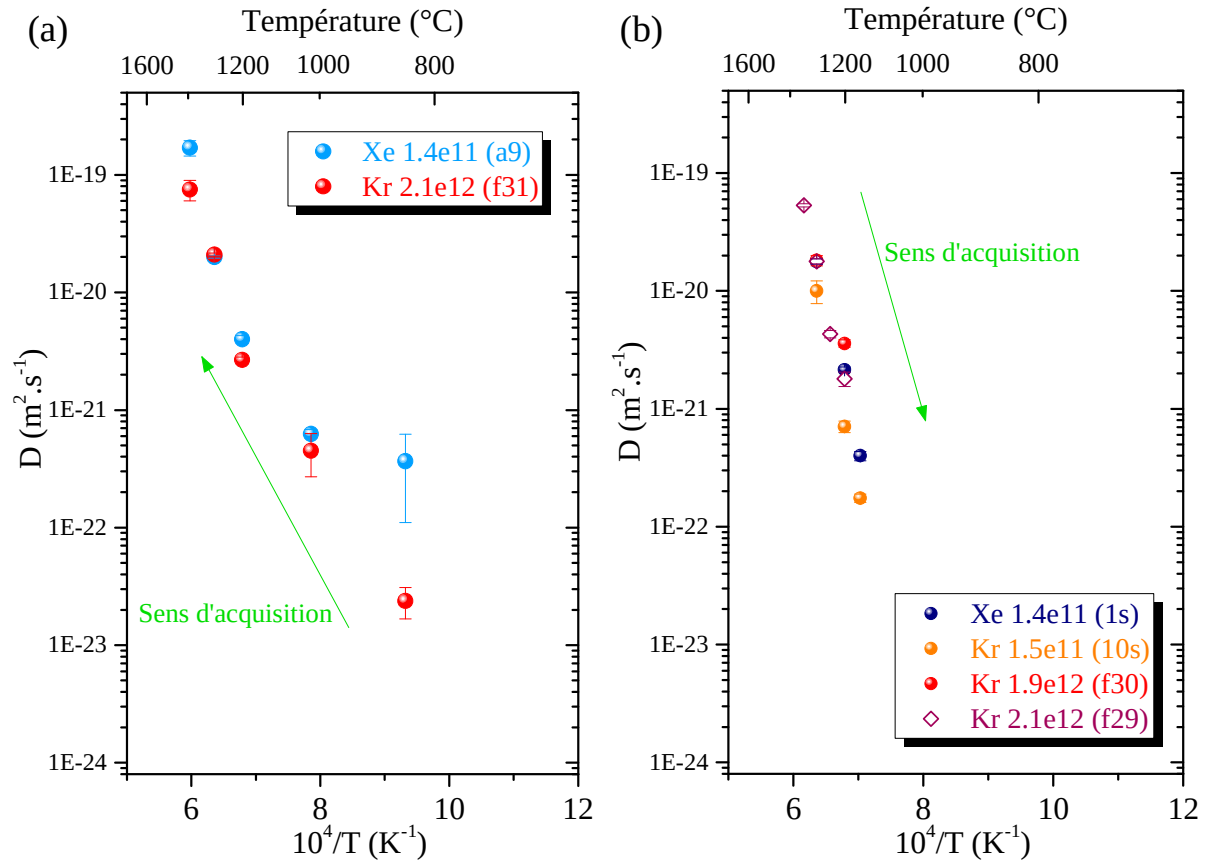


Figure 120 – Diagramme d'Arrhenius de la diffusion du xénon et du krypton implantés dans le dioxyde d'uranium. Expériences de recuits par paliers successifs avec des températures (a) croissantes et (b) décroissantes

Nous constatons que les points de la Figure 120 (b) s'alignent pour former une droite. Ce comportement n'est cependant pas observé à basse température sur la Figure 120 (a), dont les points ont été obtenus suite aux expériences de recuits successifs en montée en température. Afin de discuter de cette différence, la moyenne des coefficients de diffusion est calculée à chaque température, d'une part pour les recuits par paliers successifs avec des températures croissantes, et d'autre part pour les recuits successifs avec des températures décroissantes. Ces valeurs sont données dans le Tableau 37 et sont tracées dans un diagramme d'Arrhenius sur la Figure 121.

Recuits successifs de températures ...	Température (°C)	D_{moyen} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
... croissantes	800	$(1,96 \pm 1,76) \cdot 10^{-22}$
	1000	$(5,38 \pm 0,91) \cdot 10^{-22}$
	1200	$(3,35 \pm 0,94) \cdot 10^{-21}$
	1300	$(2,05 \pm 0,12) \cdot 10^{-20}$
	1400	$(9,50 \pm 4,47) \cdot 10^{-20}$
... décroissantes	1150	$(2,88 \pm 1,31) \cdot 10^{-22}$
	1200	$(2,10 \pm 1,47) \cdot 10^{-21}$
	1250	$(4,30 \pm 0,43) \cdot 10^{-21}$
	1300	$(1,60 \pm 0,64) \cdot 10^{-20}$
	1350	$(5,33 \pm 0,16) \cdot 10^{-20}$

Tableau 37 – Coefficients de diffusion moyens à chaque température déterminés pour les recuits par paliers successifs avec des températures croissantes ou décroissantes

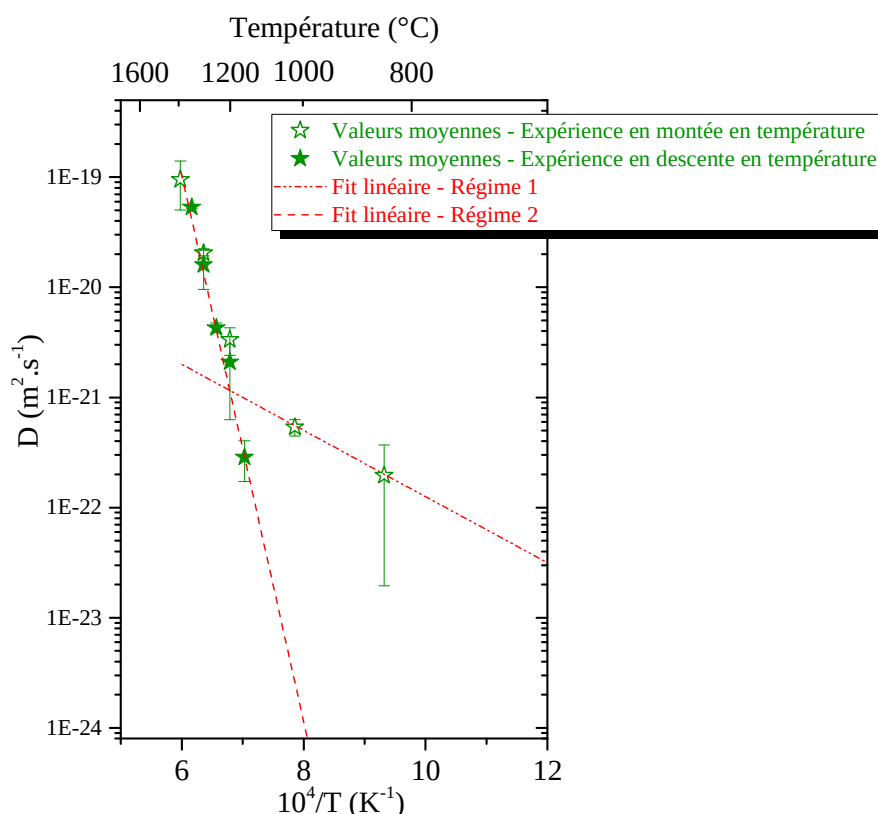


Figure 121 – Diagramme d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares implantés dans l' UO_2 suite aux expériences de recuits par paliers successifs avec des températures croissantes ou décroissantes

Nous observons alors clairement que le diagramme d'Arrhenius pour les expériences de recuits successifs à des températures croissantes exhibent deux régions : entre 800 et 1000°C et entre 1200 et 1400°C. Entre 1200 et 1400°C, les coefficients de diffusion sont identiques, quel que soit l'historique de températures utilisé. Nous n'avons pas fait de mesures de relâchement à basse température sur les expériences de désorption par paliers de températures décroissantes, puisqu'avec la diminution de la température, le relâchement devient très faible et difficile à mesurer. Le coefficient de diffusion obtenu à 1150°C, après un recuit à 1300°C et 1200°C, peut être considéré sur la droite d'Arrhenius obtenue pour les hautes températures. Cette observation suggère que la diffusion du gaz, observée à 1150°C, n'est pas contrôlée par les mêmes mécanismes que ceux opérant à basse température, obtenus avec un historique de températures croissantes.

Au vu de ces résultats, nous faisons le choix de définir deux droites d'Arrhenius (reportées sur la Figure 121 en pointillés rouges) :

- une droite d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion du gaz à haute température, en tenant compte des coefficients de diffusion déterminés entre 1200°C et 1400°C, et en ajoutant le point à 1150°C issu des expériences de recuits successifs avec des températures décroissantes ;
- une droite d'Arrhenius régissant le phénomène de diffusion du gaz à basse température, en considérant les coefficients de diffusion déterminés à 800°C et 1000°C sur les expériences de relâchement à températures croissantes.

Nous calculons pour chacune de ces droites d'Arrhenius l'énergie d'activation et le pré-facteur exponentiel régissant la diffusion des gaz dans l'UO₂. Les résultats sont présentés dans le Tableau 38. Les erreurs sur la valeur de l'énergie d'activation et la gamme des pré-facteurs exponentiels sont déterminées en considérant les erreurs sur les coefficients de diffusion à chaque température.

Gamme de température	E_a (eV)	D_0 (m ² .s ⁻¹)
Régime 1 : 800 à 1000 °C	1,07 ± 0,97	1,2.10 ⁻²¹ à 7,7.10 ⁻¹⁴
Régime 2 : 1150 à 1400°C	4,73 ± 0,77	4,3.10 ⁻⁸ à 5,0.10 ⁻³

Tableau 38 – Energies d'activation et pré-facteurs exponentiels déterminés pour chaque domaine de température

Les valeurs de l'énergie d'activation et du pré-facteur exponentiel sont très clairement différentes entre les deux régions du graphique, et ce malgré les fortes incertitudes. Entre 800 et 1000°C, l'énergie d'activation est beaucoup plus faible que celle obtenue entre 1150 et 1400°C. Il en va de même pour le pré-facteur exponentiel. Cela confirme que deux mécanismes de diffusion différents sont effectifs dans ces échantillons.

Dans le but de comprendre l'origine de cette différence et de déterminer les mécanismes de migration des gaz en fonction de la température, ces résultats sont comparés aux précédentes études de la littérature sur la diffusion des gaz rares dans le dioxyde d'uranium.

V.3.5.ii. Comparaison avec les études expérimentales de la littérature

L'étude expérimentale de Turnbull *et al.* [103], présentée dans le Chapitre I, montre que la diffusion du xénon dans l'UO₂ sous irradiation varie selon trois régimes, en fonction du domaine de températures. Pour des températures inférieures à 800°C environ, la diffusion est considérée comme athermique. Jusqu'à 1200°C, les défauts induits par l'irradiation assistent la diffusion du gaz. Au-delà de cette température, la diffusion thermique est opérante.

Dans le second régime (entre 800 et 1200°C environ), où la diffusion est assistée par les défauts d'irradiation, Turnbull *et al.* [103] détermine une énergie d'activation à 1,20 eV et un pré-facteur exponentiel à 9,45.10⁻¹⁶ m².s⁻¹. D'après notre étude, pour le régime à basse température (800-1000°C), l'énergie d'activation est de 1,07 ± 0,97 eV et le pré-facteur est compris entre 1,2.10⁻²¹ et 7,7.10⁻¹⁴ m².s⁻¹. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par Turnbull dans une gamme de température similaire. Il semble donc que dans ce domaine de température, la diffusion soit régie par les défauts induits par l'implantation du gaz.

La valeur du coefficient de diffusion obtenue à 1150°C, suite à un recuit à 1300°C et à 1250°C, conforte cette interprétation. En effet, ce coefficient de diffusion ne se situe pas sur la droite d'Arrhenius de la diffusion du gaz assistée par les défauts d'implantation. Ceci peut s'expliquer par le recuit de ces derniers lors des recuits précédents, à 1300°C puis à 1250°C. Les résultats obtenus par SAP sur l'échantillon implanté en xénon à 5.10^{12} ions.cm⁻² montre en effet qu'à 1300°C, les défauts induits par l'implantation sont progressivement recuits avec le temps, et qu'au bout de 10 heures ces défauts sont éliminés en majorité (leur densité atteint la limite de détection des positons). Le coefficient de diffusion à 1150°C fait donc partie du régime de diffusion thermique, défini aux hautes températures ci-dessous.

Dans la gamme de températures plus élevées (1150-1400°C), le Chapitre I présente une sélection des études concernant la diffusion thermique intrinsèque du xénon dans l'UO₂ stœchiométrique irradié à faible taux de combustion ($< 10^{22}$ fissions.m⁻³), ainsi que les résultats obtenus sur combustible vierge implanté aux ions ou par recul des produits de fission. Ces études annoncent pour la diffusion du gaz :

- une énergie d'activation comprise entre 2,1 et 3,9 eV, et un pré-facteur exponentiel qui varie de 2.10^{-12} à 5.10^{-4} m².s⁻¹ pour les études sur combustibles irradiés ;
- une énergie d'activation comprises entre 3 et 3,86 eV, et un pré-facteur exponentiel qui varie de 2.10^{-12} à 1.10^{-6} m².s⁻¹ pour les études sur combustible vierge implanté aux ions à une énergie comprise entre 40 keV et 400 keV.

Les résultats de la littérature définissent un large domaine de variation pour l'énergie d'activation et pour le pré-facteur exponentiel dans le domaine thermique. Cela est illustré par la Figure 122, qui représente les diagrammes d'Arrhenius de la sélection d'études définie au Chapitre I, ainsi que les résultats de notre étude dans le domaine thermique. Rappelons que ces expériences tirées de la littérature, ont été effectuées, soit sur du combustible irradié à faibles taux, soit sur des échantillons implantés aux ions à faibles fluences. La concentration de gaz sur combustibles irradiés à un taux de combustion de 10^{22} fissions.m⁻³ est comparable à celle de nos études (pour les faibles fluences), mais la quantité de défauts est 10^4 fois plus élevée que dans nos expériences.

Il apparait sur la Figure 122 que les coefficients de diffusion obtenus dans notre étude sont globalement inférieurs à ceux obtenus dans les expériences de recuits post-irradiatoires. Plusieurs raisons peuvent être évoquées. Tout d'abord, les modèles utilisés dans les études citées ici ne considèrent pas le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion. La non-prise en compte de ce piégeage induirait, pour les hautes températures, une sous-évaluation du coefficient de diffusion, et donc une énergie d'activation plus faible, ce qui est effectivement observé. En outre, les modèles utilisés pour simuler les données expérimentales sont différents selon les études, entre celles réalisées sur combustible irradié et celles sur des échantillons d'UO₂ vierge.

Dans les études sur combustible irradié, le modèle de Booth est utilisé sur la partie diffusionnelle de l'isotherme (la bouffée n'étant pas considérée). Ce modèle décrit le combustible comme un assemblage de sphères, considérées comme un milieu homogène sans défauts (bulles, pores, joints de grains) et indépendantes les unes des autres. Les atomes de gaz sont considérés relâchés lorsqu'ils atteignent la surface d'une des sphères, dont le rayon est évalué via la mesure de la surface spécifique S/V par adsorption gazeuse. Cette surface spécifique n'est pas évaluée dans l'étude de Miekeley *et al* [72]. Pour les études de Barnes *et al.* [117], Kaimal *et al.* [70] et Davies *et al.* [77], sur des échantillons frittés, la surface spécifique est évaluée, et les coefficients de diffusion restent supérieurs à ceux que nous avons déterminés dans cette étude. Cependant, il est possible que la description simpliste du

modèle de Booth ne s'applique pas à des échantillons frittés, puisque la diffusion du gaz aux joints de grains devrait être considérée. La remarque est également valable dans le cas des expériences faites sur des poudres, qui sont obtenues après broyage d'échantillons frittés (Long *et al.* [75], Lindner *et al.* [76], Auskern [118]). Cette modélisation simpliste peut donc entraîner une surestimation du pré-facteur exponentiel.

Dans l'étude de Carlot *et al.* [120], le modèle utilisé prend en compte les deux régimes de l'isotherme : la bouffée et le régime diffusionnel, la bouffée étant considérée comme un phénomène de transport, qui a pour conséquence le déplacement du pic d'implantation. De plus, dans cette étude, la concentration en xénon implantée est faible (2.10^{-6} %at./at UO_2), mais est couplée à une implantation parasite en ^{133}Cs , créé par la désintégration du ^{133}Xe dans la source de l'implanteur. Ceci conduit à une concentration de défauts plus élevée que dans notre étude. Etant donné le fait que ce dommage est simultané avec l'implantation en gaz, il est possible qu'un piégeage pendant l'implantation doive être considéré. La non-prise en compte de ce paramètre aura tendance à sous-estimer les coefficients de diffusion. Dans l'étude de Matzke [119], la profondeur d'implantation du gaz est très proche de la surface. A $1400^{\circ}C$, 60 secondes de recuit suffisent pour relâcher 75% des atomes implantés. Ce relâchement important est certainement dû à une bouffée, couplée à des effets de surface (rugosité, évaporation ou oxydation), ce qui induit une surestimation des coefficients de diffusion. Enfin, dans l'étude de Michel [60], le modèle de diffusion utilisé considère la bouffée en utilisant un coefficient de diffusion qui varie en fonction de la profondeur d'implantation. Cette étude ne prend pas en compte, comme pour les autres études, le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion.

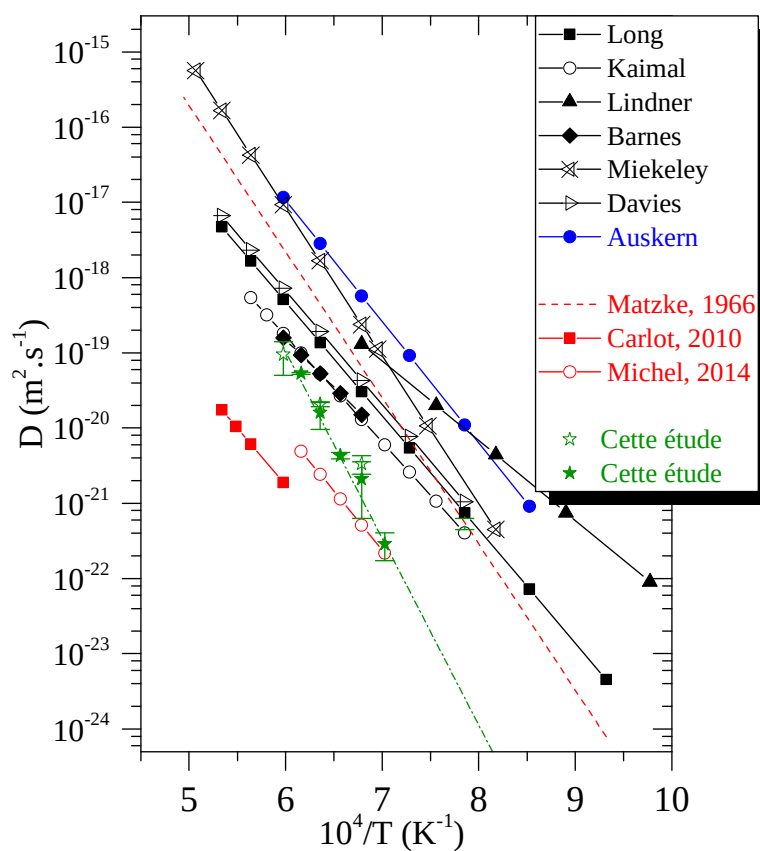


Figure 122 – Comparaison des lois d'Arrhenius de la diffusion des gaz rares dans l' UO_2 implanté aux ions et irradié en réacteur (taux de combustion $< 2.10^{22}$ fissions. m^{-3}) avec les résultats de notre étude

La comparaison entre les résultats de la littérature et ceux de notre étude n'est pas évidente car les modèles de diffusion utilisés pour simuler les données expérimentales ne sont pas comparables : les mécanismes opérants lors de la migration du gaz, et notamment les effets de piégeage ne sont pas pris en compte.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes élémentaires de la diffusion thermique, il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus par des études théoriques disponibles dans la littérature.

V.3.5.iii. Identification des mécanismes de migration élémentaires

Les deux études théoriques les plus récentes, présentées dans le Chapitre I, s'intéressent à la diffusion thermique du xénon [78] et du krypton [85] en fonction de la stœchiométrie de l' UO_2 , en combinant calculs de structure électronique, potentiels interatomiques empiriques et modèles de diffusion.

Le Tableau 39 ci-dessous rassemble les coefficients de diffusion (énergies d'activation et pré-facteurs exponentiels), pour les différents mécanismes notés $V_{\text{piège}}/V_{\text{lac assist}}$, où $V_{\text{piège}}$ est le site d'incorporation initial du gaz et $V_{\text{lac assist}}$, la lacune qui assiste la migration.

Krypton (Vathonne [85])				Xénon (Andersson [78])		
	Mécanisme	E_a (eV)	D_0 (m ² /s)		E_a (eV)	D_0 (m ² /s)
UO_2	$(V_U V_O)^{2-}/V_U^{4-}$	4,09 – 7,80	$7,08 \cdot 10^{-9}$	$(V_U V_O)^{2-}/V_U^{4-}$	2,93 – 3,94	$2,82 \cdot 10^{-9} - 8,34 \cdot 10^{-12}$
UO_{2-x}	$V_U 2V_O/V_U^{4-}$	7,80 – 8,01	$5,35 \cdot 10^{-8}$	$V_U 2V_O/V_U^{4-}$	5,99 – 6,39	$2,03 \cdot 10^{-3} - 2,49 \cdot 10^{-5}$
UO_{2+x}	V_U^{4-}/V_U^{4-}	0,73 – 4,09	$3,07 \cdot 10^{-7}$	V_U^-/V_U^- ou V_U^{2-}/V_U^{2-}	1,71 – 2,73	$2,21 \cdot 10^{-8} - 1,19 \cdot 10^{-13}$

Tableau 39 – Mécanisme, énergies d'activation et facteur pré-exponentiel de la diffusion des gaz déterminés par calcul de structure électronique couplé aux potentiels empiriques dans le cas de la migration du krypton et du xénon dans l' $\text{UO}_{2\pm x}$

Bien que l'intervalle des énergies soit plus étendu pour le krypton que pour celui du xénon, et que le pré-facteur exponentiel diffère, ces études s'accordent sur les mécanismes. L'énergie d'activation déterminée dans notre étude soit $4,73 \pm 0,77$ eV correspond à la gamme des valeurs déterminées pour la diffusion dans de l' UO_2 stœchiométrique. Dans ce cas, le site d'incorporation préférentiel des gaz pour la migration est la bilacune chargée $(V_U V_O)^{2-}$ et la migration est assistée par la lacune d'uranium chargée (V_U^{4-}) . Il faut noter que ces calculs sont réalisés à 0 K, il faudra confirmer ces résultats en tenant compte du terme entropique dépendant de la température.

V.4. CONCLUSION

Nous nous sommes attachés dans ce chapitre à étudier le comportement thermique du xénon et du krypton implantés dans le dioxyde d'uranium. Dans ce cadre, des cinétiques de relâchement de gaz rares ont été mesurées par spectrométrie de masse sur la plateforme PIAGARA du CENBG. Nous avons mis en œuvre différents historiques de recuits :

- Une température constante à 1300°C, appliquée à des échantillons implantés à différentes fluences entre 10^{11} et $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² ;
- Des températures variables (entre 600 et 1400°C) par paliers successifs avec des températures croissantes ou décroissantes, appliquées à des échantillons implantés à basses fluences ($< 1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻²).

Dans un premier temps, nous avons montré que les cinétiques de relâchement présentent deux phases de relâchement : une phase de bouffée qui se traduit par un relâchement rapide du gaz au début de l'isotherme, ainsi qu'une phase diffusionnelle aux temps longs, dans laquelle le relâchement de gaz est plus faible.

Dans ce travail, nous avons considéré le phénomène de bouffée comme une phase de mise à l'équilibre de l'échantillon. Il est difficile de déterminer son origine car nos expériences montrent que la quantité de gaz relâchée pendant cette phase n'est pas reproductible sur des échantillons implantés et préparés selon les mêmes conditions. Néanmoins, elle ne semble pas dépendre du type d'échantillon (polycristal ou monocristal), ni de l'atmosphère de recuit utilisée pour la préparation des échantillons. Pour les recuits réalisés à 1300°C, cette phase dure en moyenne 1 heure et conduit à un relâchement maximal de 7% du gaz implanté. Pour les recuits réalisés à des températures croissantes (600°C à 1400°C), la bouffée est mise en évidence à chaque augmentation de température pour les températures de 600, 800, 1000 et 1200°C. La comparaison des quantités relâchées par bouffée lors de recuits successifs, avec celle obtenue pour un recuit directement à 1300°C, montre qu'elles sont du même ordre de grandeur. Cette observation nous laisse penser que ce phénomène est dû à un réservoir de gaz piégé qui se vide à chaque montée en température par un mécanisme de dissociation, qui serait thermiquement activé. Les mécanismes restent cependant complexes à identifier avec nos données expérimentales qui ne présentent pas une assez bonne résolution en temps.

Dans un deuxième temps, nous avons montré que la migration du gaz est soumise à deux mécanismes de piégeage. Le premier mécanisme est lié aux défauts balistiques induits par l'implantation, et se traduit par un piégeage du gaz pendant la phase d'implantation. Cela a été montré à partir des échantillons pré-endommagés par une irradiation aux ions Au de 4 MeV, qui montrent que ce piégeage est opérant lorsque le gaz est implanté simultanément à la création des défauts d'irradiation. A l'image des études sur combustible irradié, il est opérant à partir d'une fluence seuil, comprise entre $1,4 \cdot 10^{13}$ et $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², et augmente avec la fluence jusqu'à atteindre 84% à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻². Les caractérisations de la microstructure effectuées par SAP, sur ces échantillons implantés à des fluences croissantes, montrent que des défauts associés à la lacune d'uranium sont générés, et ce dès les plus faibles fluences (10^{11} ions.cm⁻²). Ces défauts peuvent être des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des défauts de Schottky $V_U 2V_O$, et possiblement des tétralacunes $2V_U 2V_O$. Les mesures par SAP montrent que leur densité augmente et que leur nature tend vers des plus gros clusters. A plus fortes fluences ($5 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻²), la littérature rapporte la création de cavités nanométriques au cœur des cascades de collisions. Le piégeage du gaz au cours de l'implantation est donc lié majoritairement aux défauts lacunaires d'uranium, et est certainement effectif aux fluences pour lesquelles le recouvrement de cascades de collisions intervient. Nous ne pouvons pas écarter la possibilité que les cavités nanométriques, lorsqu'elles sont formées, soient des sites de piégeage du gaz.

En-dessous d'une fluence de $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², la diffusion du gaz n'est pas influencée par ce mécanisme de piégeage. Les relâchements de gaz de ces échantillons nous ont permis de déterminer le coefficient de diffusion intrinsèque du gaz à 1300°C. Celui-ci est évalué à $(1,44 \pm 0,95) \cdot 10^{-20}$ m².s⁻¹.

Nous avons également montré que la simulation des isothermes de relâchement nécessite la prise en compte d'un piégeage du gaz opérant lors du recuit. Celui-ci est effectif dès les plus faibles fluences (de 10^{11} à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻²) et ne semble pas dépendre de la fluence d'implantation, du type d'ion implanté ou du type d'échantillon (monocristal ou polycristal). Nous avons estimé la densité de pièges

vus par le gaz le long de son parcours de diffusion. Il apparaît que cette densité n'évolue pas en fonction de la fluence et varie entre 10^{23} et 10^{24} m^{-3} , en considérant des rayons de pièges compris entre 0,1 et 0,5 nm. En comparant ces résultats aux caractérisations de la microstructure, nous avons mis en évidence que les défauts liés à la lacune d'uranium (cités plus haut) jouent clairement un rôle dans le piégeage du gaz le long de son parcours de diffusion, et ce dès la plus faible fluence. Il apparaît que la densité de pièges vus par le gaz n'augmente pas avec la fluence, alors que la densité globale de défauts sondés par les positons augmente, et que des cavités nanométriques apparaissent. Comme nous l'avons évoqué plus haut, les mesures par SAP après recuit indiquent que la nature des défauts lacunaires, ainsi que la proportion des uns par rapport aux autres, évoluent avec la fluence. Le gaz pourrait donc se piéger dans différents clusters et on peut penser que le mécanisme le plus énergétiquement favorable sera majoritaire.

Les expériences de désorption à différentes températures nous ont permis de déterminer les **lois d'Arrhenius** régissant la diffusion thermique du xénon et du krypton dans l' UO_2 . Nous avons montré que le **xénon et le krypton migrent selon les mêmes mécanismes de diffusion**. Nous avons également mis en évidence deux régimes de diffusion en fonction de la température : un régime à basse température (entre 800 et 1000°C), dans lequel la migration du gaz est assistée par les défauts induits par l'implantation, et un régime à haute température, dans lequel la migration du gaz est assistée par les lacunes thermiques. Les études théoriques de la littérature rapportent que le mécanisme de diffusion des atomes de gaz dans ce domaine serait lié à l'**apport d'une lacune d'uranium (V_U^{4-})** au site d'incorporation du gaz, défini comme étant la **bilacune chargée ($V_U V_O$) $^{2-}$** .

Conclusion Générale et Perspectives

Les réactions de fission des noyaux lourds d'uranium produisent de nombreux éléments dans le combustible, dont 15% sont des gaz rares tels que le xénon ou le krypton. De par leur très faible solubilité dans le dioxyde d'uranium, ces derniers peuvent précipiter pour former des bulles, et de ce fait engendrer un gonflement de la pastille. Par ailleurs, une partie des gaz peut diffuser dans le combustible, puis être relâchée à l'extérieur de la pastille, ce qui conduit à une augmentation de la pression interne du crayon. Ceci constitue un critère important de sûreté des centrales nucléaires, et limite en partie le temps de vie du combustible en réacteur. Le comportement des gaz rares est fortement impacté par les évolutions microstructurales du combustible UO_2 engendrées par les réactions de fission qui génèrent d'importantes quantités de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) et d'amas de défauts (cavités ou boucles de dislocations). Afin de rendre plus prédictifs les codes de performance, qui permettent de simuler le relâchement des gaz de fission et le gonflement du combustible, des recherches sont menées depuis plusieurs années au sein du Département d'Études des Combustibles (DEC) du CEA Cadarache en collaboration avec des laboratoires du CNRS. Ces études sont basées sur un couplage de caractérisations expérimentales fines et de modélisations avancées dans une approche multi-échelle (calculs de structure électronique, dynamique moléculaire, dynamique d'amas).

Dans ce cadre, **des études à effets séparés** ont été mises en œuvre dans ce travail de thèse. Elles reposent sur des irradiations/implantations aux ions couplées à des techniques de caractérisations fines, à différentes échelles. Les caractérisations de la microstructure ont été effectuées par **Spectroscopie d'Annihilation des Positons** (SAP) par élargissement Doppler au CEMHTI d'Orléans et par **Microscopie Electronique en Transmission** (MET) au CP2M à Marseille. Les cinétiques de relâchement du gaz ont été obtenues par **spectrométrie de masse de la désorption thermique**, mise en œuvre sur la plateforme PIAGARA du CENBG. Ces expériences ont été menées sur des échantillons d' UO_2 vierge implantés/irradiés aux ions à l'IPNL ou à JANNuS Orsay, selon les conditions souhaitées. Cette démarche expérimentale nous a permis d'étudier les évolutions de la microstructure et des cinétiques de relâchement de gaz en fonction de différents paramètres (type d'ion, concentration en gaz et concentration de défauts).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux défauts lacunaires ponctuels et/ou sous forme d'amas (clusters) générés par l'irradiation. Pour cela, nous avons utilisé un accélérateur de positons lents couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler pour sonder les défauts induits dans les premières centaines de nanomètres sous la surface. Afin de mettre en évidence l'effet de la présence de gaz sur ces défauts, ce travail a été réalisé en utilisant deux types d'ions : des ions or de 4 MeV (Chapitre III) et des ions xénon de 800 keV (Chapitre IV). L'endommagement induit par ces ions est comparable sur les 100 premiers nanomètres, mais la concentration en atomes exogènes est plus importante dans le cas du xénon.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence par SAP que les défauts lacunaires induits par l'irradiation/implantation et détectés par les positons sont **principalement des défauts associés à la lacune d'uranium** (des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des défauts de Schottky $V_U 2V_O$, et possiblement des tétralacunes $2V_U 2V_O$), dont les caractéristiques d'annihilation sont si proches qu'il n'est pas possible de les distinguer. L'augmentation de la densité de ces défauts est détectée quand la

fluence d'implantation varie de 1.10^{11} à 5.10^{12}cm^{-2} . D'après les calculs de cascades de collisions en dynamique moléculaire, la fraction de chacun de ces défauts dépend de la fluence et du taux de recouvrements des cascades. Les monolacunes V_U , les bilacunes $V_U V_O$ et les défauts de Schottky $V_U 2V_O$ sont les espèces les plus probablement générées à faible fluence. La spectroscopie d'élargissement Doppler n'est plus sensible à la distribution de défauts lorsque la fluence devient égale ou supérieure à 5.10^{13} ions. cm^{-2} . Cependant, l'étude de la microstructure après recuit montre différents comportements en fonction de la fluence (taux d'endommagement), ce qui laisse supposer qu'entre 5.10^{13} ions. cm^{-2} et jusqu'à au moins 5.10^{15} ions. cm^{-2} , la proportion de chacun de ces défauts évolue. A des fluences de 5.10^{12} ions. cm^{-2} (0,028 dpa), la littérature montre que **des cavités nanométriques** sont présentes, mais que les positons n'y sont pas sensibles. Cela indique que les défauts **associés à la lacune d'uranium** (des monolacunes V_U , des bilacunes $V_U V_O$, des défauts de Schottky $V_U 2V_O$, et possiblement des tétralacunes $2V_U 2V_O$) sont largement majoritaires. Il faut noter que dans les échantillons implantés en xénon à 800 keV, les positons sondent tout le profil endommagé. La distribution des défauts détectés par SAP change avec la profondeur et les mesures suggèrent que des plus gros clusters piègent les positons dans la région où le ratio $[\text{Xe}]/\text{dpa}$ devient maximum. Cependant, ces résultats ne nous ont pas permis de mettre en évidence l'effet du gaz sur les défauts induits par l'implantation.

Par la suite, nous avons réalisé sur les échantillons irradiés aux ions Au de 4 MeV et implantés en xénon à 800 keV à des fluences de 5.10^{12} , 5.10^{13} et 5.10^{15} ions. cm^{-2} , des recuits à différentes températures (entre 600°C et 1500°C). Ces expériences ont été menées dans le but de déterminer les mécanismes d'évolution thermique des défauts associés à la lacune d'uranium. Nous nous sommes également intéressés à l'effet du temps de recuit à 1300°C, afin de caractériser l'évolution de ces défauts pendant les expériences de désorption.

Sur les échantillons irradiés aux ions Au de 4 MeV à différentes fluences, nous avons mis en évidence **trois stades de recuit entre 600°C et 1500°C par SAP** (Chapitre III). Le premier stade a été observé entre 20 et 600°C, où la concentration des défauts diminue quelle que soit la fluence d'implantation. **La recombinaison des interstitiels d'oxygène avec les lacunes d'oxygène $I_O - V_O$** semble être le mécanisme le plus probable pour expliquer cette diminution, bien qu'il soit possible que les lacunes d'uranium, mobiles à 500°C, puissent également faire évoluer la microstructure. A partir de 600°C, nous avons observé un changement des caractéristiques d'annihilation des positons, que nous avons attribué à la compétition entre un **mécanisme d'agglomération** et un **mécanisme de dissociation**. Le phénomène d'agglomération résulte de la rencontre de défauts mobiles avec d'autres défauts mobiles ou avec des germes fixes pour former des plus gros clusters, ce qui conduit à changer la distribution en taille des défauts et à diminuer leur quantité globale. La dissociation, quant à elle, implique un cluster qui, sous l'effet de la température, se dissocie en plus petits défauts qui sont mobiles et peuvent se recombinaison, disparaître sur les puits ou bien s'agglomérer sur d'autres germes si les mécanismes sont énergétiquement plus favorables. Pour toutes les fluences, au-delà d'un recuit à 1300°C, nous avons observé un nouveau changement des caractéristiques d'annihilation suggérant que la prépondérance d'un mécanisme par rapport à l'autre a évolué. La spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation des positons n'étant pas sensible à une évolution de la proportion des défauts associés à la lacune d'uranium, comme nous l'avons fait remarqué plus haut, nous ne pouvons pas clairement mettre en évidence quel mécanisme est prépondérant, sauf dans quelques cas. En effet, dans le cas de la plus faible fluence, les résultats montrent que la densité de défauts diminue

fortement et que les caractéristiques d'annihilation deviennent équivalentes à celles de l'échantillon vierge, ce qui suggère que **le mécanisme de dissociation est prépondérant**.

Ces expériences de recuits ont été reproduites sur des échantillons implantés en xénon afin de comparer les stades de recuit à ceux décrits précédemment (Chapitre IV). Nous avons tout d'abord observé que le stade de recuit à 200°C, associé à la recombinaison $I_O - V_O$, ne semble pas être impacté par la présence de gaz. En revanche, elle modifie le stade de recuit à 600°C, associé à la migration des lacunes d'uranium. En effet, lorsque du gaz est présent, ce stade de recuit n'est pas observé, probablement parce que des **complexes** ($nV - mXe$) peuvent se former pendant l'implantation et devenir des **germes stables**, qui ne disparaissent plus sur les puits. Quand la température augmente, les défauts mobiles rencontrent ces germes et cela conduit à la formation de plus gros complexes lacunaires contenant du xénon. **L'effet d'agglomération dépend donc de la fluence**. Sur l'échantillon implanté en xénon à la plus forte fluence (5.10^{15} ions.cm⁻²) et recuit à 1500°C, les caractéristiques d'annihilation obtenues suggèrent que des nanocavités sont présentes près de la surface. Ces nanocavités ne sont pas détectées à la profondeur où la concentration de gaz est maximale (d'après le profil simulé par SRIM). Il est possible que dans cette région, la densité des germes limite la taille des clusters ($nV - mXe$), et que le rapport m/n de ces clusters soit suffisant pour changer les caractéristiques d'annihilation, ou qu'il soit proche de 1, limitant le piégeage des positons dans ces complexes. Il est aussi probable que les **lacunes thermiques** puissent jouer un rôle sur le mécanisme d'agglomération à très haute température, notamment lorsque des germes de défauts sont présents en grande quantité.

En parallèle des caractérisations de la microstructure par SAP et par MET, nous avons réalisé des expériences de désorption thermique sur les échantillons d'UO₂ implantés selon différentes conditions (Chapitre V). Les isothermes de relâchement obtenues à 1300°C pour les échantillons implantés en gaz mettent en évidence deux phases de relâchement : **une bouffée**, qui se caractérise par un relâchement rapide pendant la première heure du recuit, et **un régime de diffusion**, qui se traduit par un faible relâchement de gaz aux temps longs. Le modèle de diffusion développé dans ce travail pour simuler les isothermes de relâchement, a permis d'évaluer les paramètres régissant la bouffée, le coefficient de diffusion du gaz ainsi que les paramètres de piégeage du gaz dans les défauts.

Les mécanismes liés au relâchement par bouffée restent complexes, mais nous avons suggéré que ce phénomène soit dû à **un réservoir de gaz piégé dans différents sites en proche surface**. A chaque montée en température, un mécanisme de dissociation du gaz d'un piège particulier serait thermiquement activé, induisant un relâchement plus important sur une courte durée.

Nous avons ensuite montré que **les mécanismes de migration du xénon et du krypton sont similaires et dépendent de la température**. Entre 800 et 1000°C, l'énergie d'activation de la diffusion du xénon et du krypton est de $1,07 \pm 0,97$ eV, et le pré-facteur exponentiel est compris entre $1,2.10^{-21}$ à $7,7.10^{-14}$ m².s⁻¹. En accord avec la littérature, nous en avons conclu que la migration du gaz dans cette gamme de températures est assistée par des défauts induits par l'implantation. Au-delà de 1200°C, l'énergie d'activation de la diffusion des gaz est évaluée à $4,73 \pm 0,77$ eV, et le pré-facteur est compris entre $4,3.10^{-8}$ à $5,0.10^{-3}$ m².s⁻¹. Dans cette gamme de températures, la migration des gaz est pilotée par **les lacunes thermiques** et selon les études théoriques de la littérature, le mécanisme de diffusion des atomes de gaz dans l'UO₂ stœchiométrique consiste en **l'apport d'une lacune d'uranium (V_U^{4-}) au site d'incorporation du gaz, défini comme étant la bilacune UO chargée ($V_U V_O$)²⁻**.

Ces expériences nous ont également permis de mettre en évidence **deux mécanismes de piégeage du gaz**. Le premier mécanisme de piégeage prend effet **lors de l'implantation**, à partir d'une fluence comprise entre $1,4 \cdot 10^{13}$ et $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻², et augmente avec la fluence. Les résultats, obtenus sur des échantillons pré-endommagés par une irradiation aux ions Au, prouvent que ce piégeage est opérant lorsque le gaz est implanté simultanément à la création des défauts d'irradiation. La prise en compte de ce piégeage pendant l'implantation dans la modélisation, en considérant le coefficient de diffusion intrinsèque déterminé à basse fluence, nous permet d'évaluer la fraction de gaz piégée en fonction de la fluence. Elle est de l'ordre de 64% et 84% pour les fluences respectives de $5 \cdot 10^{13}$ et $4 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻². Les caractérisations de la microstructure après implantation effectuées par SAP montrent que la densité de défauts associés à la lacune d'uranium augmente avec la fluence, et que la nature des défauts tend vers des plus gros clusters. Enfin, à partir d'une fluence de $5 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻², la littérature rapporte que des cavités nanométriques sont formées au cœur des cascades de collisions. Le piégeage du gaz au cours de l'implantation est donc lié aux défauts lacunaires associés à au moins une lacune d'uranium et est certainement effectif aux fluences pour lesquelles le recouvrement de cascades de collisions intervient. Ceci est cohérent avec les caractérisations par SAP, qui montrent qu'à partir d'une certaine fluence, des complexes ($nV - mXe$) sont formés.

Le second mécanisme de piégeage du gaz mis en évidence dans ce travail se traduit par la rencontre du gaz avec les défauts **le long de son parcours de diffusion**. Celui-ci est effectif à toutes les fluences étudiées dans ce travail (entre 10^{11} et $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻²). Ce piégeage, opérant dans des conditions d'implantation pour lesquelles la densité de nano-cavités est inférieure à 10^{21} m⁻³, nous laisse penser que le gaz se piège principalement dans des petits défauts présents en plus grand nombre. L'estimation du nombre de pièges vus par le gaz est de l'ordre de $10^{23} - 10^{24}$ m⁻³ selon la taille du piège considéré (monolacune V_U ou cavité nanométrique). Aucune dépendance de ce nombre de pièges avec la fluence d'implantation (taux d'endommagement) n'a été mise en évidence. Comme nous l'avons évoqué plus haut, les mesures par SAP après recuit indiquent que la proportion de défauts lacunaires évolue avec la fluence. Le gaz aurait donc le choix de se piéger dans différents clusters, et on peut penser que le mécanisme le plus énergétiquement favorable sera majoritaire.

Cette étude nous a permis de mettre en lumière l'évolution de la microstructure de l'UO₂, ainsi que les mécanismes pilotant le comportement thermique des gaz dans l'UO₂ (diffusion et piégeage). Nous avons montré que ces mécanismes dépendent fortement de la microstructure du matériau et de son évolution en température, mais qu'ils restent complexes à décrire précisément.

Dans le but de compléter les caractérisations des défauts lacunaires dans l'UO₂ induits par l'irradiation et de leur évolution thermique, il serait tout d'abord intéressant de réaliser, sur des échantillons de ce type, des mesures de temps de vie des positons avec un faisceau pulsé, afin de vérifier et peut-être de quantifier la proportion de défauts générés. De plus, il serait intéressant de caractériser la distribution en profondeur des cavités par MET dans ces échantillons, afin de définir la nature des défauts en fonction de la profondeur. Enfin, il serait utile de réaliser des mesures de temps de vie et des observations par MET à l'issue de chaque recuit, de façon plus systématique, ce qui nous permettrait d'alimenter les discussions sur la compétition des mécanismes de dissociation et d'agglomération.

Afin de compléter la description de la microstructure, il faudrait synthétiser les données de la littérature concernant la caractérisation des dislocations dans l'UO₂ implanté/irradié d'une part, et il

faudrait d'autre part réaliser des observations par MET supplémentaires sur des échantillons implantés dans les conditions choisies dans ce travail.

Il serait aussi intéressant de pouvoir quantifier le gaz présent dans les cavités. Pour cela, deux techniques peuvent être envisagées : la Sonde Atomique Tomographique (SAT) ou encore la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (« Electron Energy Loss Spectroscopy », EELS) sur le MET. Néanmoins, ces deux techniques requièrent l'utilisation d'échantillons implantés à fortes fluences qui ne sont pas adaptés pour la spectrométrie de masse et la SAP. Il sera donc difficile de coupler les techniques.

Dans le but de mieux appréhender la densité de pièges et leur évolution thermique au cours des expériences de désorption, il est également nécessaire de mieux estimer l'évolution du paramètre de piégeage k_1 en fonction de la température. Pour cela, il faudrait reproduire des expériences de désorption entre 1150 et 1400°C avec des paliers de température plus rapprochés et pendant des durées de recuit plus longues, et les coupler à des caractérisations MET et SAP. Ces expériences pourraient être réalisées sur des échantillons implantés en xénon à 5.10^{13} ions.cm⁻², qui présentent des densités de cavités et de défauts lacunaires adéquates pour être caractérisées par SAP et par MET.

D'après les données issues de la littérature concernant la diffusion des gaz rares, nous avons vu que les mécanismes élémentaires de diffusion dépendent fortement de la stœchiométrie de l'oxyde. Dans cette étude, nous avons estimé théoriquement la stœchiométrie de l'oxyde dans les conditions de recuit utilisées pour la préparation des échantillons. Néanmoins, dans le dispositif de désorption sous vide utilisé dans ce travail, la pression partielle d'oxygène n'a pas été mesurée. Dans un premier temps, il serait nécessaire de mesurer cette pression partielle d'oxygène, et dans un second temps de la piloter soit avec des guetteurs qui piègent l'oxygène, soit avec des tampons redox. De plus, il serait intéressant de faire une étude de l'évolution des défauts en fonction de conditions de recuit qui favorisent un écart à la stœchiométrie, en particulier en légère sur-stœchiométrie.

Ce travail expérimental doit être accompagné d'une modélisation des évolutions en température des défauts lacunaires en fonction de leur nature et de la présence de gaz. Le modèle de dynamique d'amas, développé au DEC, est bien adapté pour réaliser ce type de simulation, puisqu'il permet de décrire l'évolution thermique de la concentration de défauts ponctuels et agrégés sous l'effet d'émissions et d'absorptions d'espèces mobiles. Il peut également considérer la migration et le piégeage du gaz afin de modéliser les cinétiques de relâchement. Son application pourra se faire dans un premier temps sur les résultats obtenus sur des échantillons implantés à 5.10^{12} ions.cm⁻² et sera étendue à des fluences plus élevées induisant des clusters de tailles plus importantes.

Références bibliographiques

- [1] B. Belbéoch, "Combinaisons avec l'oxygène, système uranium-oxygène," *Nouv. Traité Chim. Minérale*, 1961.
- [2] H. Bailly, D. Ménissier, and C. Prunier, *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides, conception et comportement*, CEA, Eyrolles, Série synthèse. 1996.
- [3] M. Freyss, N. Vergnet, and T. Petit, "Ab initio modeling of the behavior of helium and xenon in actinide dioxide nuclear fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 352, no. 1–3, pp. 144–150, Jun. 2006.
- [4] J.-P. Crocombette, "Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr and He) in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 305, no. 1, pp. 29–36, 2002.
- [5] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 3, p. 943, 1991.
- [6] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 3, p. 1505, 1998.
- [7] M. W. D. Cooper, M. J. D. Rushton, and R. W. Grimes, "A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 10, p. 105401, Mar. 2014.
- [8] G. Sattonnay and R. Tétot, "Bulk, surface and point defect properties in UO₂ from a tight-binding variable-charge model," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 12, p. 125403, Mar. 2013.
- [9] K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, and M. T. Hutchings, "Observation of oxygen Frenkel disorder in uranium dioxide above 2000 K by use of neutron-scattering techniques," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 14, p. 1238, 1984.
- [10] R. J. M. Konings and O. Beneš, "The heat capacity of NpO₂ at high temperatures: The effect of oxygen Frenkel pair formation," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 74, no. 5, pp. 653–655, May 2013.
- [11] D. Staicu, T. Wiss, V. V. Rondinella, J. P. Hiernaut, R. J. M. Konings, and C. Ronchi, "Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 397, no. 1–3, pp. 8–18, Feb. 2010.
- [12] H. Matzke, "Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U,Pu)O₂," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 7, pp. 1121–1142, 1987.
- [13] G. E. Murch and C. R. A. Catlow, "Oxygen diffusion in UO₂, ThO₂ and PuO₂. A review," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 7, pp. 1157–1169, 1987.
- [14] B. Dorado *et al.*, "First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 3, Jan. 2011.
- [15] X.-Y. Liu, D. A. Andersson, and B. P. Uberuaga, "First-principles DFT modeling of nuclear fuel materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 21, pp. 7367–7384, Nov. 2012.
- [16] B. Dorado, M. Freyss, B. Amadon, M. Bertolus, G. Jomard, and P. Garcia, "Advances in first-principles modelling of point defects in UO₂ : f electron correlations and the issue of local energy minima," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 33, p. 333201, 2013.
- [17] E. Vathonne, J. Wiktor, M. Freyss, G. Jomard, and M. Bertolus, "DFT + U investigation of charged point defects and clusters in UO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 34, p. 325501, 2014.

- [18] E. Vathonne, "Étude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire UO₂: comportement des défauts ponctuels et gaz de fission," université d'Aix Marseille, 2014.
- [19] D. A. Andersson, B. P. Uberuaga, P. V. Nerikar, C. Unal, and C. R. Stanek, "U and Xe transport in UO₂ ± x : Density functional theory calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 5, 2011.
- [20] M. W. D. Cooper, S. T. Murphy, and D. A. Andersson, "The defect chemistry of UO₂±x from atomistic simulations," *J. Nucl. Mater.*, vol. 504, pp. 251–260, Jun. 2018.
- [21] A. Soulié, F. Bruneval, M.-C. Marinica, S. Murphy, and J. P. Crocombette, "Influence of vibrational entropy on the concentrations of oxygen interstitial clusters and uranium vacancies in nonstoichiometric UO₂," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 83607, 2018.
- [22] "Distribution des produits de fission," 2011. [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Produit_de_fission. [Accessed: 04-Nov-2018].
- [23] S. Valin, "Study of the microstructural mechanisms linked with the fission gases release of irradiated uranium dioxide," 1999.
- [24] J. Soullard and A. Alamo, "Study on Deceleration of Ions in Diatomic Target," *Radiat. Eff.*, vol. 38, p. 113, 1978.
- [25] J. Soullard, "High voltage electron microscope observations of UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 190–196, 1985.
- [26] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, "The stopping and Range of Ions in Matter," 2008.
- [27] C. Onofri, "Étude des défauts étendus induits par irradiation dans UO₂ par microscopie électronique en transmission," Université Paul Sabatier, Toulouse, 2016.
- [28] G. H. Kinchin and R. S. Pease, "Displacement of Atoms in Solid by Radiation," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 18, no. 4, pp. 590–615, 1955.
- [29] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, "A proposed method of calculating displacement dose rates," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 50–54, 1975.
- [30] C. Meis and A. Chartier, "Calculation of the threshold displacement energies in UO₂ using ionic potentials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 341, no. 1, pp. 25–30, May 2005.
- [31] M. J. Rahman, M. W. D. Cooper, B. Szpunar, and J. A. Szpunar, "Primary radiation damage on displacement cascades in UO₂, ThO₂ and (U_{0.5}Th_{0.5})O₂," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 154, pp. 508–516, Nov. 2018.
- [32] G. Martin, P. Garcia, L. Van Brutzel, B. Dorado, and S. Maillard, "Effect of the cascade energy on defect production in uranium dioxide," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 269, no. 14, pp. 1727–1730, Jul. 2011.
- [33] L. Van Brutzel and M. Rarivomanantsoa, "Molecular dynamics simulation study of primary damage in UO₂ produced by cascade overlaps," *J. Nucl. Mater.*, vol. 358, no. 2–3, pp. 209–216, Nov. 2006.
- [34] L. Van Brutzel, J. M. Delaye, D. Ghaleb, and M. Rarivomanantsoa, "Molecular dynamics studies of displacement cascades in the uranium dioxide matrix," *Philos. Mag.*, vol. 83, p. 4083, 2003.
- [35] R. M. Cornell, "An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 38, p. 319, 1971.
- [36] C. Baker, "The fission gas bubble distribution in uranium dioxide from high temperature irradiated SGHWR fuel pins," *J. Nucl. Mater.*, vol. 66, no. 3, pp. 283–291, 1977.
- [37] S. Kashibe, K. Une, and K. Nogita, "Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO₂ fuels with burnup of 6–83 GWd/t," *J. Nucl. Mater.*, vol. 206, no. 1, pp. 22–34, 1993.

- [38] K. Nogita and K. Une, "High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO₂ fuels," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 141, no. 1–4, pp. 481–486, May 1998.
- [39] I. L. F. Ray, H. Thiele, and H. Matzke, "Transmission electron microscopy study of fission product behaviour in high burnup UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 90–95, 1992.
- [40] J. Noirot *et al.*, "Fission Gas Inventory in PWR High Burnup Fuel : Experimental Characterization and Modelling," presented at the ANS International Meeting on LWR Fuel Performance, Orlando, Sep-2004.
- [41] J. Noirot, L. Desgranges, and J. Lamontagne, "Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels," *J. Nucl. Mater.*, vol. 372, no. 2–3, pp. 318–339, Jan. 2008.
- [42] M. E. Cunningham, M. D. Freshley, and D. D. Lanning, "Fission gas release during power bumping at high burnup," *J. Nucl. Mater.*, vol. 200, pp. 24–40, 1993.
- [43] J. Noirot *et al.*, "High Burnup Changes in UO₂ Fuels Irradiated up to 83 GWd/T in M5(R) Claddings," *Nucl. Eng. Technol.*, vol. 41, no. 2, pp. 155–162, Mar. 2009.
- [44] L. Noirot, "MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 241, no. 6, pp. 2099–2118, Jun. 2011.
- [45] R. Skorek, "Etude par Dynamique d'Amas de l'influence des défauts d'irradiation sur la migration des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium," Université d'Aix-Marseille, 2013.
- [46] T. H. Nguyen, "Channelling investigation of the behaviour of urania under low-energy ion irradiation," Université Paris Sud, 2013.
- [47] M.-F. Barthe *et al.*, "Positron annihilation characteristics in UO₂ : for lattice and vacancy defects induced by electron irradiation," *Phys. Status Solidi C*, vol. 4, no. 10, pp. 3627–3632, Sep. 2007.
- [48] H. Labrim, "Propriétés des défauts lacunaires natifs et induits par irradiation et implantation dans le dioxyde d'uranium déterminées par spectroscopie d'annihilation de positons," Université d'Orléans, 2006.
- [49] H. Labrim *et al.*, "Thermal evolution of the vacancy defects distribution in 1MeV helium implanted sintered UO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 261, no. 1–2, pp. 883–887, Aug. 2007.
- [50] H. Labrim *et al.*, "Thermal evolution of vacancy defects induced in sintered UO₂ disks by helium implantation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 9, pp. 3262–3268, Feb. 2006.
- [51] T. Belhabib, "Comportement thermique des défauts lacunaires induits par l'hélium et les gaz de fission dans le dioxyde d'uranium," Université d'Orléans, 2012.
- [52] J. Wiktor, G. Jomard, M. Torrent, and M. Bertolus, "First-principles calculations of momentum distributions of annihilating electron–positron pairs in defects in UO₂," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 3, p. 35503, Jan. 2017.
- [53] J. Wiktor, "Identification of equilibrium and irradiation-induced defects in nuclear ceramics: electronic structure calculations of defect properties and positron annihilation characteristics," Orléans, 2015.
- [54] J. Wiktor, M.-F. Barthe, G. Jomard, M. Torrent, M. Freyss, and M. Bertolus, "Coupled experimental and DFT + U investigation of positron lifetimes in UO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 18, Nov. 2014.
- [55] G. Martin, C. Sabathier, J. Wiktor, and S. Maillard, "Molecular dynamics study of the bulk temperature effect on primary radiation damage in uranium dioxide," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 352, pp. 135–139, Jun. 2015.

- [56] L. Van Brutzel, A. Chartier, and J. P. Crocombette, "Basic mechanisms of Frenkel pair recombinations in UO₂ fluorite structure calculated by molecular dynamics simulations," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 2, Jul. 2008.
- [57] G. Martin *et al.*, "Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide," *Phys. Lett. A*, vol. 374, no. 30, pp. 3038–3041, Jul. 2010.
- [58] M. J. Qin *et al.*, "Thermal conductivity and energetic recoils in UO₂ using a many-body potential model," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 49, p. 495401, Dec. 2014.
- [59] S. Maillard, G. Martin, and C. Sabathier, "Why a steady state void size distribution in irradiated UO₂ ? A modeling approach," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 374, pp. 58–66, May 2016.
- [60] A. Michel, "Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles," Université de Caen Basse-Normandie, 2011.
- [61] J. H. Evans, A. van Veen, and K. T. Westerduin, "A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 195, pp. 250–259, 1992.
- [62] G. Sattonnay, L. Vincent, F. Garrido, and L. Thomé, "Xenon versus helium behavior in UO₂ single crystals: A TEM investigation," *J. Nucl. Mater.*, vol. 355, no. 1–3, pp. 131–135, Sep. 2006.
- [63] C. Sabathier *et al.*, "In-situ TEM observation of nano-void formation in UO₂ under irradiation," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 326, pp. 247–250, May 2014.
- [64] C. Onofri, "Communication personnelle," 2018.
- [65] A. Michel *et al.*, "An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO₂," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 272, pp. 218–221, Feb. 2012.
- [66] L. F. He *et al.*, "Bubble formation and Kr distribution in Kr-irradiated UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 125–132, Jan. 2015.
- [67] L. He *et al.*, "Bubble evolution in Kr-irradiated UO₂ during annealing," *J. Nucl. Mater.*, vol. 496, pp. 242–250, Dec. 2017.
- [68] B. Yao, D. J. Edwards, R. J. Kurtz, G. R. Odette, and T. Yamamoto, "Multislice simulation of transmission electron microscopy imaging of helium bubbles in Fe," *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 61, no. 6, pp. 393–400, Dec. 2012.
- [69] J. R. MacEwan and W. H. Stevens, "Xenon Diffusion in UO₂ - Some Complicating Factors," *J. Nucl. Mater.*, vol. 11, no. 1, pp. 77–93, 1964.
- [70] K. N. G. Kaimal, M. C. Naik, and A. R. Paul, "Effect of irradiation and dopant concentration on the migration of xenon in UO₂," *Met. Mater. Process.*, vol. 1, pp. 293–300, 1990.
- [71] K. N. G. Kaimal, M. C. Naik, and A. R. Paul, "Temperature dependence of diffusivity of xenon in high dose irradiated UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 188–190, 1989.
- [72] W. Miekeley and F. W. Felix, "Effect of stoichiometry on diffusion of xenon in UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 42, no. 3, pp. 297–306, Mar. 1972.
- [73] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, and F. Millot, "First study of uranium self-diffusion in UO₂ by SIMS," *J. Nucl. Mater.*, vol. 257, pp. 180–184, 1998.
- [74] Y. Ma, "A study of point defects in UO_{2+x} and their impact upon fuel properties," Aix-Marseille, 2017.
- [75] Long, G, Davies, D, and J. R. Findlay, "Diffusion of Fission Products in Uranium Dioxide and uranium Monocarbide," *UKAEA Memo AERE-M1251*, 1964.

- [76] R. Lindner and H. Matzke, "Diffusion von Xe-133 in Uranoxyd verschiedenen Sauerstoffgehaltes," *Z Naturforsch*, no. 14a, pp. 582–584, 1959.
- [77] D. Davies and G. Long, "The emission of xenon-133 from lightly irradiated uranium dioxide spheroids and powders.," vol. AERE-R 4347, 1963.
- [78] D. A. Andersson *et al.*, "Atomistic modeling of intrinsic and radiation-enhanced fission gas (Xe) diffusion in $\text{UO}_2\pm x$: Implications for nuclear fuel performance modeling," *J. Nucl. Mater.*, vol. 451, no. 1–3, pp. 225–242, Aug. 2014.
- [79] T. Petit *et al.*, "Molecular modelling of transmutation fuels and targets," *J. Nucl. Mater.*, vol. 320, no. 1–2, pp. 133–137, Jul. 2003.
- [80] T. Petit, G. Jomard, C. Lemaignan, B. Bigot, and A. Pasturel, "Location of krypton atoms in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 275, pp. 119–123, 1999.
- [81] P. V. Nerikar, X.-Y. Liu, B. P. Uberuaga, C. R. Stanek, S. R. Phillpot, and S. B. Sinnott, "Thermodynamics of fission products in $\text{UO}_2\pm x$," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 43, p. 435602, Oct. 2009.
- [82] X.-Y. Liu, B. P. Uberuaga, D. A. Andersson, C. R. Stanek, and K. E. Sickafus, "Mechanism for transient migration of xenon in UO_2 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 151902, 2011.
- [83] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, and K. Park, "Atomic diffusion mechanism of Xe in UO_2 ," *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, no. 1, pp. 40–44, Aug. 2008.
- [84] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, H. Kim, and K. Park, "First-principles theory for helium and xenon diffusion in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 385, pp. 364–367, 2009.
- [85] E. Vathonne *et al.*, "Determination of Krypton Diffusion Coefficients in Uranium Dioxide Using Atomic Scale Calculations," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 1, pp. 125–137, Jan. 2017.
- [86] R. J. M. Konings and M. Bertolus, "Behaviour and Properties of Nuclear Fuels," in *Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry*, Wiley., 2018.
- [87] M. Tonks *et al.*, "Unit mechanisms of fission gas release: Current understanding and future needs," *J. Nucl. Mater.*, vol. 504, pp. 300–317, Jun. 2018.
- [88] J. Rest, M. W. D. Cooper, J. Spino, J. A. Turnbull, P. Van Uffelen, and C. T. Walker, "Fission gas release from UO_2 nuclear fuel: A review," *J. Nucl. Mater.*, Aug. 2018.
- [89] P. M. Martin *et al.*, "Behavior of fission gases in nuclear fuel: XAS characterization of Kr in UO_2 ," *J. Nucl. Mater.*, vol. 466, pp. 379–392, Nov. 2015.
- [90] R. Bès *et al.*, "Experimental evidence of Xe incorporation in Schottky defects in UO_2 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 11, p. 114102, Mar. 2015.
- [91] P. Martin *et al.*, "XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 266, no. 12–13, pp. 2887–2891, Jun. 2008.
- [92] A. B. Auskern and J. Belle, "Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 267–276, 1961.
- [93] J. F. Marin and P. Contamin, "Uranium and oxygen self-diffusion in UO_2 ," *J. Nucl. Mater.*, vol. 30, no. 1–2, pp. 16–25, 1969.
- [94] Z. Hadari, M. Kroupp, and Y. Wolfson, "Self-Diffusion Measurement of Oxygen in UO_2 by the Nuclear Reaction $^{18}\text{O}(p, \gamma)^{19}\text{F}$," *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 2, pp. 534–535, 1971.
- [95] A. B. Auskern and J. Belle, "Uranium ion self diffusion in UO_2 ," *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 311–319, 1961.

- [96] S. Yajima, H. Furuya, and T. Hirai, "Lattice and Grain-Boundary Diffusion of Uranium in UO₂," *J. Nucl. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 162–170, 1966.
- [97] D. K. Reimann and T. S. Lundy, "Diffusion of ²³³U in UO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 9, pp. 511–512, 1969.
- [98] H. Matzke, "Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric UO₂ and (U, Pu) O₂," *J. Phys. Colloq.*, vol. 34, no. C9, pp. C9–317, 1973.
- [99] B. Dorado *et al.*, "First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 3, Jul. 2012.
- [100] A. Turos, H. Matzke, and S. Kwiatkowski, "Recovery stages in UO₂ at low temperatures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 10, p. 1215, 1990.
- [101] W. J. Weber, "Thermal recovery of lattice defects in alpha-irradiated UO₂ crystals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 114, no. 2–3, pp. 213–221, 1983.
- [102] B. Marchand, "Effets de la température et de l'irradiation sur la mobilité du xénon dans UO₂: étude profilométrique et microstructurale," Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [103] Turnbull, "The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 107, pp. 168–184, 1982.
- [104] H. Matzke, "Gas release mechanisms in UO₂ - A critical review," *Radiat. Eff.*, vol. 53, pp. 219–242, 1980.
- [105] G. T. Lawrence, "A review of the diffusion coefficient of fission-product rare gases in uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 71, no. 2, pp. 195–218, 1978.
- [106] G. Carlot and P. Garcia, "Etude bibliographique et propositions d'expériences relatives à la diffusion thermique du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium - Premier résultats et caractérisation," NT CEA Cadarache SESC/LLCC 03-010, 2003.
- [107] K. Une, K. Nogita, S. Kashibe, and M. Imamura, "Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO₂ fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 188, pp. 65–72, 1992.
- [108] J. H. Evans, A. Van Veen, and K. T. Westerduin, "An investigation into the influence of implanted oxygen on krypton behaviour in uranium dioxide during annealing," *J. Nucl. Mater.*, vol. 208, no. 3, pp. 211–218, 1994.
- [109] W. H. Stevens and J. R. MacEwan, "The diffusion behavior of fission xenon in uranium dioxide," *At. Energy Can. Ltd. Chalk River Ont. Can.*, 1960.
- [110] J. C. Carter, E. J. Driscoll, and T. S. Elleman, "Xenon-133 diffusion and trapping in single crystal uranium dioxide," *Phys Stat Sol A*, vol. 14, pp. 673–680, 1972.
- [111] K. Taketani, "Release of xenon from sintered UO₂ at low temperatures."
- [112] M. C. Naik, K. N. G. Kaimal, and M. D. Karkhanavala, "Release of xenon from low-dose irradiated thorium pellets," *J. Nucl. Mater.*, vol. 67, no. 3, pp. 239–243, 1977.
- [113] A. O. R. Cavaleru, D. G. Armour, and G. Carter, "Thermal evolution spectrometry of low energy inert gas ions injected into polycrystalline UO₂," *Vacuum*, vol. 24, no. 1, pp. 13–21, 1973.
- [114] A. H. Booth and G. T. Rymer, "Determination of the Diffusion Constant of Fission Xenon on UO₂ Crystals and Sintered Compacts," *AECL-CRDC-720*.
- [115] K. Une, I. Tanabe, and M. Oguma, "Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO₂ fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 150, pp. 93–99, 1987.
- [116] V. R. Lindner and H. Matzke, "Diffusion radioaktiver Edelgase in Uranoxyden und Uranmonokarbid," *Z Naturforschg*, vol. 14a, pp. 1074–1077, 1959.
- [117] R. Barnes, "Xenon diffusion in single crystal and sintered UO₂," *Rep. BMI 1533*, 1961.

- [118] A. B. Auskern, "The diffusion of krypton 85 from uranium dioxide powder," *US Rep. WAPD-TM-185*, 1960.
- [119] H. Matzke, "Diffusion in doped UO₂," *Nucl. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 131–137, 1966.
- [120] G. Carlot, M. Fraczkiwicz, P. Garcia, and C. Sabathier, "Détermination des coefficients de diffusion du xénon dans l'UO₂ et l'UO₂ dopé chrome," NT CEA Cadarache SESC/LLCC 09-22, 2010.
- [121] A. Sy Ong and S. Elleman, "Effect of trapping in the release of recoil injected gases from solids," *Nucl. Instrum. Methods*, vol. 86, pp. 117–125, 1970.
- [122] M. V. Speight, "A Calculation on the Migration of Fission Gas in Material Exhibiting Precipitation and Re-solution of Gas Atoms Under Irradiation," *Nucl. Sci. Eng.*, vol. 37, no. 2, pp. 180–185, Aug. 1969.
- [123] F. S. Ham, "Theory of Diffusion-Limited Precipitation," *J Phys Chem Solids*, vol. 6, pp. 335–351, 1958.
- [124] R. J. White and M. O. Tucker, "A new Fission-Gas Release Model," *J. Nucl. Mater.*, vol. 118, pp. 1–38, 1983.
- [125] M. Fraczkiwicz, "Dopage au chrome du dioxyde d'uranium : Modifications physiques induites," Institut Polytechnique de Grenoble, 2010.
- [126] G. Martin, "ÉTUDE ET MODÉLISATION DU COMPORTEMENT SOUS IRRADIATION DE L'HÉLIUM DANS LE DIOXYDE D'URANIUM."
- [127] L. Bourgeois, "Contribution à l'étude du rôle de dopants dans la densification et la croissance cristalline du dioxyde d'uranium," Science et Génie des matériaux, Grenoble INPG, 1992.
- [128] E. Cottureau, J. Camplan, J. Chaumont, and R. Meunier, "Aramis: an accelerator for research on astrophysics, microanalysis and implantation in solids," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 2, no. 1–3, pp. 217–221, 1989.
- [129] Institut de Physique Nucléaire de Lyon, "Implanteur IMIO 400." [Online]. Available: <http://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?article212&lang=fr>. [Accessed: 29-Jan-2018].
- [130] M.-F. Barthe, C. Corbel, and G. Blondiaux, "Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons," *Techniques de l'ingénieur*, 2003. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/caracterisation-de-defauts-lacunaires-par-annihilation-de-positons-p2610/>. [Accessed: 29-Jan-2018].
- [131] P. Desgardin *et al.*, "Slow positron beam facility in Orleans," *Mater Sci Forum*, vol. 523, pp. 363–365, 2001.
- [132] L. V. Jorgensen, J. P. Merrison, B. I. Deutch, M. Charlton, and G. O. Jones, "Positron dynamics in surface-charged solid argon," *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 12402–12407, 1995.
- [133] E. Soininen, J. Makinen, D. Beyer, and P. Hautojärvi, "High-Temperature Positron Diffusion in Si, GaAs and Ge," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 20, pp. 13104–13118, 1992.
- [134] P. Hautojärvi and C. Corbel, *Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors*, vol. 125. A. Dupasquier and A.P. Mills Jr, 1995.
- [135] L. Henry, "Structure atomique et activité électronique des défauts natifs et induits par irradiation dans le carbure de silicium 6H-SiC déterminées par annihilation de positons," Orléans, 1999.
- [136] I. Procházka, "Positron annihilation spectroscopy," *Mater. Struct.*, vol. 8, no. 2, p. 55, 2001.
- [137] L. Sodickson, W. Bowman, J. Stephenson, and R. Weinstein, "Single-quantum annihilation of positrons," *Phys. Rev.*, vol. 124, no. 6, p. 1851, 1961.

- [138] A. Van Veen, H. Schut, J. De Vries, R. A. Hakvoort, and M. R. Ijpma, "Analysis of positron profiling data by means of ``VEPFIT'',", *AIP Conf. Proc.*, vol. 218, p. 171, 1990.
- [139] P.-E. Lhuillier, "Etude du comportement de l'hélium et des défauts lacunaires dans le tungstène," PhD Thesis, Université d'Orléans, 2010.
- [140] M. Hakala, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, "Momentum distributions of electron-positron pairs annihilating at vacancy clusters in Si," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 13, p. 7621, 1998.
- [141] I. Makkonen, E. Korhonen, V. Prozheeva, and F. Tuomisto, "Identification of vacancy defect complexes in transparent semiconducting oxides ZnO, In_2O_3 and SnO_2 ," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 22, p. 224002, Jun. 2016.
- [142] CP2M, "FEI Tecnai." [Online]. Available: <https://fr-chimie.univ-amu.fr/cp2m/techniques02-CP2M.html>. [Accessed: 29-Jan-2018].
- [143] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan, *Electron microscopy of thin crystals*, Butterworths. 1967.
- [144] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 1996.
- [145] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer. 2011.
- [146] C. Degueldre, R. Schaeublin, J. Krbanjevic, and E. Minikus, "Electron energy loss spectroscopy investigation through a nano ablated uranium dioxide sample," *Talanta*, vol. 106, pp. 408–413, Mar. 2013.
- [147] CEMES, "FEI Tecnai-F20." [Online]. Available: <http://pmvz-esteem.cemes.fr/index.php/transnational-access/infrastructures-and-installations/toulouse>. [Accessed: 31-Jan-2018].
- [148] CENBG, "Plateforme PIAGARA." [Online]. Available: <http://www.cenbg.in2p3.fr/-Plateforme-PIAGARA->. [Accessed: 31-Jan-2018].
- [149] Y. Zhang *et al.*, "Ionization-induced annealing of pre-existing defects in silicon carbide," *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, Dec. 2015.
- [150] L. Thomé *et al.*, "Radiation effects in nuclear materials: Role of nuclear and electronic energy losses and their synergy," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 307, pp. 43–48, Jul. 2013.
- [151] W. J. Weber, D. M. Duffy, L. Thomé, and Y. Zhang, "The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–11, 2015.
- [152] M. Backman *et al.*, "Cooperative effect of electronic and nuclear stopping on ion irradiation damage in silica," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 50, p. 505305, Dec. 2012.
- [153] M. Sall *et al.*, "Synergy between electronic and nuclear energy losses for color center creation in AlN," *EPL Europhys. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 26002, Apr. 2013.
- [154] E. Zarkadoula, M. Toulemonde, and W. J. Weber, "Additive effects of electronic and nuclear energy loss in irradiation-induced amorphization of zircon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 26, 2015.
- [155] Y. Zhang *et al.*, "Competing effects of electronic and nuclear energy loss on microstructural evolution in ionic-covalent materials," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 327, pp. 33–43, May 2014.
- [156] H. Matzke, "Radiation damage in nuclear materials," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 65, no. 1–4, pp. 30–39, 1992.
- [157] R. M. Cornell, M. V. Speight, and B. C. Masters, "The role of bubbles in fission gas release from uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 30, no. 1–2, pp. 170–178, 1969.

- [158] P. W. Winter and D. A. MacInnes, "An Analysis of the Thermodynamics of Gas Atoms in very small Bubbles," *J. Nucl. Mater.*, vol. 114, pp. 7–14, 1983.
- [159] P. T. Elton, P. E. Coleman, and D. A. MacInnes, "A Mechanism for Fission Gas Release from High Temperature Fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 135, pp. 63–67, 1985.
- [160] B. Marchand *et al.*, "Xenon migration in UO₂: A SIMS study," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 57, pp. 145–149, May 2012.
- [161] G. Carlot, C. Sabathier, M. Gerardin, and S. Maillard, "Etude expérimentale de l'interaction entre gaz de fission et défauts d'irradiation dans le combustible UO₂," CEA/DEN/CAD/DEC/SESC/LLCC NT 17-005, 2017.

Annexe 1

Résultats de la modélisation avec VEPFIT des mesures par SAP des échantillons utilisés dans ce travail de thèse

Cette annexe présente toutes les valeurs des paramètres déterminés par l'ajustement VEPFIT des mesures expérimentales par SAP. Ces paramètres sont :

- Le faible moment, S ;
- Le fort moment, W ;
- La longueur de diffusion, L+ ;
- La largeur de couche, B et son erreur associée, dB.

Le tableau ci-dessus permet de faire la correspondance entre les mesures expérimentales présentées sur certaines figures des Chapitres III et IV et les tableaux de valeurs présentés dans cette annexe.

Figure 70	Tableau 40 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté aux ions Au 4 MeV à 5.1012 ions.cm-2 et recuits à 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H2
Figure 71 Figure 76	Tableau 41 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés aux ions Au 4 MeV à 5.1013 ions.cm-2 et recuits à 1500°C pendant 1 heure ou 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5%H2
Figure 72 Figure 77	Tableau 42 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillon implantés aux ions Au 4 MeV à 5.1015 ions.cm-2 et recuits à 600 et 800°C pendant 1 heure et à 1300°C pendant 1, 2, 7 et 15 heures sous Ar-5%H2
Figure 84	Tableau 43 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences
Figure 87	Tableau 44 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.1015 ions.cm-2 et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H2
Figure 92	Tableau 45 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.1013 ions.cm-2 et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H2
Figure 96	Tableau 46 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.1012 ions.cm-2 et recuits entre 600 et 1500°C
Figure 127	Tableau 47 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5.1015 ions.cm-2 et recuit à 1300°C pendant 2 heures
Figure 138	Tableau 48 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5,6.1013 ions.cm-2 et recuits à 1300°C pendant 1 et 4 heures sur la plateforme PIAGARA

Annexe 1 – Résultats de la modélisation par VEPFIT

Résultats de l'ajustement VEPFIT																	
Echantillon (Au 4MeV 5.10 ¹² ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde				
	Recuit		S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
	1 heure sous Ar-5%H ₂																
1500°C	0.382*	0.075*	0.3734	0.0792	81	5	8.8								0.3779	0.0769	10**

Tableau 40 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté aux ions Au 4 MeV à 5.10¹² ions.cm⁻² et recuits à 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillon (Au 4MeV 5.10 ¹³ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
Recuit sous Ar-5%H ₂	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
1500°C 1h	0.395*	0.0725*	0.3851	0.0743	100*		10	0.3908	0.0725	660	14	3*	0.3774	0.0765	10**
1300°C 8h	0.400*	0.067*	0.3917	0.0711	71	6	2.0	0.3892	0.0727	601	11	3*	0.3739	0.0787	10**

Tableau 41 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés aux ions Au 4 MeV à 5.10¹³ ions.cm⁻² et recuits à 1500°C pendant 1 heure ou 1300°C pendant 8 heures sous Ar-5%H₂

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillon (Au 4MeV 5.10 ¹⁵ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
Recuit sous Ar-5%H ₂	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
600°C 1h	0.402*	0.067*	0.3909	0.0725	100*		20*	0.3910	0.0729	566	28	3*	0.3861	0.0758	10**
800°C 1h	0.406*	0.064*	0.3956	0.0705	98	16	10.3	0.3940	0.0713	524	30	3*	0.3908	0.0742	10**
1300°C 1h	0.406*	0.065*	0.4101	0.0650	80	8	2	0.4129	0.0661	823	8	3*	0.3778	0.0778	10**
1300°C 2h	0.412*	0.0635*	0.4079	0.0659	141	8	13.5	0.4126	0.0656	829	9	3*	0.3872	0.0748	10**
1300°C 7h	0.405*	0.064*	0.4044	0.0676	169	9	4.5	0.4094	0.0670	623	8	3*	0.3907	0.0740	10**
1300°C 15h	0.404*	0.067*	0.3981	0.0699	125	6	4.8	0.4032	0.0694	880	21	3*	0.3904	0.0750	10**

Tableau 42 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillon implantés aux ions Au 4 MeV à 5.10¹⁵ ions.cm⁻² et recuits à 600 et 800°C pendant 1 heure et à 1300°C pendant 1, 2, 7 et 15 heures sous Ar-5%H₂

Annexe 1 – Résultats de la modélisation par VEPFIT

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillons (Xe 800keV)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
1.10 ¹¹ Xe.cm ⁻²	0.4045	0.0628	0.3750	0.0780	500	20	8.2						0.3713**	0.0792**	10**
1.10 ¹² Xe.cm ⁻²	0.4033	0.0646	0.3910	0.0718	137	2	11.0	0.3767	0.0776	527	40	10*			
5.10 ¹² Xe.cm ⁻²	0.4262	0.0516	0.3991	0.0692	139	2	3*	0.3830	0.0754	512	31	8*			
5.10 ¹³ Xe.cm ⁻²	0.4038	0.0628	0.4014	0.0685	177	3	3*	0.3887	0.0734	553	27	8*			
5.10 ¹⁴ Xe.cm ⁻²	0.4104	0.0638	0.4017	0.0682	221	6	3*	0.3933	0.0721	592	8	8*			
5.10 ¹⁵ Xe.cm ⁻²	0.4669	0.0457	0.4024	0.0676	255	10	3*	0.3958	0.0714	669	10	8*			

Tableau 43 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences

Résultats de l'ajustement VEPFIT																			
Echantillon (Xe 800keV 5.10 ¹⁵ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche 3					Couche profonde	
Recuits 1 heure sous Ar- 5%H ₂	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W
600°C	0.415*	0.06*	0.4082	0.0655	22*		3*	0.4002	0.0683	264*		8*	0.3897	0.0735	796*		8*	0.3713**	0.0792**
800°C	0.415*	0.06*	0.4285	0.0610	14*		3*	0.4055	0.0663	204*		8*	0.3913	0.0725	685*		8*		
1100°C	0.415*	0.06*	0.4251	0.0586	22*		3*	0.4104	0.0630	228*		8*	0.3900	0.0731	668*		8*		
1300°C	0.415*	0.063*	0.4242	0.0588	44*		3*	0.4140	0.0612	201*		8*	0.3905	0.0727	630*		8*		
1500°C	0.415*	0.063*	0.4594	0.0581	18*		3*	0.4147	0.0631	160*		8*	0.3880	0.0733	542*		8*		

Tableau 44 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.10¹⁵ ions.cm⁻² et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

Annexe 1 – Résultats de la modélisation par VEPFIT

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillon (Xe 800keV 5.10 ¹³ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
Recuits 1 heure sous Ar-5%H ₂															
600°C	0.410*	0.061*	0.3953	0.0702	216	3	3*	0.3831	0.0762	753	18	8*	0.3713**	0.0792**	10**
800°C	0.410*	0.061*	0.3988	0.0691	162	3	3*	0.3849	0.0747	733	14	8*			
1000°C	0.410*	0.061*	0.3963	0.0700	134	2	3*	0.3831	0.0754	695	14	8*			
1100°C	0.410*	0.062*	0.3966	0.0699	124	2	3*	0.3824	0.0754	591	11	8*			
1200°C	0.410*	0.062*	0.3929	0.0706	166	3	3*	0.3787	0.0771	665	18	8*			
1300°C	0.410*	0.062*	0.3960	0.0696	145	2	3*	0.3790	0.0769	700*		8*			
1400°C	0.410*	0.062*	0.3913	0.0721	126	2	3*	0.3769	0.0776	700*		8*			
1500°C	0.410*	0.062*	0.3914	0.0717	142	3	3*	0.3762	0.0776	700*		8*			

Tableau 45 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² et recuits entre 600 et 1500°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillon (Xe 800keV 5.10 ¹² ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
Recuits 1 heure sous Ar-5%H ₂															
600°C	0.4144	0.0582	0.3948	0.0701	139	2	3*	0.3802	0.0762	674	27	8*	0.3713**	0.0792**	10**
800°C	0.4139	0.0577	0.3917	0.0714	122	2	3*	0.3795	0.0766	708	26	8*			
1000°C	0.407*	0.065*	0.3844	0.0739	142	3	3*	0.3766	0.0776	657	31	8*			
1100°C	0.406*	0.065*	0.3880	0.0726	106	2	3*	0.3777	0.0778	777	44	8*			
1200°C	0.406*	0.065*	0.3819	0.0751	83	3	3*	0.3769	0.0779	756	47	8*			
1300°C	0.406*	0.065*	0.3817	0.0750	70	2	3*	0.3747	0.0782	791	84	8*			
1400°C	0.406*	0.065*	0.3797	0.0760	76	1	3*	0.3738	0.0784	592	25	8*			
1500°C	0.3894	0.0709													

Tableau 46 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 5.10¹² ions.cm⁻² et recuits entre 600 et 1500°C

Annexe 1 – Résultats de la modélisation par VEPFIT

Résultats de l'ajustement VEPFIT																				
Echantillon (Xe 800keV 5.10 ¹⁵ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche 3					Couche profonde		
	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
Recuits sous Ar-5%H ₂ 1300°C 2h	0.415	0.063	0.4269	0.0573	29	1	3	0.4170	0.0599	229	2	8	0.3933	0.0714	605	7	8	0.3713**	0.0792**	10**

Tableau 47 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5.10¹⁵ ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 2 heures

Résultats de l'ajustement VEPFIT															
Echantillon (Xe 800keV 5,6.10 ¹³ ions.cm ⁻²)	Surface		Couche 1					Couche 2					Couche profonde		
	S	W	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	B (nm)	dB (nm)	L+ (nm)	S	W	L+ (nm)
Recuit sous vide sur PIAGARA 1300°C 1 heures	0.4381	0.0579	0.3910	0.0717	114	3	3*	0.3836	0.0750	512	8	8*	0.3713**	0.0792**	10**
1300°C 4 heures	0.4300	0.0593	0.3880	0.0727	125	4	3*	0.3802	0.0758	514	11	8*			

Tableau 48 – Résultats de l'ajustement VEPFIT de la mesure de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5,6.10¹³ ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 et 4 heures sur la plateforme PIAGARA

Annexe 2

Effet du type de gaz sur les défauts lacunaires induits par l'implantation

L'influence du type de gaz implanté est mis en évidence dans cette annexe par la comparaison des mesures SAP d'un échantillon d' UO_2 implanté en xénon à 800 keV et d'un échantillon implanté en krypton 500 keV, tous deux à la fluence de 5.10^{13} ions. cm^{-2} . Ces deux échantillons sont tous deux préparés selon le protocole « TT1 OPU TT2 ».

Nous avons vu dans le Chapitre « Techniques Expérimentales » que la distribution des PKA et les profils des pertes d'énergie sont similaire pour l'implantation en xénon de 800 keV et en krypton de 500 keV. Cela suggère que les interactions des ions avec l' UO_2 génèrent les mêmes types de défauts. La comparaison des profils d'implantation de gaz et de dpa calculés par SRIM sont rappelés sur la figure suivante (calculs réalisés pour une fluence de 5.10^{13} ions. cm^{-2}).

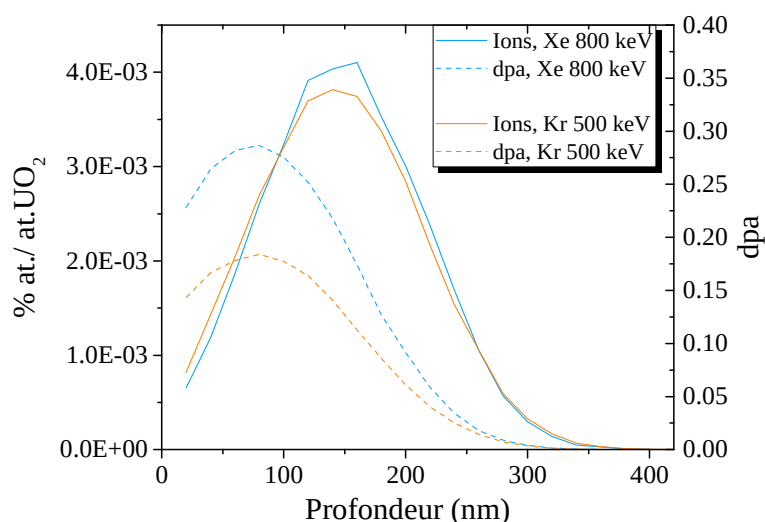


Figure 123 – Comparaison des profils de concentration en atome de gaz et en dpa induits par l'implantation de xénon à 800 keV et de krypton à 500 keV à 5.10^{13} ions. cm^{-2}

Nous constatons sur la Figure 123 que dans les deux cas, le gaz s'implante jusqu'à 400 nm avec un maximum à 150 nm environ. La zone endommagée s'étend jusqu'à 300 nm avec un maximum à 76 nm environ. Par contre, le nombre de dpa est plus élevé de 55% dans le cas du xénon. Nous nous attendons alors à mesurer dans ces échantillons, des défauts de même nature mais dans de plus faibles proportions pour le krypton. Les caractéristiques des échantillons utilisés dans cette annexe sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Ion	Energie	Fluence (ions.cm ⁻²)	Préparation	Rp (nm)	Max dpa (nm)	[Gaz] au Rp (%at.)	dpa max
Xe	800 keV	5.10 ¹³	« TT1 OPU TT2 »	147 nm	76 nm	4,1.10 ⁻³	0,28
Kr	500 keV	5.10 ¹³	« TT1 OPU TT2 »	147 nm	76 nm	3,8.10 ⁻³	0,18

Tableau 49 – Conditions d'implantation en ions Xe 800 keV et Kr 500 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² dans les échantillons d'UO₂ polycristallins. Les caractéristiques des implantation (Rp, dpa et concentration des éléments introduits) sont déterminées avec le logiciel SRIM

Les mesures SAP dans ces deux échantillons sont présentées sur la figure ci-dessous.

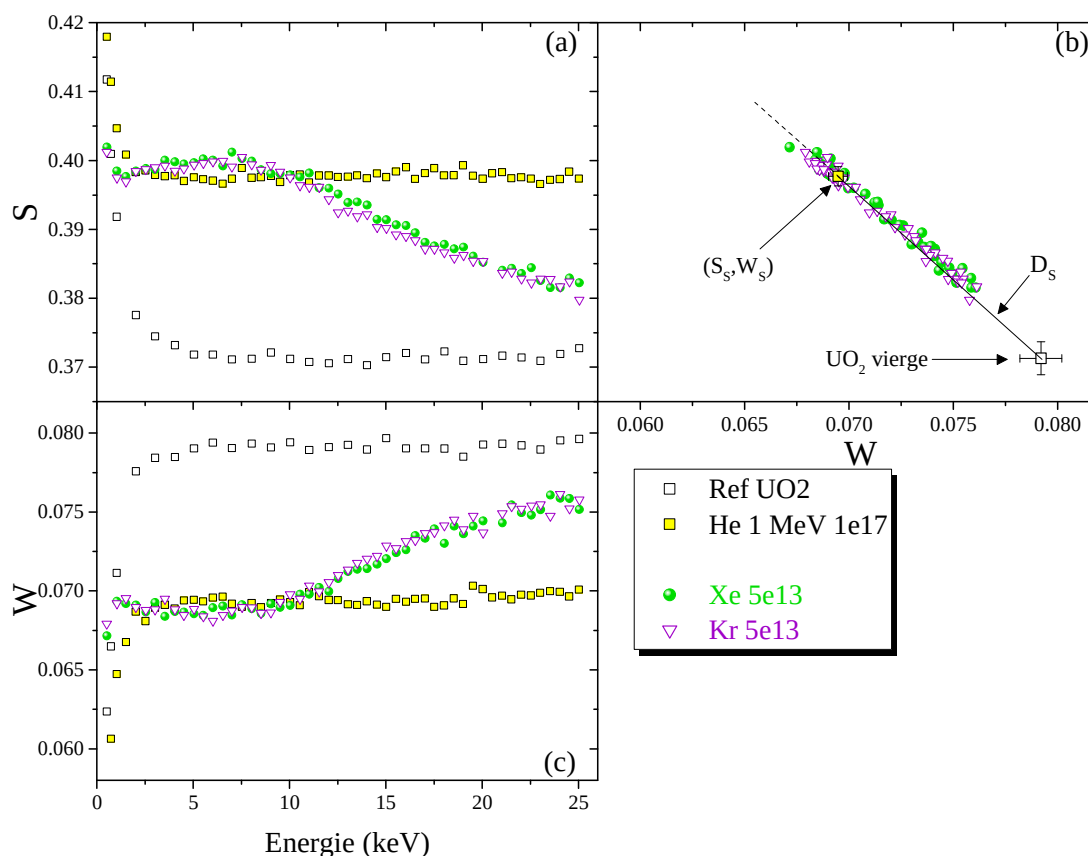


Figure 124 – Caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV et en krypton à 500 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Nous constatons alors que les fractions d'annihilation S et W sont tout à fait superposées. Les caractéristiques des défauts (distribution en profondeur, densité et taille) générés par l'implantation en krypton semblent identiques à celles de l'implantation xénon. D'après la simulation SRIM, le nombre de dpa induits par l'implantation en krypton 500 keV est cependant plus faible que celui du xénon 800 keV. Dans le Chapitre IV partie IV.2.2, nous avons constaté que le piégeage des positons dans les défauts induits par l'implantation atteignait une saturation, entre les fluences de 5.10¹² et 5.10¹³ ions.cm⁻², soit entre 0,028 et 0,28 dpa au maximum. L'implantation de krypton à 500 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² génère au maximum 0,18 dpa. Ce taux d'endommagement est suffisant pour générer un nombre important de défauts, induisant la saturation du piégeage des positons dans ces derniers. C'est pourquoi nous n'observons pas de différence sur les caractéristiques des défauts induits par les implantations en xénon à 800 keV et en krypton à 500 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻².

Annexe 3

Effet du type de préparation sur les défauts lacunaires induits par l'implantation

Afin de montrer que le type de préparation n'a pas d'impact significatif sur l'évolution des défauts après implantation/irradiation, cette annexe présente les analyses par spectroscopie d'annihilation des positons d'échantillons implantés en xénon préalablement préparés selon deux protocoles différents. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des échantillons utilisés pour cette étude.

Ion	Energie	Fluence (ions.cm ⁻²)	Préparation
Xe	800 keV	1.10 ¹¹	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »
		5.10 ¹²	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »
		5.10 ¹³	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »
		5.10 ¹⁵	« TT1 OPU » et « TT1 OPU TT2 »

Tableau 50 – Conditions de préparation et d'implantation en xénon à 800 keV dans les échantillons d'UO₂ polycristallins

TT1 : Traitement thermique 1 : 1700°C pendant 24 heures sous Ar-5%H₂

OPU : Polissage fin à la silice colloïdale

TT2 : Traitement thermique 2 : 1400°C pendant 4 heures sous Ar-5%H₂

Les mesures positons de ces huit échantillons sont présentées sur la figure suivante.

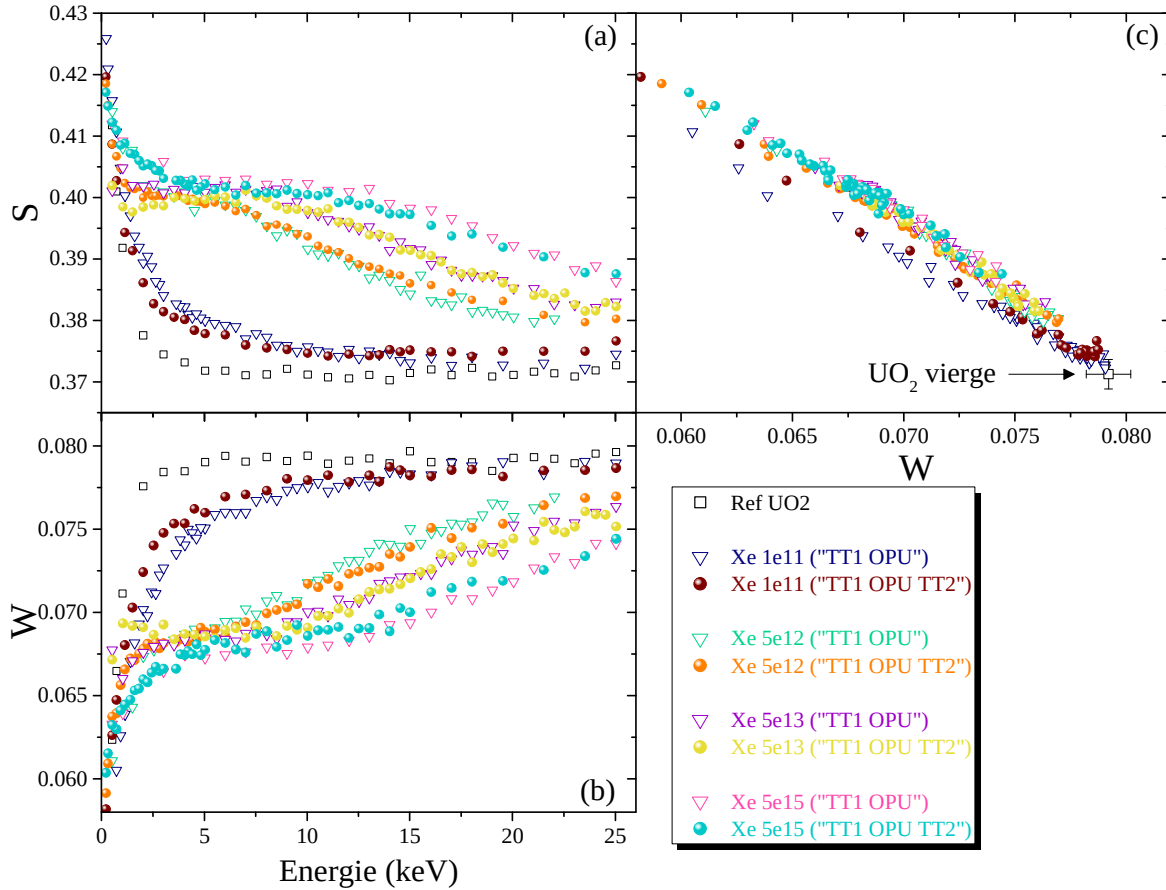


Figure 125 – Caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons d'UO₂ préparés selon deux protocoles différents et implantés en xénon à 800 keV entre 5.10^{12} et 5.10^{15} ions.cm⁻² : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Globalement, nous observons très peu de différence entre les échantillons issus des deux types de préparation et implantés à la même fluence. Nous pouvons tout de même relever une légère différence, entre 0,5 et 5 keV environ, sur les mesures des échantillons implantés 10^{11} ions.cm⁻². En effet, sur l'échantillon qui a été recuit à 1700°C et poli OPU (« TT1 OPU »), les valeurs de S et de W sont respectivement légèrement plus élevées et plus faibles que sur celui ayant subi le traitement thermique à 1400°C, « TT1 OPU TT2 ». Cette différence peut être attribuée à l'OPU qui induit des défauts lacunaires que peuvent sonder les positons. Cette fluence d'implantation étant très faible, les défauts de l'OPU peuvent être sondés par les positons. Au-delà de cette fluence, les défauts de l'OPU ne sont plus majoritaires et les positons ne se piègent pratiquement que dans les défauts induits par l'implantation. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la préparation de surface n'a pas d'effet sur les échantillons implantés à une fluence supérieure ou égale à 5.10^{12} ions.cm⁻².

Annexe 4

Images MET des lames FIB des échantillons faiblement implantés en xénon

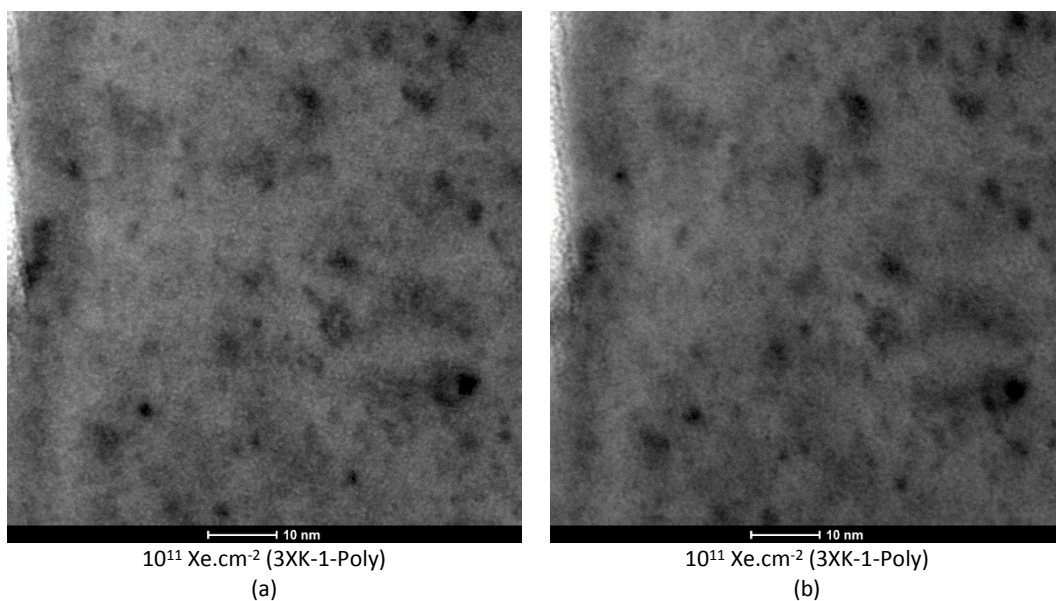
Cette annexe présente l'ensemble des images MET obtenues suite à l'observation des échantillons implantés entre 10^{11} et 6.10^{12} ions.cm⁻². Ces échantillons sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Fluence (ions.cm ⁻²)	dpa au max ⁹	Nom	Type	Analyse précédent l'observation MET
1.10^{11}	$5,8.10^{-4}$	3XK-1	Polycristal	-
5.10^{12}	0,029	1b	Polycristal	SAP

Tableau 51 – Caractéristiques des lames minces prélevées par FIB dans les échantillons tel qu'implantés à faibles fluences

L'échantillon « 1b » tel qu'implanté en xénon à 5.10^{12} ions.cm⁻², a été analysé par SAP et les mesures sont présentées dans le chapitre IV partie IV.2.2.

Les images MET en champ clair en condition de sous-focalisation et de sur-focalisation de ces deux échantillons sont présentées sur la Figure 126.



⁹ Nous considérons ici la valeur maximale des dommages c'est-à-dire au pic d'implantation puisque les lames FIB sont une section transverse de l'échantillon massif.

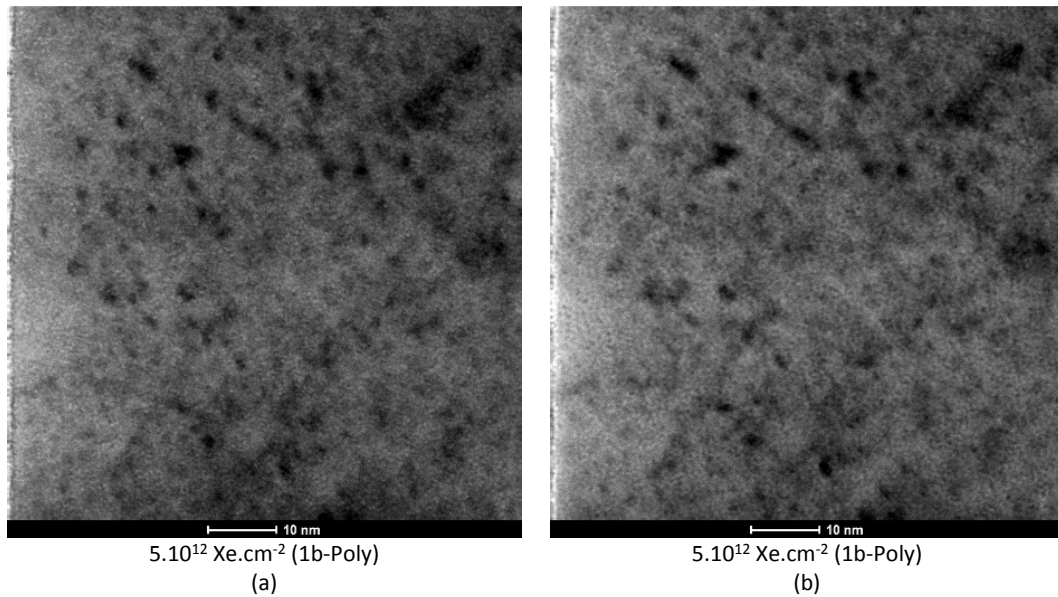


Figure 126 – Images MET en champ clair des échantillons implantés en xénon à 800 keV à 10^{11} et 5.10^{12} ions.cm⁻² (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

En prenant en compte les contraintes imposées par la préparation FIB, nous ne pouvons pas clairement mettre en évidence les cavités induites par l'irradiation (*cf* le protocole de dépouillement détaillé dans le Chapitre II). En effet, aucune cavité de plus de 0,7 nm n'est observée.

Ainsi, dans les échantillons faiblement implantés en gaz ($\leq 5.10^{12}$ ions.cm⁻²), les cavités ne peuvent pas être clairement distinguées dans nos conditions d'observations. Cela suggère que les cavités sont probablement trop peu nombreuses (densité inférieure à la limite de détection, $1,5.10^{21}$ m⁻³) et/ou que leur taille est inférieure à 0,7 nm.

Annexe 5

Effet du temps de recuit à 1300°C sous Ar-5%H₂ sur l'évolution des défauts induits par les implantations de xénon

Cette annexe présente l'évolution de la microstructure en fonction du temps de recuit à 1300°C sous Ar-5%H₂, dans les échantillons préalablement implantés en xénon à 800 keV. Ces caractérisations ont été effectuées sur des échantillons implantés à différentes fluences, 5.10^{15} , 5.10^{13} et 5.10^{12} ions.cm⁻². Des mesures SAP ont été réalisées sur tous les échantillons, à tous les stades de recuit et des observations MET ont été effectuées uniquement sur l'échantillon implanté à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 15 heures (trois recuits cumulés de 2, 5 et 8 heures). Les conditions de recuits sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	Temps (heures)	Cond. Recuit	Xe 800 keV		
			5.10^{12}	5.10^{13}	5.10^{15}
-	-	-	x	x	x
600	1	Ar-5%H ₂ Laboratoire UO2 (CEA Cadarache)	x	x	x
800	1		x	x	x
1000	1		x	x	-
1100	1		x	x	x
1200	1		x	x	-
1300	1		x	x (MET)	x
1300	2	Ar-5%H ₂ CEMHTI (Orléans)	-	x	x
	5		-	x	x
	8		-	x (MET)	x
	10		x	-	-

Tableau 52 – Conditions de recuit des échantillons implantés en xénon à 5.10^{15} , 5.10^{13} et 5.10^{12} ions.cm⁻²

Il faut rappeler que les fluences n'ont pas été vérifiées par la mesure et qu'il s'agit de fluences souhaitées.

1. Implantation à 5.10^{15} ions.cm⁻²

Trois recuits cumulés à 1300°C sous Ar-5%H₂ pendant 2 heures, puis 5 heures, puis 8 heures (pour un total de 15 heures de recuit) ont été effectués sur l'échantillon fortement implanté en gaz. Les mesures, effectuées entre chaque recuit, sont reportées sur la Figure 127 où sont également représentées les mesures de l'échantillon tel qu'implanté et de celui recuit à 1300°C pendant 1 heure après avoir été recuit pendant 1 heure à 600, puis 800 et 1100°C.

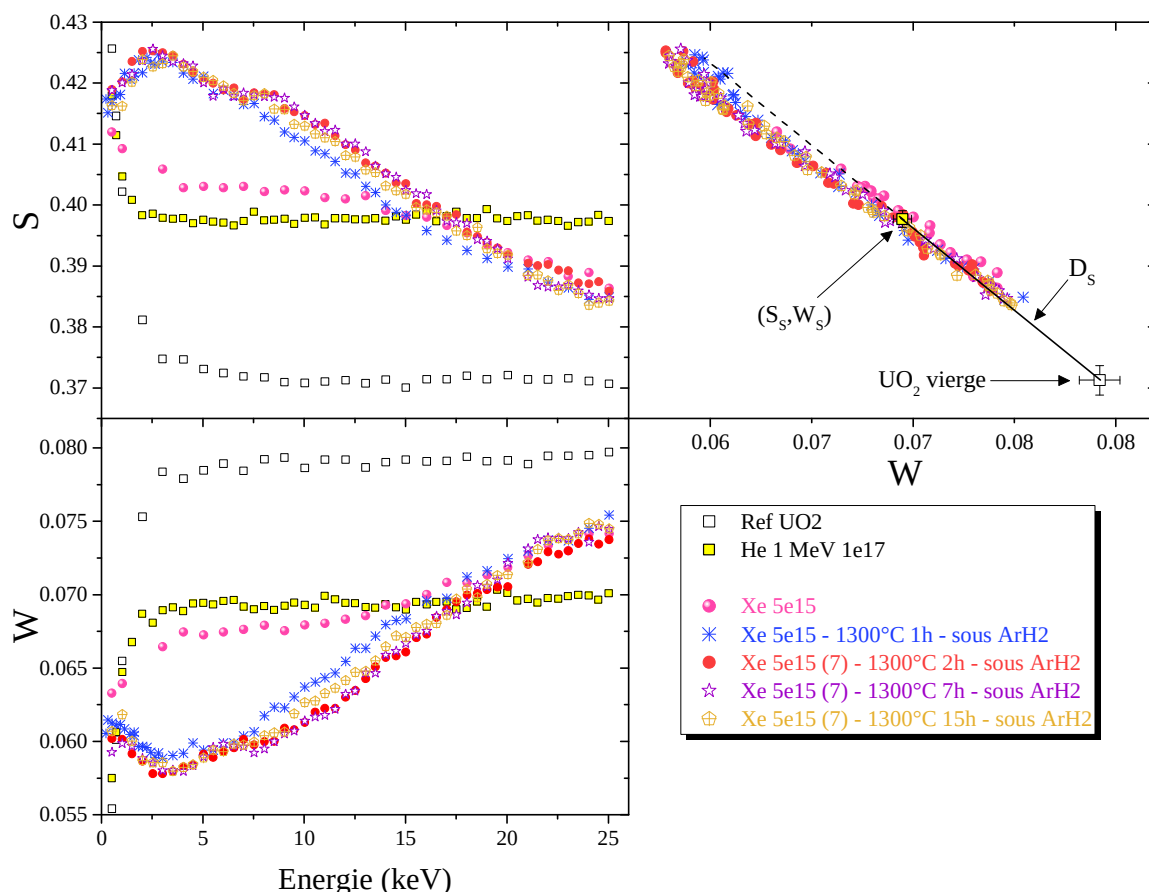


Figure 127 – Caractéristiques d’annihilation expérimentales mesurées dans les échantillons d’ UO_2 implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 à 15 heures sous Ar-5% H_2 : (a) S en fonction de l’énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l’énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Le recuit de 1 heure à 1300°C fait augmenter le paramètre S et diminuer le W . Après 2 heures de recuit, nous observons que les paramètres S et W sont très proches de ceux mesurés après le recuit de 1 heure mais exhibent un léger épaulement à environ 8 keV. Des ajustements VEPFIT avec un modèle à quatre couches sont alors nécessaires pour comprendre l’origine de cet épaulement. La variation de S avec la profondeur et avec W , obtenu de cet ajustement, est présentée sur la Figure 128 et est comparée à celle de l’échantillon recuit pendant 1 heure. Les données issues de cet ajustement sont présentées dans l’Annexe 1.

Nous pouvons alors constater que les variations de S avec la profondeur et avec W , suite aux recuits à 1300°C pendant 1 heure et pendant 2 heures sont très proches.

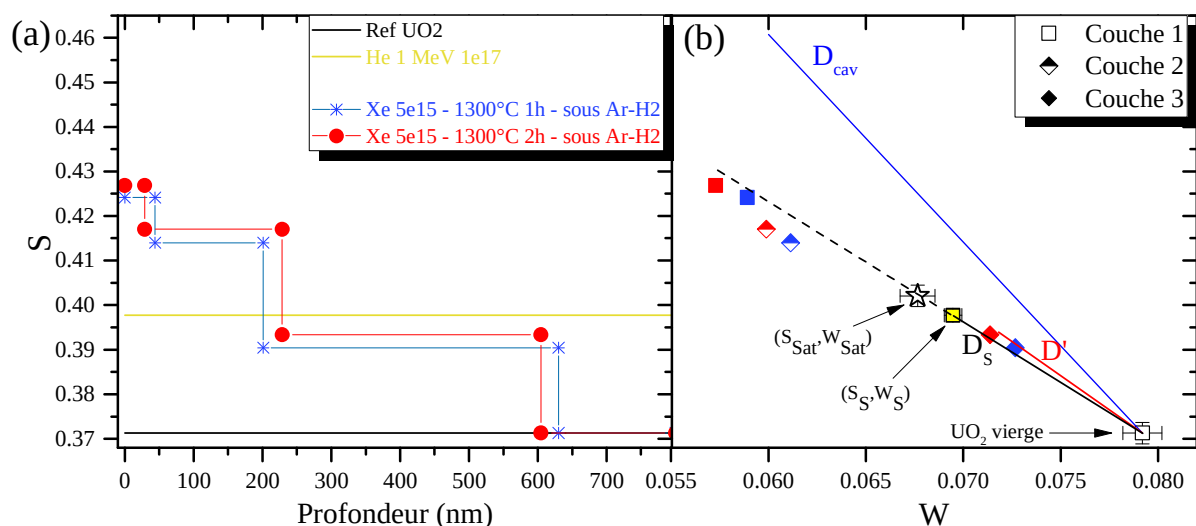


Figure 128 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la profondeur et (b) en fonction de W déterminée par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{15} ions.cm⁻² et recuits 1 et 2 heures à 1300°C sous Ar-5%H₂

Au-delà de ce temps de recuit, les caractéristiques d'annihilation des positons n'évoluent plus. En effet, les variations de S et W mesurées dans les échantillons recuits se superposent.

Ainsi, le temps de recuit ne semble pas influencer notablement les caractéristiques d'annihilation des positons. Nous pouvons alors considérer que la microstructure n'évolue pas après une heure de recuit.

2. Implantation à 5.10^{13} ions.cm⁻²

Des recuits cumulés de 2 heures, puis 5 heures, puis 8 heures (pour un total de 15 heures de recuit) à 1300°C sous Ar-5%H₂ ont été reproduit sur un échantillon implanté à 5.10^{13} ions.cm⁻². Les résultats des mesures effectuées entre chaque recuit sont reportés sur la Figure 129, où sont également représentées les mesures de l'échantillon tel qu'implanté et de celui recuit à 1300°C pendant 1 heure suite aux recuits de 1 heure à 600, 800, 1100 et 1200°C. Par rapport à l'échantillon tel qu'implanté, les caractéristiques des défauts évoluent peu après un recuit d'une heure à 1300°C.

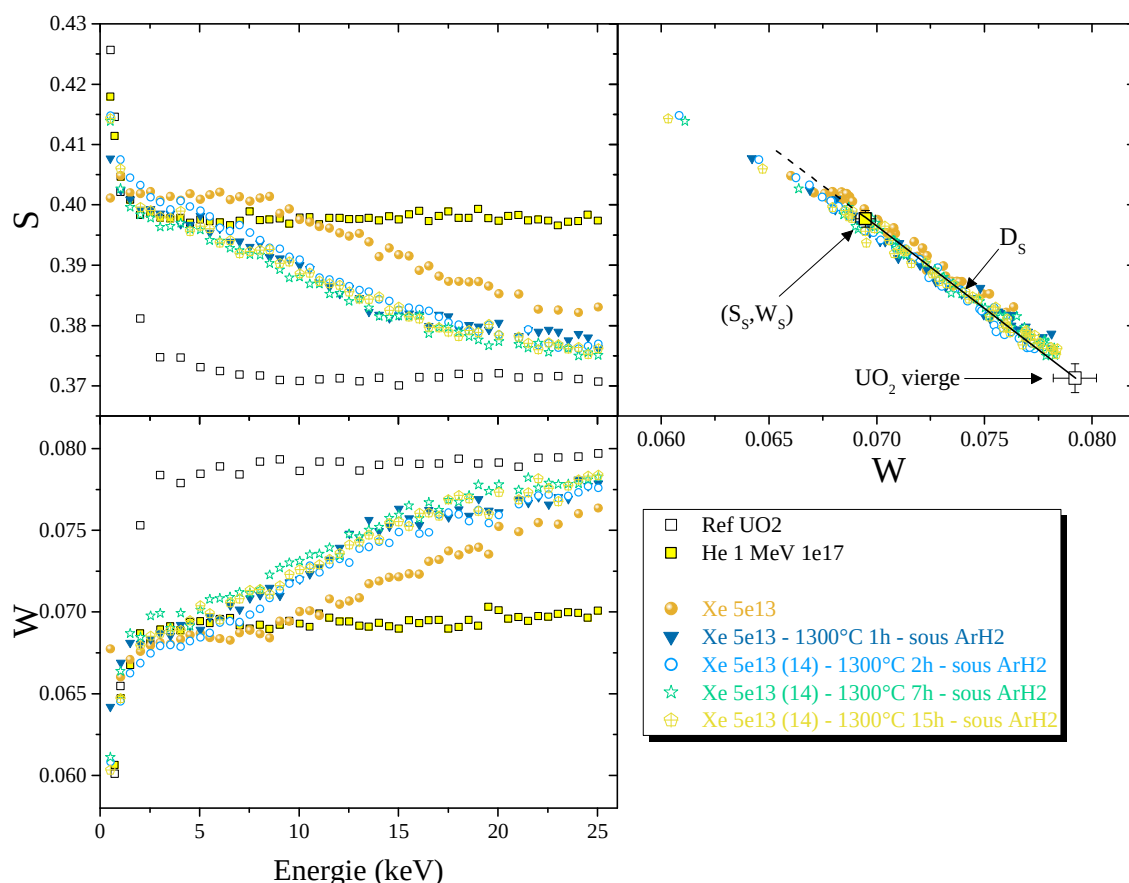


Figure 129 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à $5 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 à 8 heures sous Ar-5%H₂ : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

De façon analogue à l'échantillon fortement implanté, nous n'observons plus d'évolution des paramètres S et W après un recuit à 1300°C pendant 1 heure. Dans ce cas, nous n'observons pas d'épaule à 8 keV. Toutes les mesures effectuées entre 1 et 15 heures de recuits cumulés à 1300°C se superposent. Cela signifie que la densité et le volume libre des défauts sondés par les positons après un recuit de 1300°C n'évoluent pas avec le temps de recuit.

Un lame FIB a été prélevée dans l'échantillon recuit successivement pendant 2, 5 et 8 heures à 1300°C. L'observation de cette lame représente donc la microstructure d'un échantillon recuit pendant 15 heures à 1300°C sous Ar-5%H₂. Les images MET, en champ clair en condition de sous-focalisation et de sur-focalisation, de cette lame sont présentées sur la Figure 130.

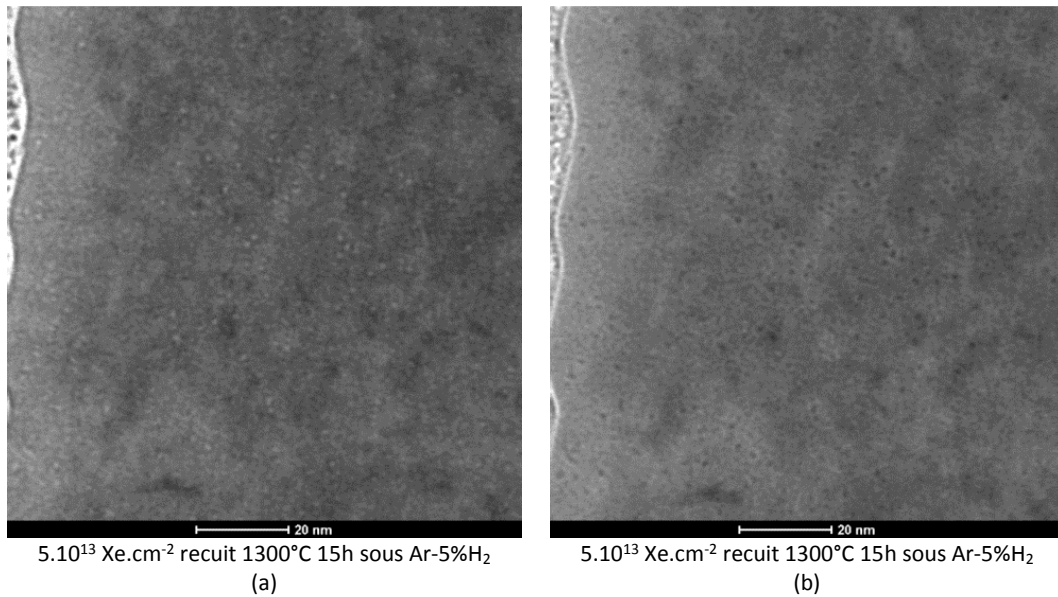


Figure 130 – Images MET en champ clair de l'échantillon implanté en xénon à 800 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 15 heures sous Ar-5%H₂ : (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

L'analyse de ces images montrent que la densité de cavités est de $(6,07 \pm 2,33) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et la taille de $0,93 \pm 0,29 \text{ nm}$. La distribution en taille des cavités est représentée sur la Figure 131.

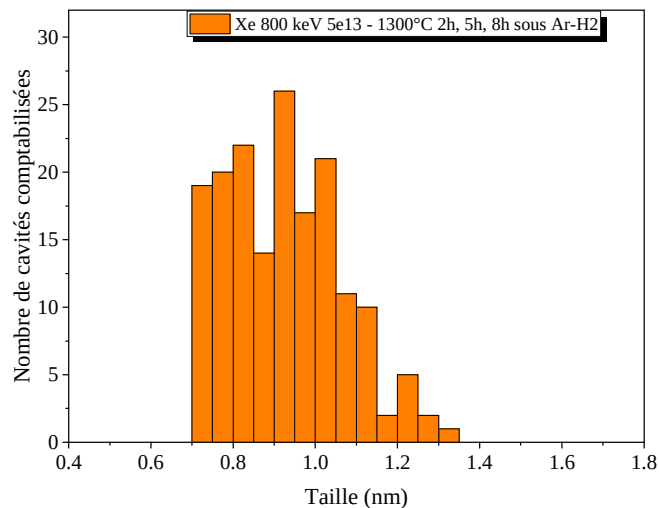


Figure 131 – Distribution en taille des cavités observées au MET de l'échantillon d'UO₂ implanté en xénon à 800 keV à 5.10¹³ ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂

Nous constatons alors qu'un long recuit à 1300°C (jusqu'à 15 heures) ne permet pas de faire grossir les cavités. Comparé à l'échantillon recuit pendant 1 heure, présenté dans le chapitre IV, où la densité des cavités a été évaluée à $(4,44 \pm 1,68) \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et leur taille à $0,97 \pm 0,30 \text{ nm}$, nous constatons que le temps de recuit n'a pas d'effet ni sur la densité des cavités, ni sur leur taille. Nous pouvons en conclure que les caractéristiques des cavités sont stables en température, pour ces conditions d'implantation et de recuit. Nous pouvons alors remarquer que ce résultat est cohérent avec les mesures par SAP où nous n'observons pas d'évolution avec le temps de recuit.

3. Implantation à 5.10^{12} ions.cm⁻²

Sur cet échantillon, seulement un recuit de 10 heures à 1300°C sous Ar-5%H₂ a été effectué. Cette mesure, présentée sur la Figure 132 est comparée à celles obtenues sur l'échantillon tel qu'implanté et sur celui recuit pendant 1 heure à 1300°C suite aux recuits de 1 heure à 600, 800, 1100 et 1200°C. Ce recuit à 1300°C pendant 1 heure induit une diminution de la densité des défauts lacunaires présents dans l'échantillon tel qu'implanté.

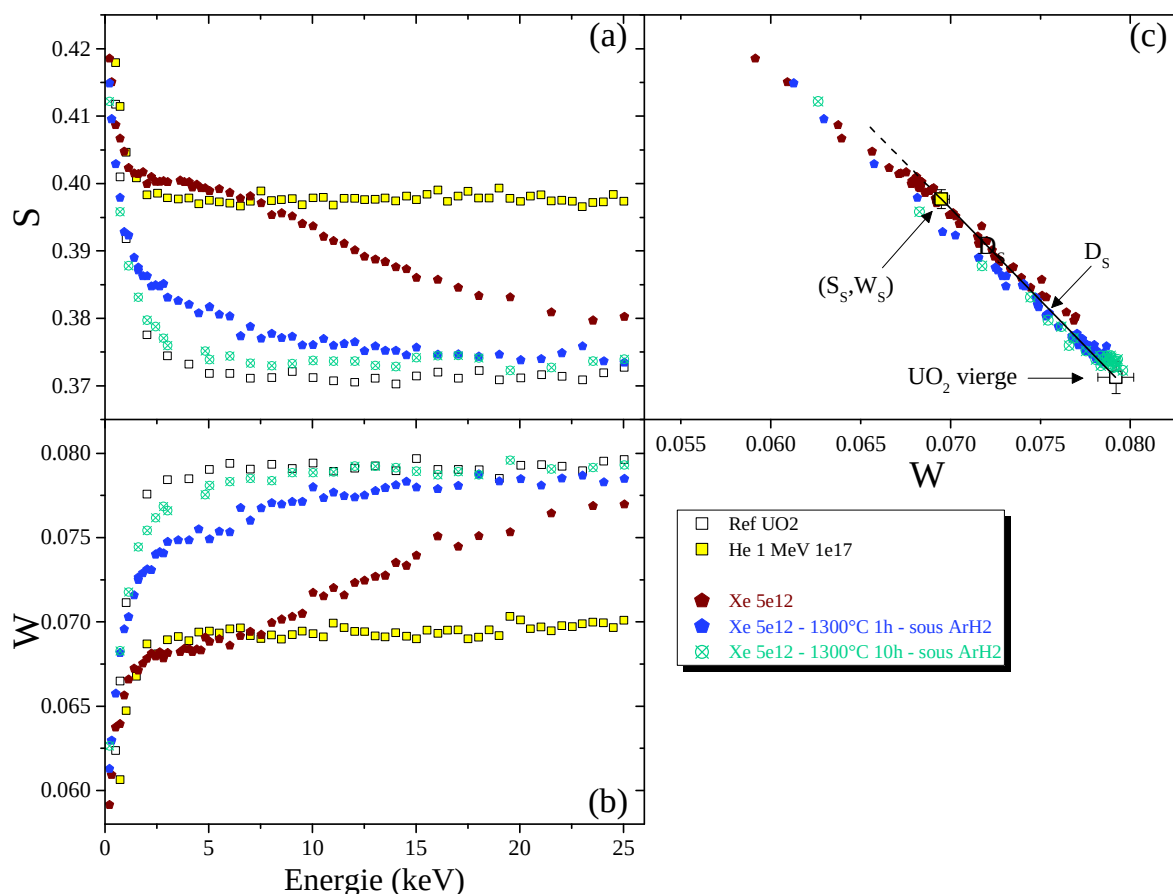


Figure 132 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{12} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 et 10 heures sous Ar-5%H₂ : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons et (c) S en fonction de W

Nous pouvons remarquer que, par rapport aux mesures de l'échantillon recuit pendant 1 heure, les valeurs de S et de W après 10 heures de recuit, respectivement diminuent et W augmentent, et tendent vers celles de la référence UO₂ vierge. Cela suggère qu'à 1300°C, les défauts induits par l'implantation sont progressivement recuits avec le temps et qu'au bout de 10 heures, ces défauts sont éliminés en majorité. Ces comportements n'ont pas été observés sur les deux précédents échantillons étudiés, implantés à 5.10^{13} et 5.10^{15} ions.cm⁻².

Annexe 6

Observations MET des échantillons utilisés pour les expériences de désorption

Cette annexe est dédiée aux observations MET des échantillons UO_2 :

- implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences allant de $1,3 \cdot 10^{11}$ à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² ;
- irradié aux ions Au à 4 MeV à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² puis implanté en xénon à 10^{11} ions.cm⁻².

Ces échantillons ont été recuits sur la plateforme PIAGARA du CENBG, pour les mesures de désorption présenté dans le Chapitre V. Une fois les expériences de désorption réalisées, des lames FIB ont été prélevées dans les échantillons, puis caractérisées par MET. Les observations sont donc représentatives de la microstructure à l'échelle nanométrique après un recuit à 1300°C sous vide.

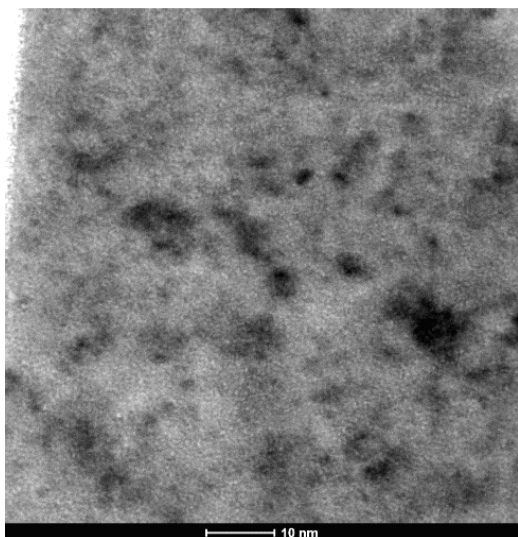
1. Echantillons implantés en xénon à 800 keV

Les échantillons implantés en gaz utilisés pour les expériences de désorption puis observés par MET sont présentés dans le tableau ci-dessous. Ces échantillons ont été implantés en xénon entre $1,3 \cdot 10^{11}$ et $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻².

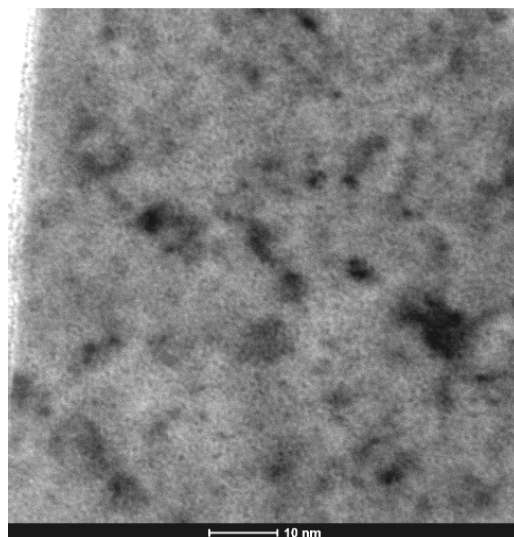
Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	Nom	Type	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)	Atmosphère de recuit
Xe 800 keV	$1,3 \cdot 10^{11}$	h11	Polycristal	1300°C	437	vide PIAGARA
	$1,3 \cdot 10^{11}$	h10	Monocristal	1300°C	575	vide PIAGARA
	$6 \cdot 10^{12}$	c1	Polycristal	1300°C	575	vide PIAGARA
	$6 \cdot 10^{12}$	c2	Monocristal	1300°C	480	vide PIAGARA
	$4 \cdot 10^{13}$	d1	Polycristal	1300°C	585	vide PIAGARA
	$6 \cdot 10^{13}$	d2	Monocristal	1300°C	445	vide PIAGARA
	$5 \cdot 10^{14}$	e1	Monocristal	1300°C	510	vide PIAGARA

Tableau 53 – Caractéristiques des lames minces prélevées par FIB dans les échantillons implantés en xénon à 800 keV entre 10^{11} et $5 \cdot 10^{14}$ et recuits à 1300°C sous vide

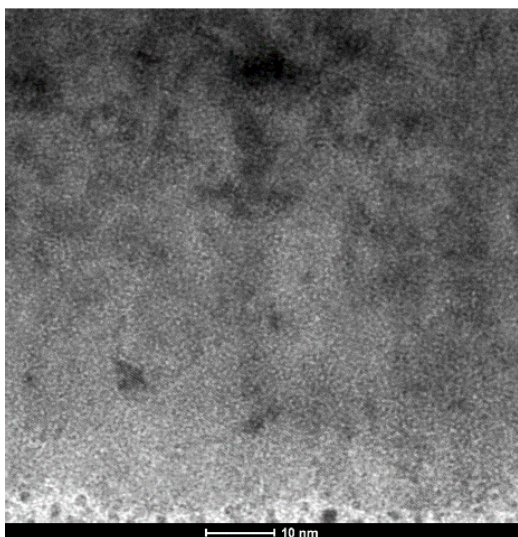
Les images MET en champ clair, en conditions de sous-focalisation et de sur-focalisation, sont présentées sur la Figure 126.



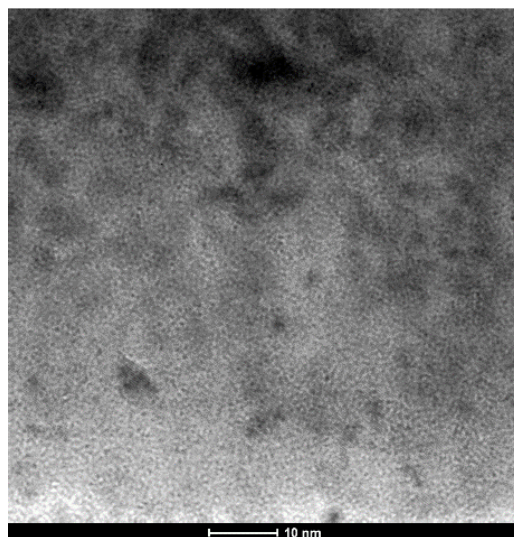
$1,3 \cdot 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 437min sous vide (h11-Poly)
(a)



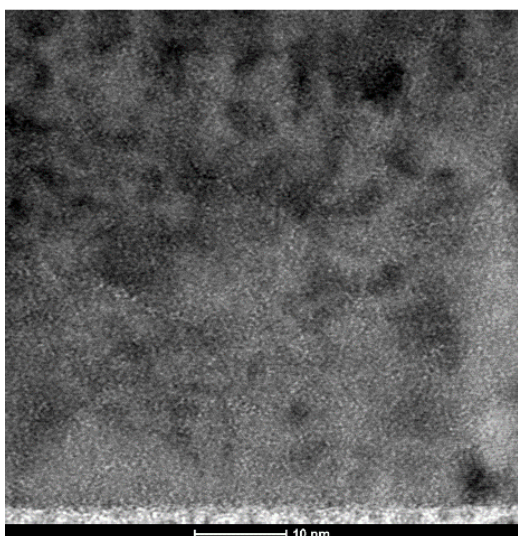
$1,3 \cdot 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 437min sous vide (h11-Poly)
(b)



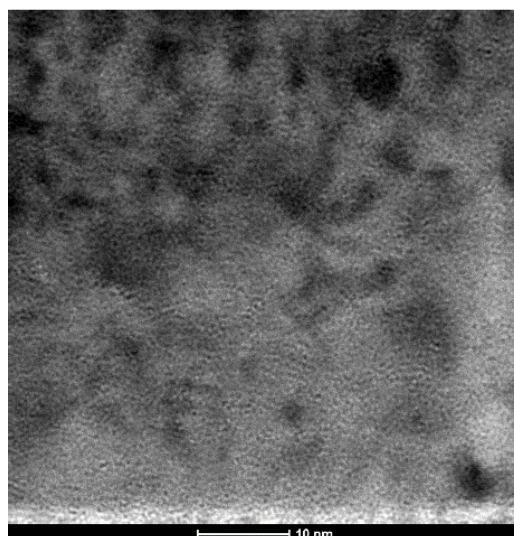
$1,3 \cdot 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 575min sous vide
(h10-Mono)
(a)



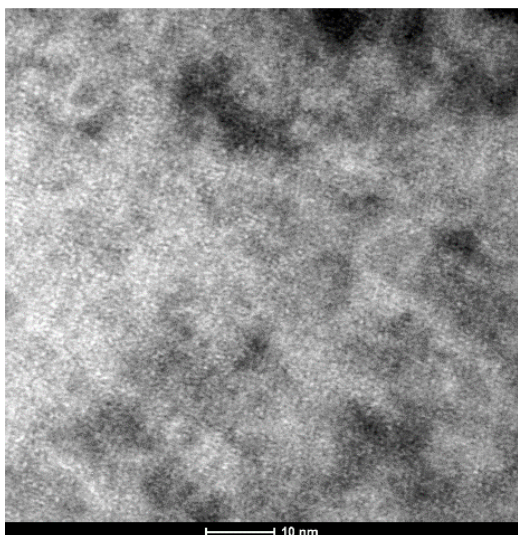
$1,3 \cdot 10^{11} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 575min sous vide
(h10-Mono)
(b)



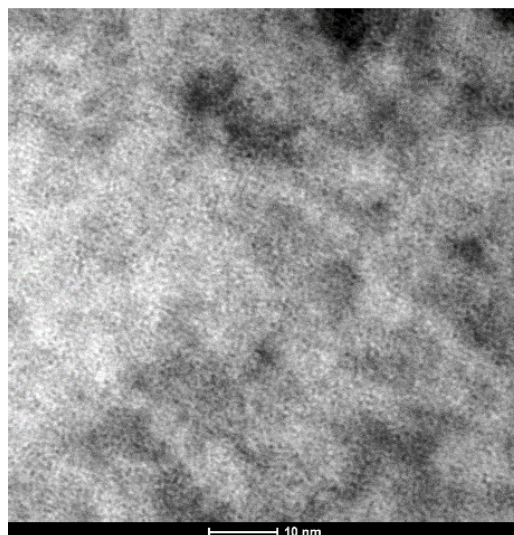
$6 \cdot 10^{12} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 575min sous vide (c1-Poly)
(a)



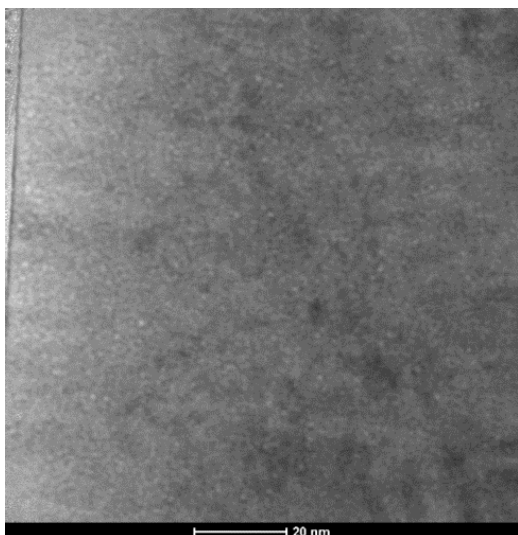
$6 \cdot 10^{12} \text{ Xe.cm}^{-2}$ recuit 1300°C 575min sous vide (c1-Poly)
(b)



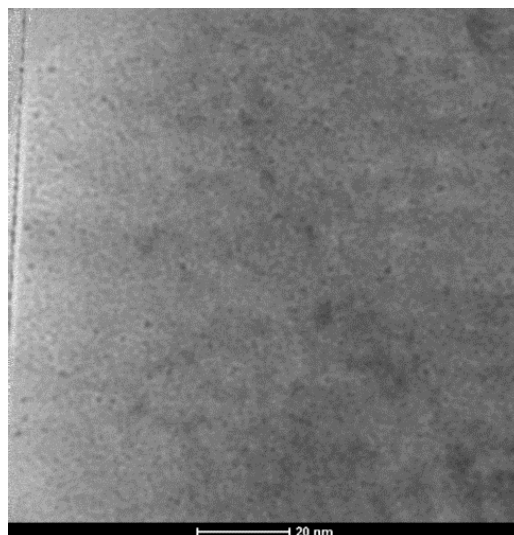
6.10^{12} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 480min sous vide (c2-Mono)
(a)



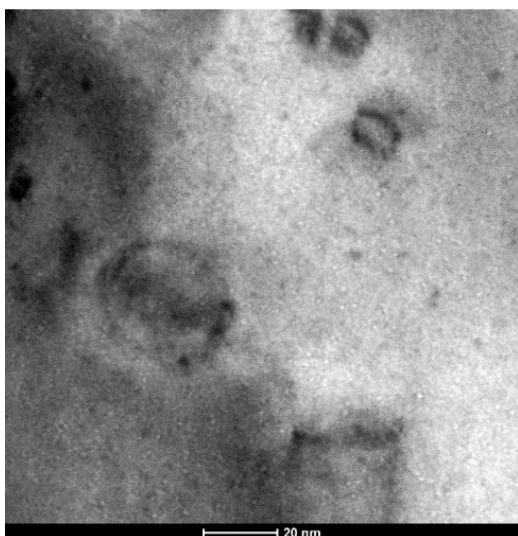
6.10^{12} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 480min sous vide (c2-Mono)
(b)



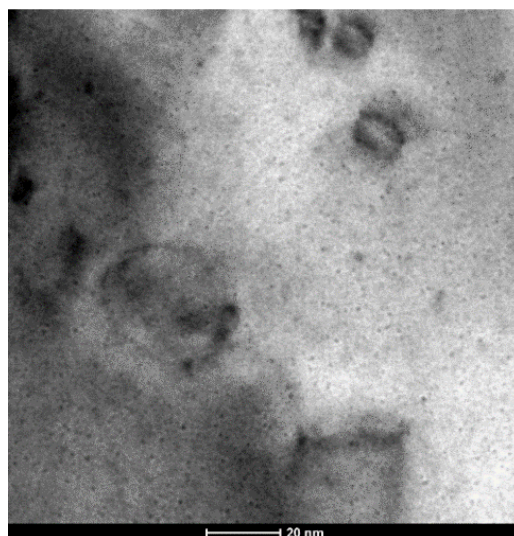
4.10^{13} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 585min sous vide (d1-Poly)
(a)



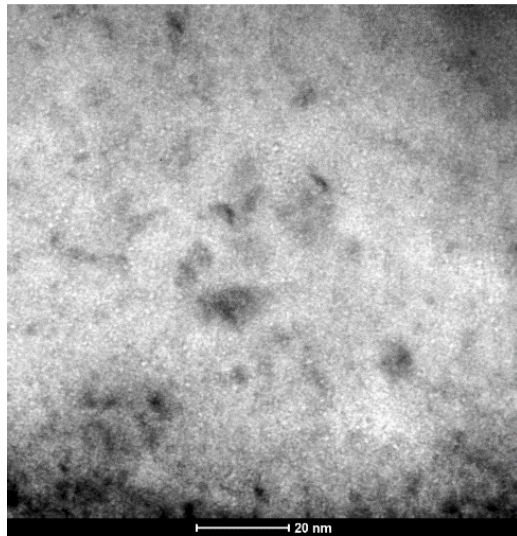
4.10^{13} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 585min sous vide (d1-Poly)
(b)



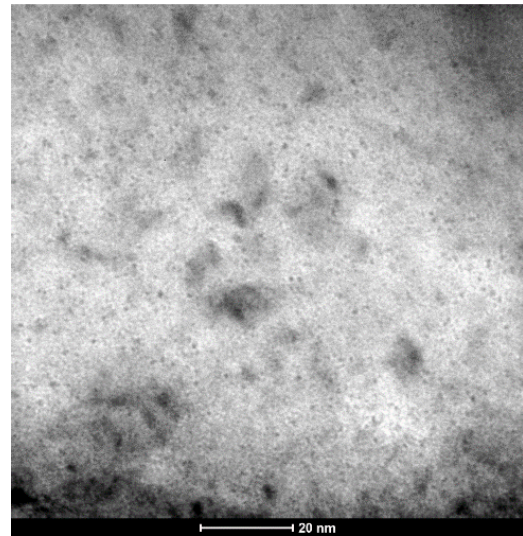
6.10^{13} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 445min sous vide (d2-Mono)
(a)



6.10^{13} Xe.cm⁻² recuit 1300°C 445min sous vide (d2-Mono)
(b)



5.10¹⁴ Xe.cm⁻² recuit 1300°C 510min sous vide (e1-Mono)
(a)



5.10¹⁴ Xe.cm⁻² recuit 1300°C 510min sous vide (e1-Mono)
(b)

Figure 133 – Images MET en champ clair des échantillons implantés en xénon à 800 keV entre 10¹¹ et 5.10¹⁴ ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 8 heures environ sous vide : (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

Les valeurs de densité et de taille sont déterminées en suivant le protocole de dépouillement détaillé dans le Chapitre II. L'épaisseur de lame est de 40 nm en moyenne. Le tableau suivant regroupe les résultats des caractéristiques des cavités observées sur ces images.

Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	Nom	Type	Temps de recuit sous vide à 1300°C (min)	Densité (m ⁻³)	Taille (nm)
Xe 800 keV	1,3.10 ¹¹	h11	Polycristal	437	< 1,5.10 ²¹	< 0,7
	1,3.10 ¹¹	h10	Monocristal	575	< 1,5.10 ²¹	< 0,7
	6.10 ¹²	c1	Polycristal	575	< 1,5.10 ²¹	< 0,7
	6.10 ¹²	c2	Monocristal	480	< 1,5.10 ²¹	< 0,7
	4.10 ¹³	d1	Polycristal	585	(3,20 ± 1,25).10 ²³	0,95 ± 0,31
	6.10 ¹³	d2	Monocristal	445	(2,69 ± 1,04).10 ²³	1,02 ± 0,40
	5.10 ¹⁴	e1	Monocristal	510	(6,77 ± 2,62).10 ²³	0,87 ± 0,30

Tableau 54 – Caractéristiques des cavités observées dans les échantillons implantés en xénon à 800 keV entre 10¹¹ et 5.10¹⁴ et recuits à 1300°C sous vide

Dans le cas des échantillons faiblement implantés (< 6.10¹² ions.cm⁻²), nous ne mettons pas en évidence de cavités nanométriques après le recuit sous vide. Leur densité est probablement inférieure à 1,5.10²¹ m⁻³ et/ou leur taille inférieure à 0,7 nm. En revanche, la taille et la densité des cavités sont suffisamment importantes dans les échantillons plus fortement implantés (à partir de 4.10¹³ ions.cm⁻²) pour faciliter leur observation au MET. La figure suivante regroupe les distributions en taille des cavités observées dans ces échantillons.

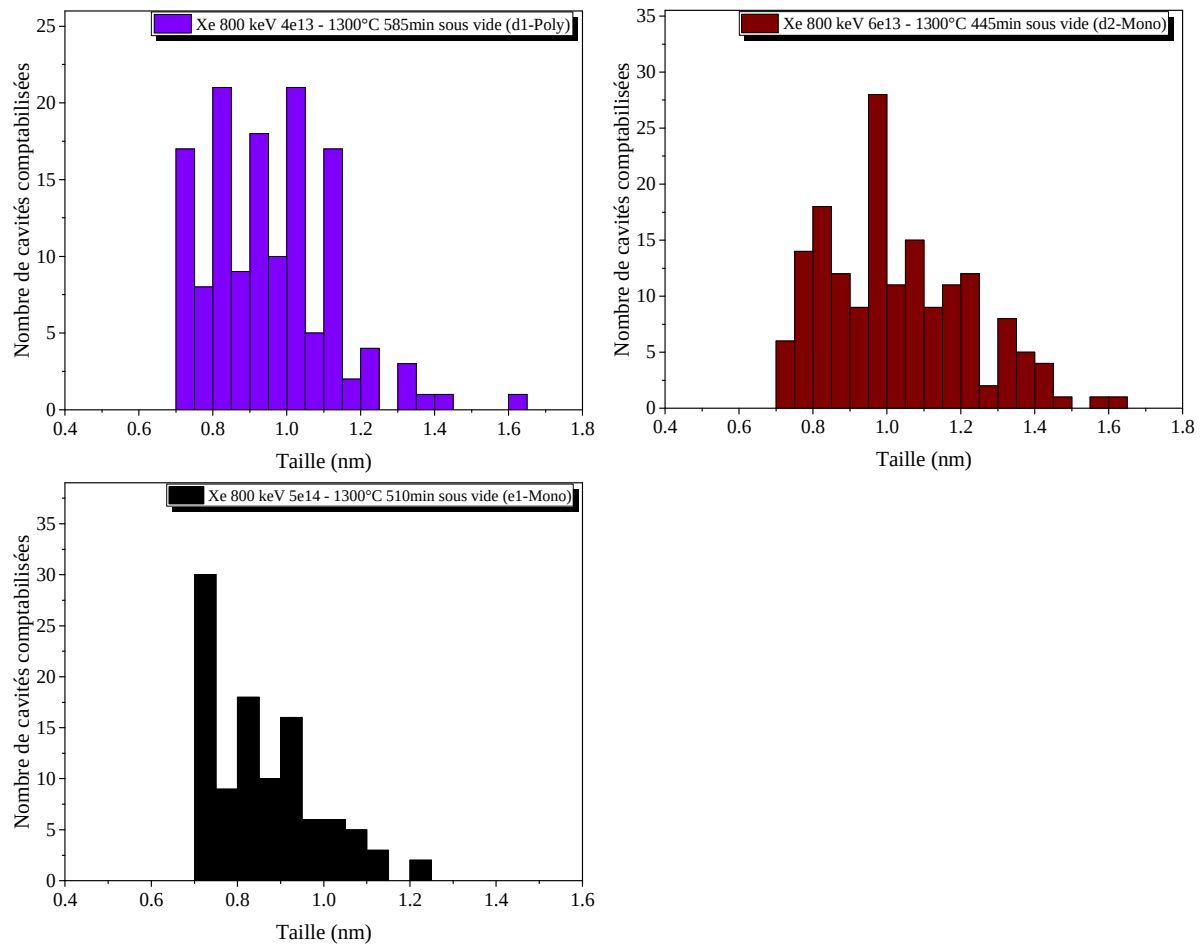


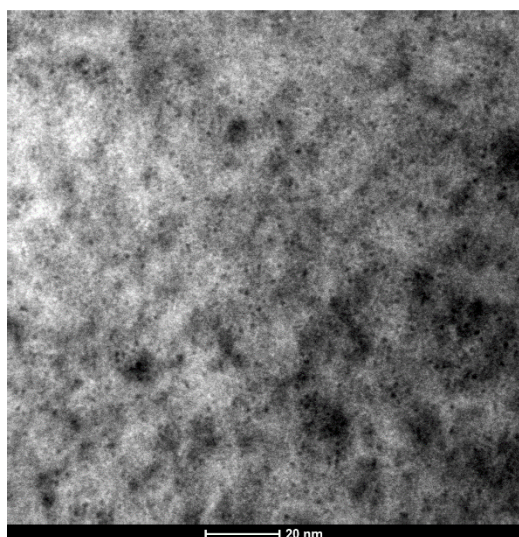
Figure 134 – Distribution en taille des cavités observées au MET dans les échantillons implantés en xénon à 800 keV à partir de $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² et recuits à 1300°C sous vide

Après un recuit à 1300°C, la densité de cavités induite par l'implantation entre 4 et $6 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² est comprise entre 2,7 et $3,2 \cdot 10^{23}$ m⁻³ et la taille entre 0,95 et 1,02 nm. La présence de joints de grains n'a pas d'influence sur les caractéristiques des cavités.

L'échantillon implanté en gaz à une fluence de $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² présente des cavités de caractéristiques en taille et en densité semblables à celles des échantillons implantés entre 4 et $6 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻². L'augmentation de la concentration de gaz et en défauts lacunaires ne semble pas avoir d'effet significatif sur les caractéristiques des cavités.

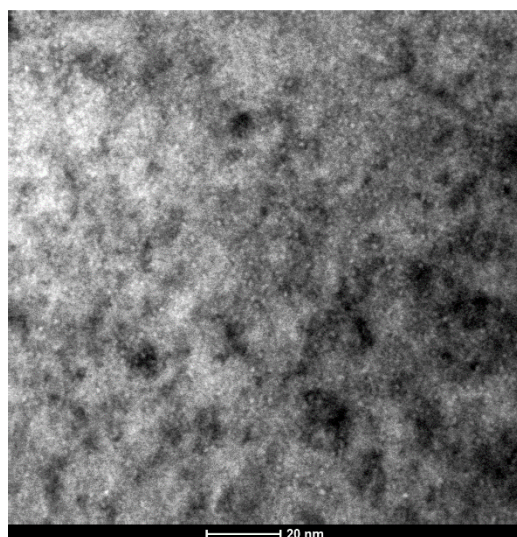
2. Echantillons pré-irradiés aux ions Au de 4 MeV puis implantés en xénon à 800 keV à faible fluence

Des observations MET ont été réalisées sur l'échantillon polycristallin, irradié aux ions Au 4 MeV à $5 \cdot 10^{14}$ ions.cm⁻² puis implanté en xénon à 800 keV à 10^{11} ions.cm⁻². Ces résultats font l'objet d'une note technique rédigée par Carlot et Sabathier [161] dans laquelle les auteures présentent une densité et une taille de cavités. Les images MET de cet échantillon sont présentées sur la Figure 135 et les résultats sont regroupés dans le Tableau 55. L'épaisseur de la lame FIB est de 70 nm.



5.10¹⁴ Au.cm⁻² + 10¹¹ Xe.cm⁻² recuit 1300°C 280min sous vide (h3-Poly)

(a)



5.10¹⁴ Au.cm⁻² + 10¹¹ Xe.cm⁻² recuit 1300°C 280min sous vide (h3-Poly)

(b)

Figure 135 – Images MET en champ clair des échantillons irradiés successivement aux ions Au de 4 MeV à 5.10¹⁴ ions.cm⁻² puis en xénon à 800 keV à 10¹¹ ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 8 heures environ sous vide : (a) en condition de sous-focalisation et (b) en condition de sur-focalisation

Ion	Fluence Au 4MeV (ions.cm ⁻²)	Nom	Type	Temps de recuit sous vide à 1300°C (min)	Densité (m ⁻³)	Taille (nm)
Au 4 MeV + Xe 800 keV 10 ¹¹ ions.cm ⁻²	5.10 ¹⁴	h3	Polycristal	280	(1,30 ± 0,84).10 ²³	1,35 ± 0,40

Tableau 55 – Caractéristiques des cavités observées dans l'échantillon irradié aux ions Au de 4 MeV à 5.10¹⁴ ions.cm⁻² puis implanté en xénon à 800 keV à 10¹¹ ions.cm⁻² et recuit à 1300°C pendant 280 min sous vide

Dans cet échantillon, les cavités sont clairement observées et leur densité est de 1,3.10²³ m⁻³, ce qui semble légèrement inférieur à celle obtenue dans les échantillons implantés en gaz à la même fluence (6,77.10²³ m⁻³). La taille de 1,35 nm en moyenne est similaire à celle des échantillons implantés en gaz.

Il est possible que cette différence de densité soit due à l'épaisseur des lames FIB utilisées. Sur les lames des échantillons irradiés aux ions Au puis implantés en xénon, l'épaisseur est de 70 nm en moyenne alors qu'elle est de 40 nm en moyenne sur les échantillons implantés xénon. Le contraste des défauts nanométriques est moins marqué dans une lames plus épaisse ce qui peut entraîner une sous-estimation du nombre de cavités.

Annexe 7

Effet de l'atmosphère de recuit sur la microstructure

La caractérisation de l'évolution thermique de la microstructure a été réalisée suite à des recuits effectués sous Ar-5%H₂. Cela, dans le but de faciliter les expériences et la comparaison avec la littérature. Cependant, les expériences de désorption réalisées sur le dispositif PIAGARA sont effectuées sous vide. Dans le but de mettre en relation les résultats (cinétiques de relâchement et évolution de la microstructure), il est nécessaire d'investiguer, l'effet de l'atmosphère de recuit sur l'évolution de la microstructure. Ceci a été réalisé en comparant des caractérisations par spectroscopie d'annihilation des positons d'échantillons recuits sous vide sur PIAGARA et sous Ar-5%H₂.

1. Description des échantillons

Pour cette étude, des mesures par SAP ont premièrement été effectuées sur des échantillons implantés à une fluence de l'ordre de 5.10^{13} ions.cm⁻² puis recuits à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂ ou sous vide. Au-delà de 1 heure de recuit, nous avons évalué que pour cette fluence, les caractéristiques des défauts sondés par les positons ainsi que celles des cavités caractérisées par MET n'évoluent pas suite à des recuits sous Ar-5%H₂. Afin de vérifier que cette affirmation est également vraie pour des recuits sous vide, nous avons effectué des mesures par SAP d'échantillons recuits à 1300°C pendant une durée supérieure à 1 heure.

L'ensemble des échantillons utilisés pour cette étude sont présentés dans le Tableau 56 ci-dessous.

Nom	Type	Ion	Fluence (ions.cm ⁻²)	Température (°C)	Temps de recuit	Atmosphère	Analyse
4AR-1	Polycristal	Xe 800 keV	5,6.10 ¹³ *	1300	1h	sous vide statique	SAP
4AR-2	Polycristal		5,6.10 ¹³ *	1300	4h	PIAGARA - CENBG	SAP
12AR	Polycristal	Xe 800 keV	5.10 ¹³	1300	1h	sous Ar-5%H ₂	SAP + MET
14	Polycristal	Xe 800 keV	5.10 ¹³	1300	2h + 5h+ 8h	sous Ar-5%H ₂	SAP + MET

Tableau 56 – Conditions de recuit des échantillons utilisés pour l'étude de l'influence de l'atmosphère de recuit

*Fluence réelle d'implantation déterminée à partir de références en aluminium

Il faut noter que les échantillons « 4AR-1 » et « 4AR-4 » sont issus d'un même disque, implanté en xénon à 800 keV à la fluence de $5,6.10^{13}$ ions.cm⁻². Bien que recuits dans le dispositif PIAGARA, les cinétiques de relâchement de gaz n'ont pas été mesurées sur ces échantillons.

Il faut aussi considérer que, contrairement à l'échantillon « 4AR », la fluence réelle de l'échantillon « 12AR » n'a pas été vérifiée. La fluence de 5.10^{13} ions.cm⁻² annoncée ici est donc la fluence « souhaitée ». Enfin, nous rappelons que le recuit de l'échantillon « 12AR » a été effectué dans le laboratoire UO2 au CEA Cadarache et que cet échantillon a été recuit par paliers. Cela signifie que l'échantillon a été recuit à 600, 800, 1000, 1100, 1200°C et à 1300°C pendant 1 heure à chaque température. Les mesures par SAP des échantillons recuits sous Ar-5%H₂ ont été discutées aux paragraphes IV.3.4 du Chapitre IV.

Nous comparerons premièrement les mesures SAP des échantillons « 4AR-1 » et « 12AR » dans le but de mettre en évidence l'effet de l'atmosphère de recuit. Puis nous discuterons de l'effet du temps de recuit à 1300°C sous vide, sur la plateforme PIAGARA par la comparaison des mesures SAP sur les échantillons « 4AR-1 » et « 4AR-4 ». Enfin, nous nous intéresserons aux cavités après recuit à 1300°C sous différentes atmosphères.

2. Evolution de la microstructure par SAP après le recuit à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂ ou sous vide

Les mesures positons effectuées sur les deux échantillons d'UO₂ implantés en xénon 800 keV à 5.10^{13} ions.cm⁻² environ et recuits à 1300°C pendant 1 heure sous Ar-5%H₂ ou sous vide sont présentées sur la Figure 136. Cette figure présente également les ajustements VEPFIT (en lignes continues) effectués sur chaque mesure. Comme pour l'échantillon recuit sous Ar-5%H₂, l'ajustement des courbes S(E) et W(E) expérimentales des échantillons recuits sous vide est réalisé à partir d'un modèle à trois couches. Les caractéristiques d'annihilation de la troisième couche correspondent à une couche non endommagée présentant les caractéristiques de la référence UO₂ vierge. Les données issues de cet ajustement sont présentées en Annexe 1.

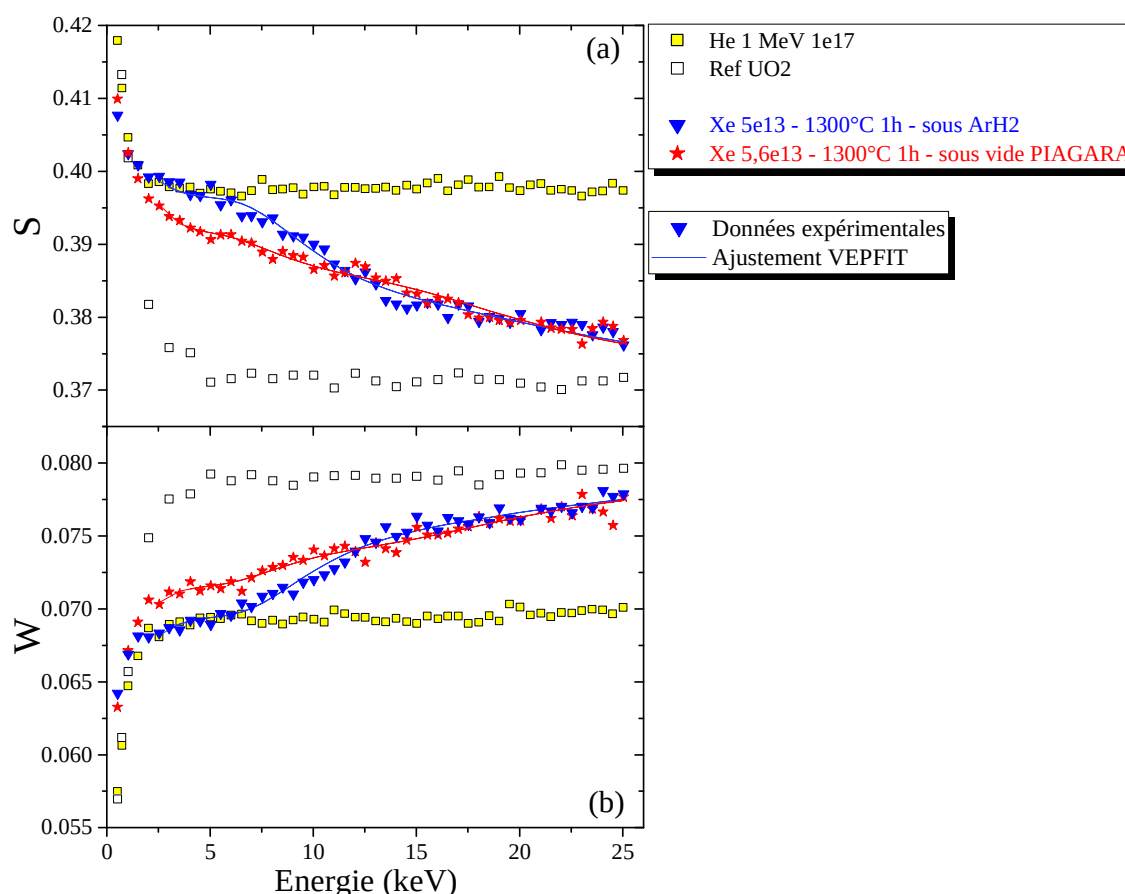


Figure 136 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions.cm⁻² environ et recuits à 1300°C pendant 1 heure sous différentes atmosphères et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons et (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Nous pouvons alors observer que, pour les mêmes conditions de recuit, soit 1300°C pendant 1 heure, les caractéristiques d'annihilation S et W varient légèrement selon l'atmosphère de recuit. Les résultats

des ajustements sont présentés sous la forme des graphiques S en fonction de la profondeur (Figure 137 (a)) et S en fonction de W (Figure 137 (b)).

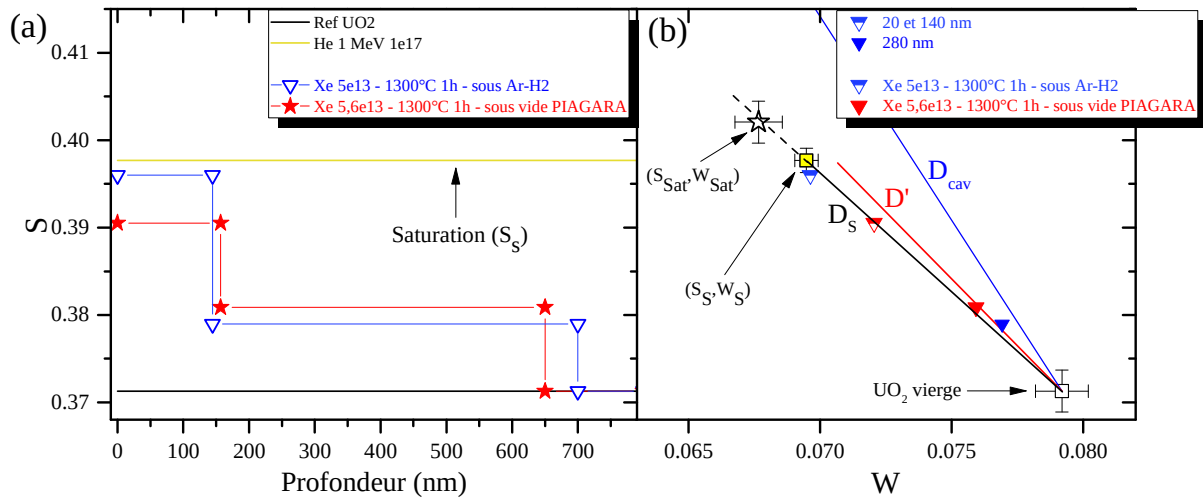


Figure 137 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la profondeur et (b) en fonction de W déterminée par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d'UO₂ implantés en xénon à 800 keV à 5.10^{13} ions.cm⁻² et recuits à 1300°C pendant 1 heures sous différentes atmosphères

Nous pouvons alors constater, sur la Figure 137 (a), que la distribution des défauts en profondeur évolue peu en fonction de l'atmosphère de recuit. La première couche est définie entre 140 et 160 nm et la seconde s'étend jusqu'à 650 à 700 nm. Dans les 140 premiers nanomètres, la Figure 137 (b) montre que les caractéristiques d'annihilation des échantillons recuits sous vide ou sous Ar-5%H₂ sont très proches de la droite D_s . Néanmoins, celles de l'échantillon recuit sous vide sont plus proches du point associé aux caractéristiques de la référence UO₂ vierge. La densité de défauts n'est donc pas complètement identique en fonction de l'atmosphère de recuit. Autour de 280 nm, les caractéristiques d'annihilation S(W) sont proches et se placent globalement sur la droite D' . Il faut considérer que l'échantillon recuit sous Ar-5%H₂ a subi de précédents recuits à 600, 800, 1000, 1100, 1200°C pendant 1 heure à chaque température, avant le recuit à 1300°C. Il n'est pas à exclure que cet historique de recuits ait une contribution sur la microstructure observée à 1300°C.

3. Evolution de la microstructure par SAP avec le temps de recuit sous vide à 1300°C

Les mesures des échantillons « 4AR-1 » et « 4AR-4 » recuits à 1300°C sous vide pendant respectivement 1 heure et 4 heures sont présentées sur la Figure 138. Les ajustements VEPFIT de chaque mesure y sont également représentés. Comme pour l'échantillon recuit pendant 1 heure, l'ajustement est réalisé à partir d'un modèle à trois couches, la troisième correspondant à une couche non endommagée présentant les caractéristiques de la référence UO₂ vierge. Les données issues de l'ajustement de la mesure de l'échantillon recuit pendant 4 heures sont présentées en Annexe 1.

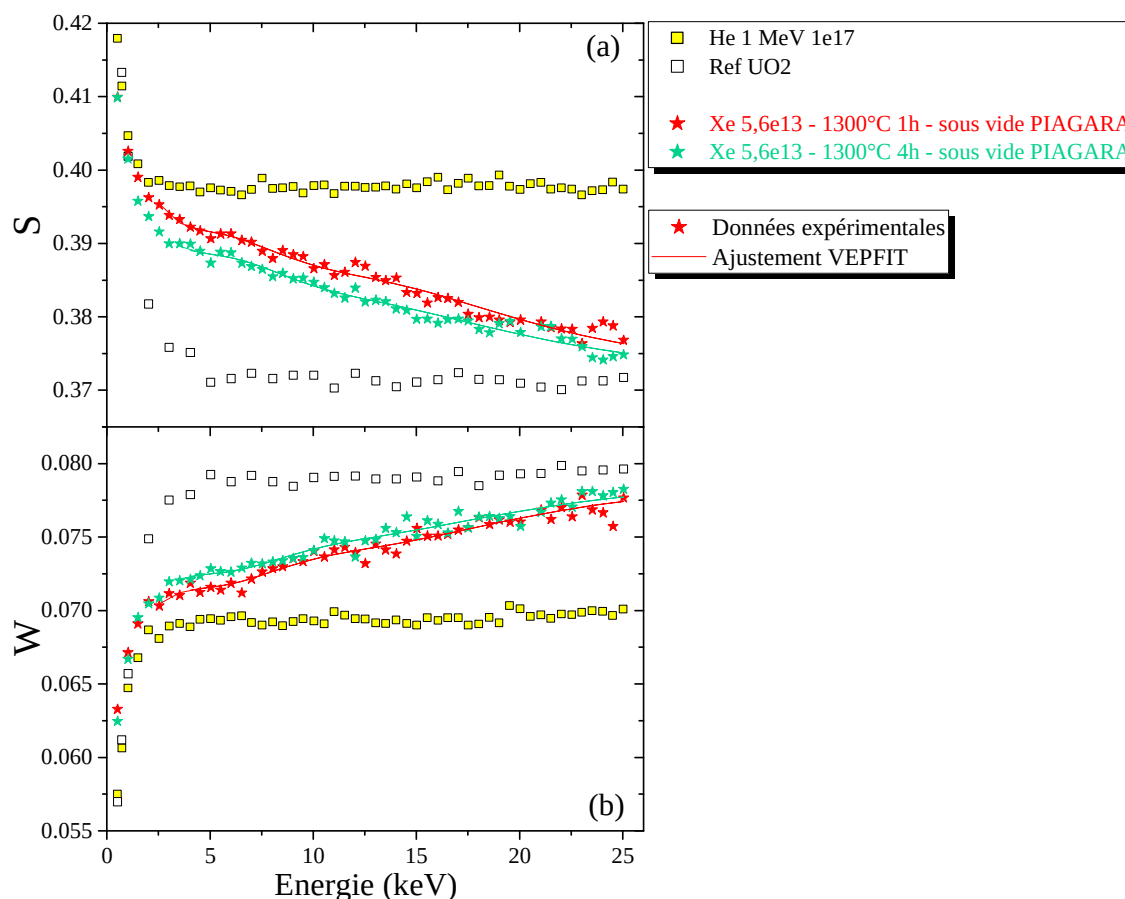


Figure 138 – Caractéristiques d'annihilation expérimentales (symboles) mesurées dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à $5,6 \cdot 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ et recuits à 1300°C pendant 1 et 4 heures sous vide sur la plateforme PIAGARA et ajustements VEPFIT (lignes) : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons et (b) W en fonction de l'énergie incidente des positons

Nous pouvons alors remarquer que le temps de recuit semble avoir une légère influence sur les caractéristiques d'annihilation des positons. En effet, par rapport aux paramètres mesurés dans l'échantillon recuit pendant 1 heure, les paramètres S et W mesurés après le recuit pendant 4 heures sont respectivement plus faibles et plus élevés pour toute la gamme d'énergie des positons.

De façon analogue au paragraphe précédent, les résultats des ajustements VEPFIT sont présentés sous la forme des graphiques S en fonction de la profondeur (Figure 139 (a)) et S en fonction de W (Figure 139 (b)).

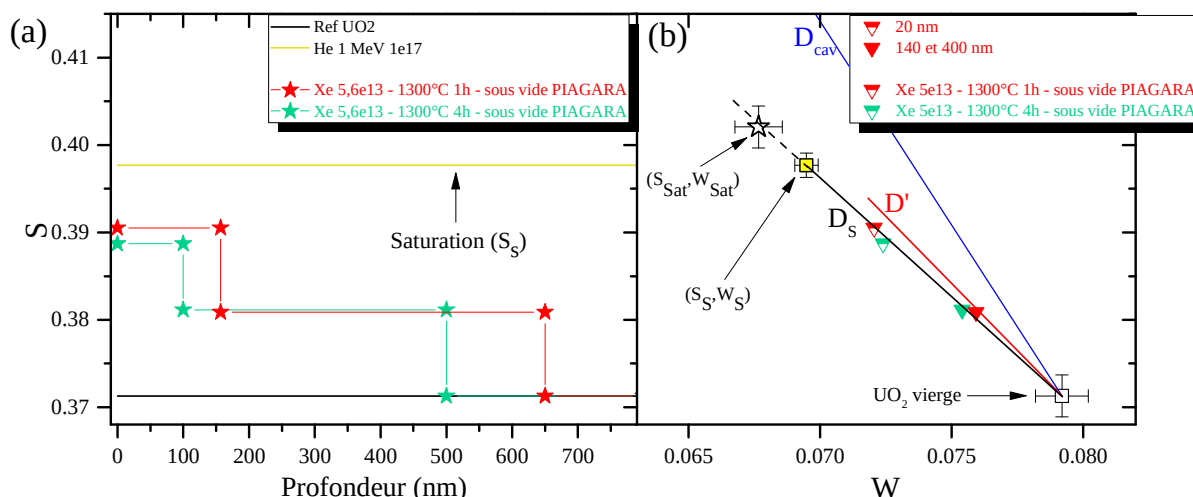


Figure 139 – Caractéristique d'annihilation S (a) en fonction de la profondeur et (b) en fonction de W déterminée par l'ajustement VEPFIT dans les échantillons d' UO_2 implantés en xénon à 800 keV à $5,6 \cdot 10^{13}$ ions. cm^{-2} et recuits à 1300°C pendant 1 et 4 heures sous vide

D'après la Figure 139 (a), la distribution des défauts semble légèrement évoluer entre 1 et 4 heures de recuit. La première couche déterminée par l'ajustement VEPFIT passe de 157 nm à 100 nm et la seconde couche passe de 650 à 500 nm. Néanmoins, ces écarts ne sont probablement pas significatifs. Sur la Figure 139 (b), nous observons que les points $S(W)$ entre les deux conditions de recuit, sont très proches, que ce soit dans une zone en proche surface ou plus en profondeur. Cela suggère que les caractéristiques des défauts n'ont pas ou très peu évoluées entre 1 et 4 heures de recuit sous vide à 1300°C.

Des résultats similaires ont été obtenus dans le cadre des expériences de recuit sous Ar-5% H_2 présentés en Annexe 5. En effet, nous n'avons pas mis en évidence d'évolution de la microstructure au-delà de 1 heure de recuit à 1300°C.

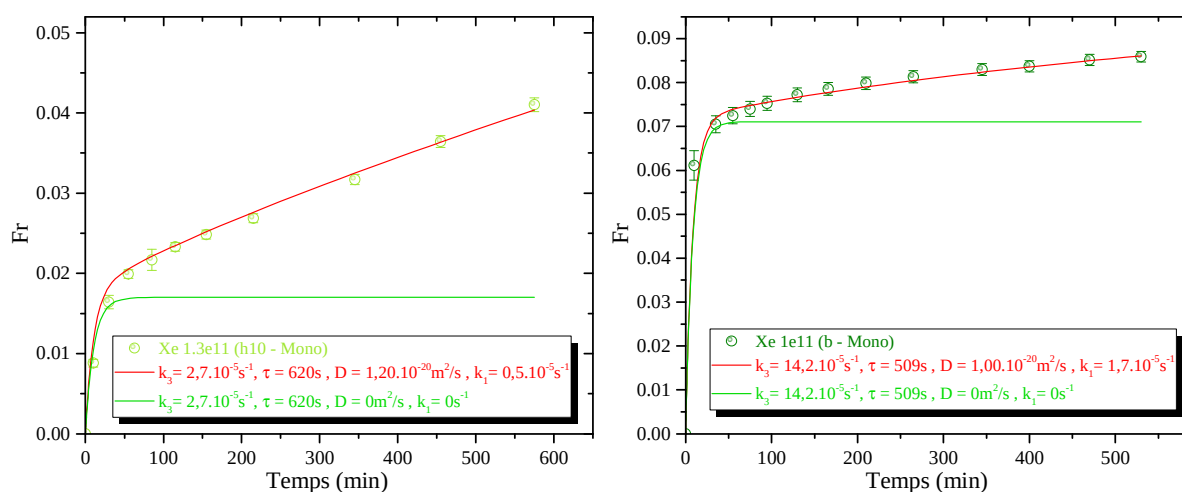
Ces observations nous permettent de conclure que l'atmosphère de recuit n'a pas d'effet notable sur l'évolution thermique des défauts lacunaires induits par l'implantation. Nous pouvons alors considérer que les principaux mécanismes d'évolution des défauts en recuit sous Ar-5% H_2 , proposés dans les Chapitre III et IV sont valables dans les conditions de recuit sous vide sur la plateforme PIAGARA.

Annexe 8

Simulations des isothermes de relâchement présentées dans le Chapitre V

1. Simulations des isothermes obtenues à 1300°C sur les échantillons implantés en gaz à différentes fluences

Les isothermes expérimentales obtenues à 1300°C des échantillons monocristallins ou polycristallins implantés en xénon à 800 keV ou en krypton à 500 keV à différentes fluences entre 10^{11} et 5.10^{14} ions.cm⁻² ont été présentées sur les Figure 102 et Figure 103 du Chapitre V. Les paramètres de la simulation ont été présentés dans les Tableau 26 pour le xénon et Tableau 27 pour le krypton. La Figure 140 ci-dessous présente les simulations des isothermes obtenues à 1300°C sur les échantillons monocristallins implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences. La Figure 141 présente les simulations des isothermes obtenues à 1300°C des échantillons polycristallins implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences, et la Figure 142 présente les simulations des isothermes obtenues à 1300°C sur les échantillons implantés en krypton à 500 keV.



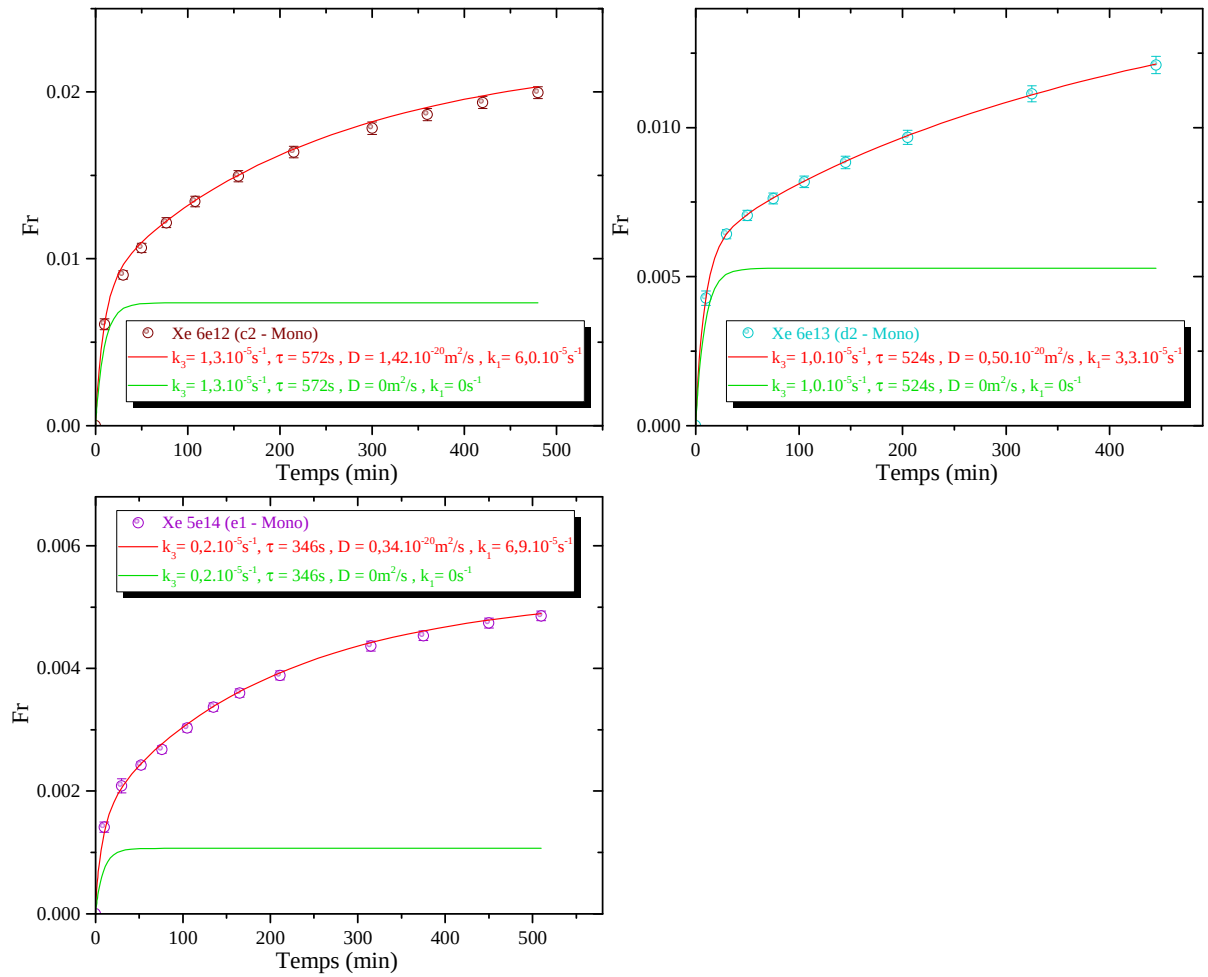
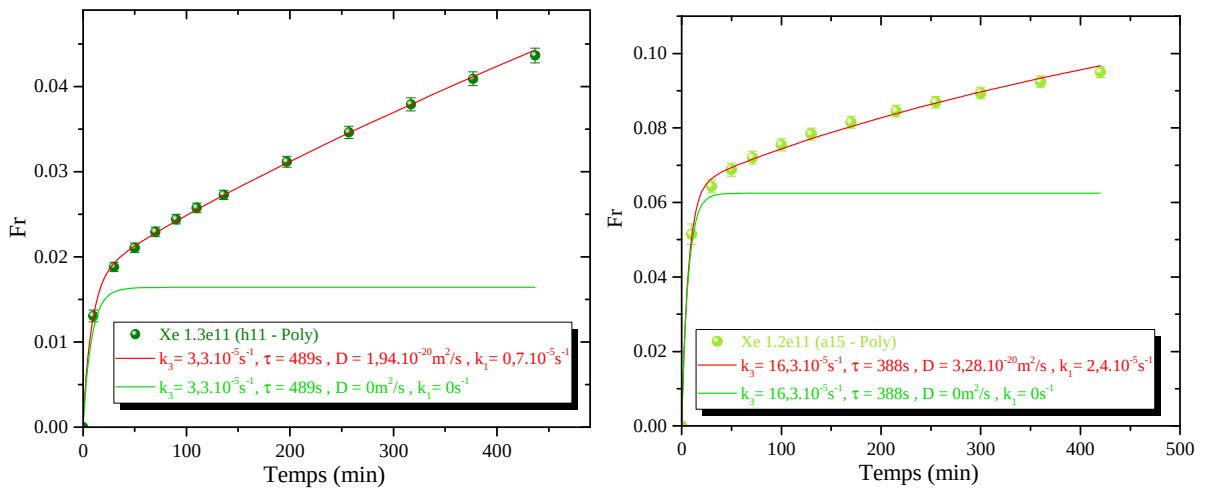


Figure 140 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons monocristallins implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 26 du Chapitre V



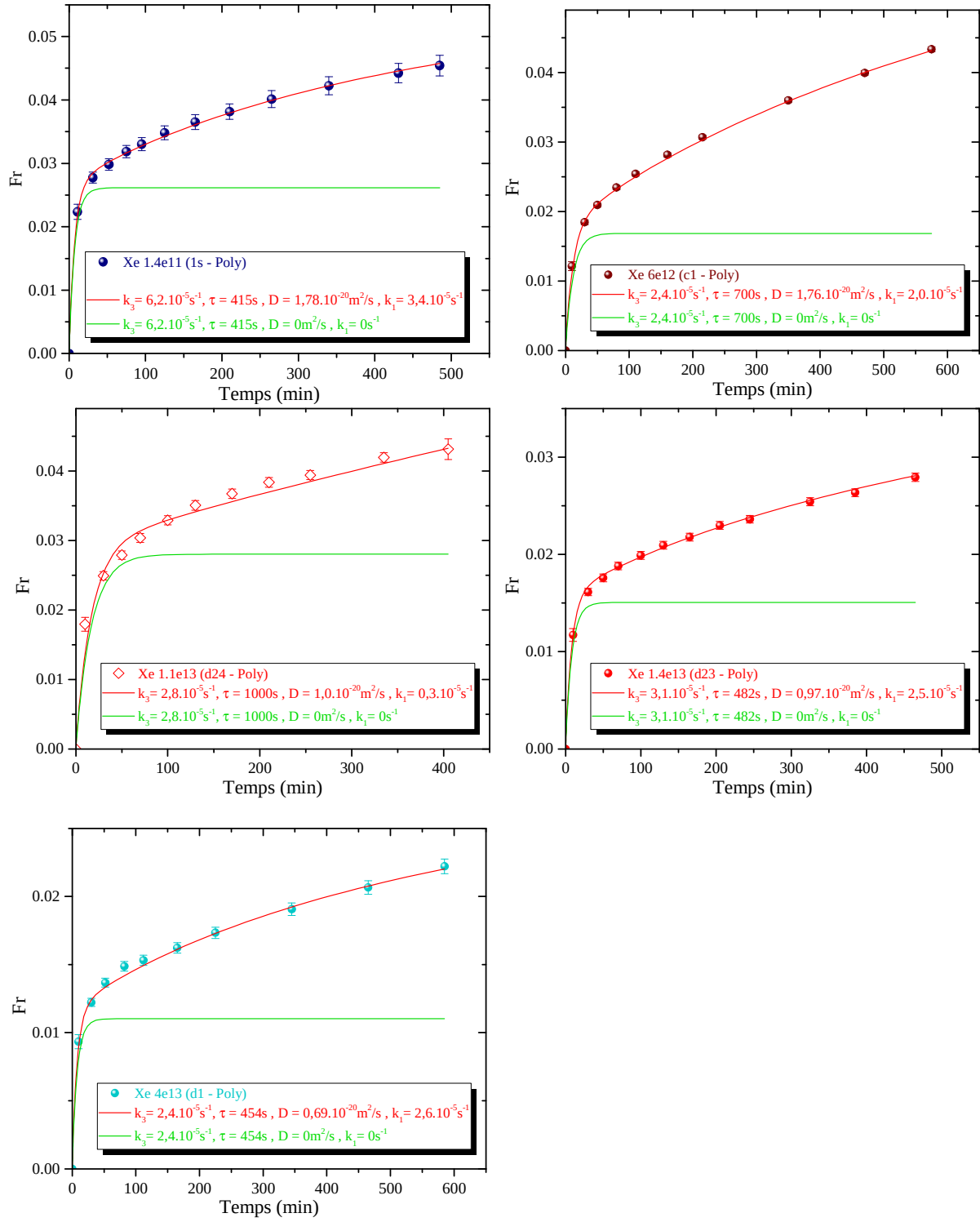


Figure 141 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons polycristallins implantés en xénon à 800 keV à différentes fluences. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 26 du Chapitre V

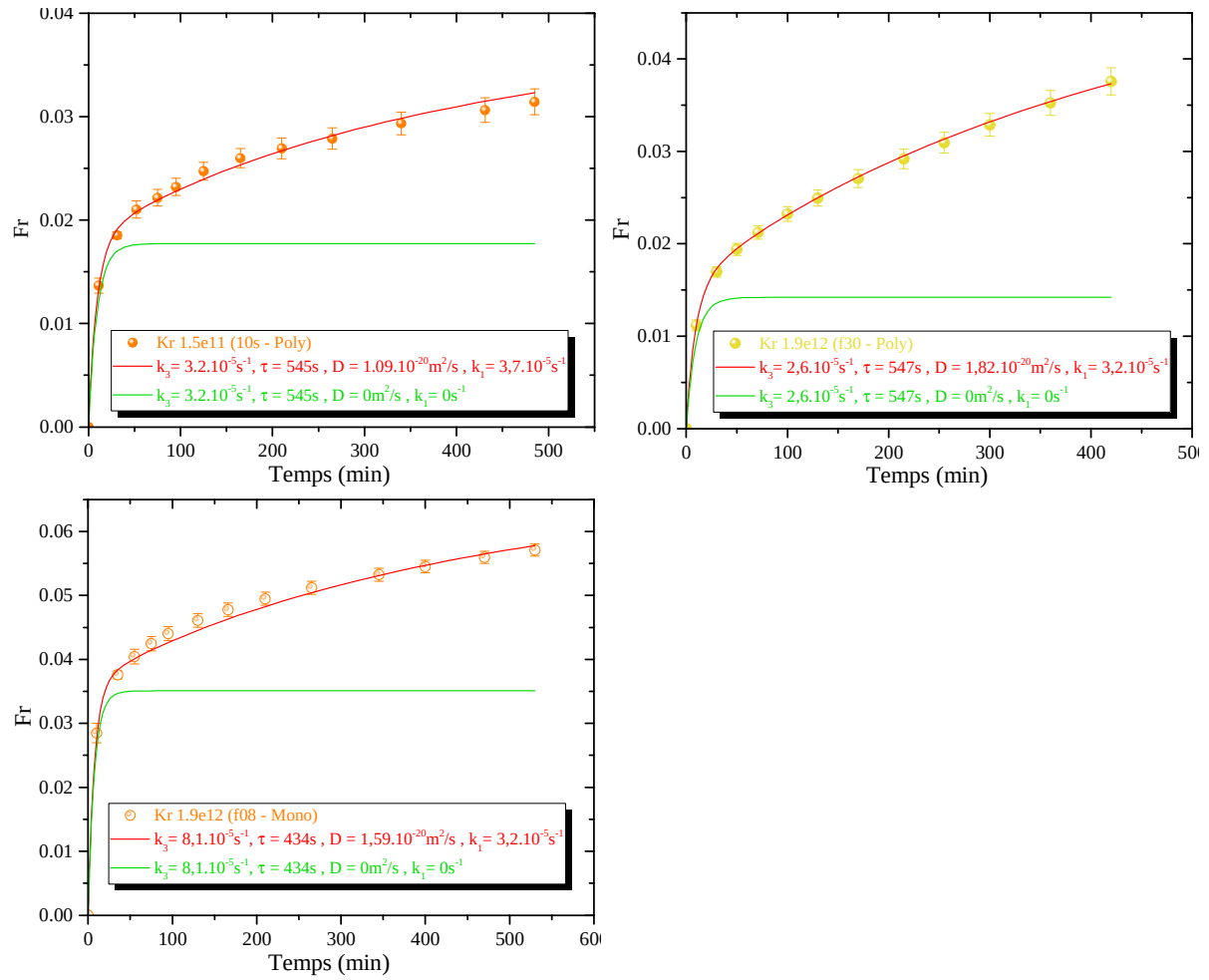


Figure 142 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons implantés en krypton à 500 keV à différentes fluences. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 27 du Chapitre V

2. Simulations des isothermes obtenues à 1300°C en tenant compte du piégeage du gaz à l'implantation

Cette partie présente les simulations effectuées avec le modèle qui tient compte du piégeage du gaz à l'implantation. Ces simulations sont effectuées sur les isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons implantés en xénon à fortes fluences, supérieures à $1,4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻². Les isothermes expérimentales ont été présentées sur la Figure 103 (a) du Chapitre V et les paramètres de simulation dans le Tableau 29 de ce même Chapitre.

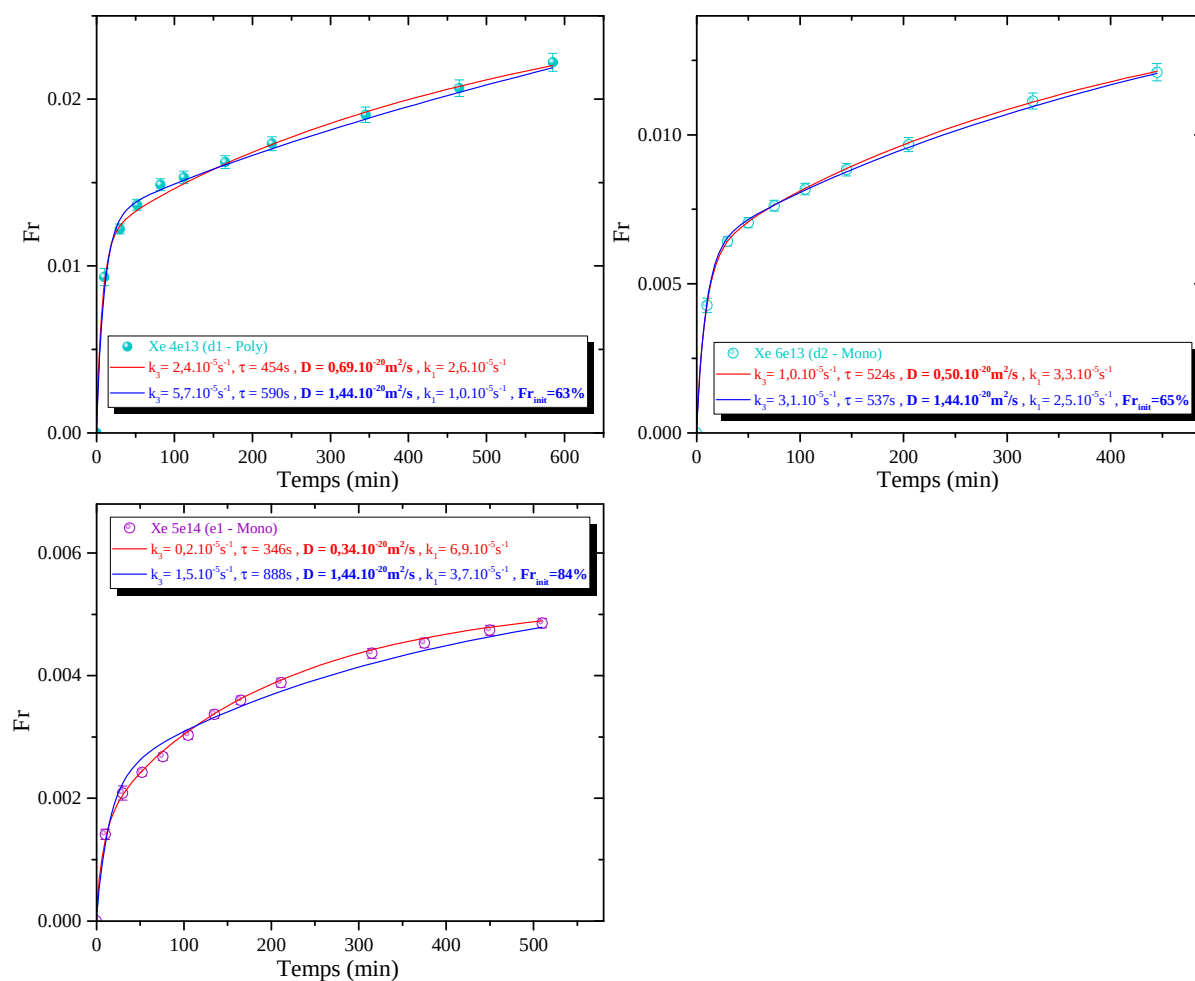


Figure 143 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons implantés en xénon à 800 keV à fortes fluences, en tenant compte du piégeage initial. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 29 du Chapitre V

3. Simulation des isothermes obtenues à 1300°C sur les échantillons pré-irradiés aux ions Au à 4 MeV

Cette partie présente les simulations des deux isothermes de relâchement obtenues à 1300°C sur les échantillons pré-irradiés aux ions Au à 4 MeV à 5.10^{13} et 5.10^{14} ions.cm⁻² puis implantés en xénon à 800 keV à 10^{11} ions.cm⁻². Dans le Chapitre V, ces isothermes expérimentales ont été présentées sur la Figure 113 et les paramètres de la simulation dans le Tableau 31.

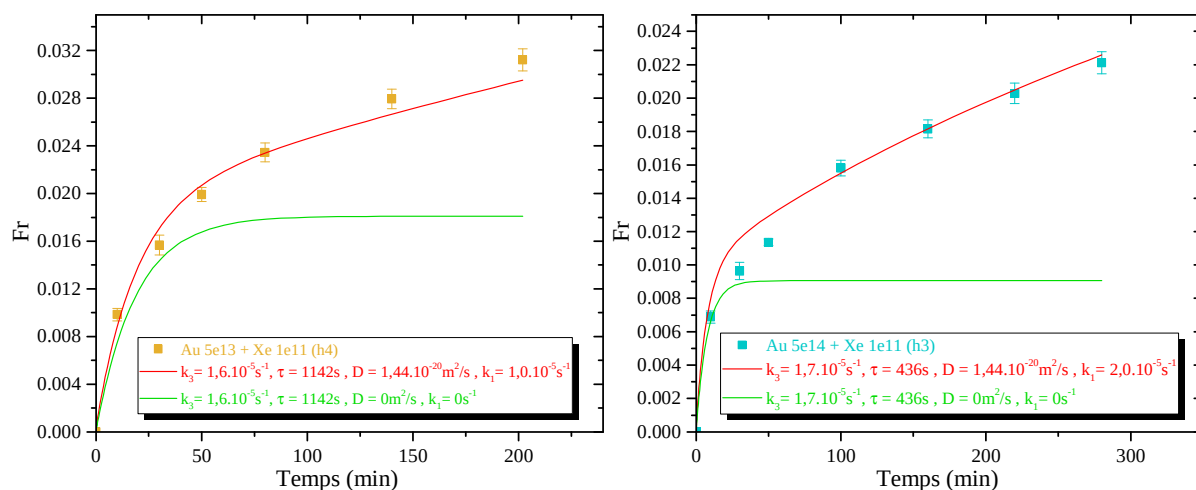


Figure 144 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues à 1300°C des échantillons pré-irradiés aux ions Au à 4 MeV à différentes fluences puis implantés en xénon à 800 keV à 10^{11} ions.cm⁻². Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 31 du Chapitre V

4. Simulation des isothermes de relâchement de gaz obtenues par paliers de température croissantes

Cette partie présente les simulations effectuées à chaque température comprise entre 600 et 1400°C des deux échantillons implantés respectivement en xénon à 800 keV à $1,4.10^{11}$ ions.cm⁻² et en krypton à 500 keV à $2,2.10^{12}$ ions.cm⁻². Les isothermes successives ont été présentées sur la Figure 115 du Chapitre V et les paramètres des simulations effectuées à chaque température ont été présentés dans le Tableau 34 de ce même chapitre. Dans cette annexe, les simulations des isothermes obtenues à chaque température entre 600 et 1400°C sur les échantillons implantés en xénon et en krypton sont présentées respectivement sur les Figure 145 et Figure 146.

Annexe 8 – Simulations des isothermes de relâchement

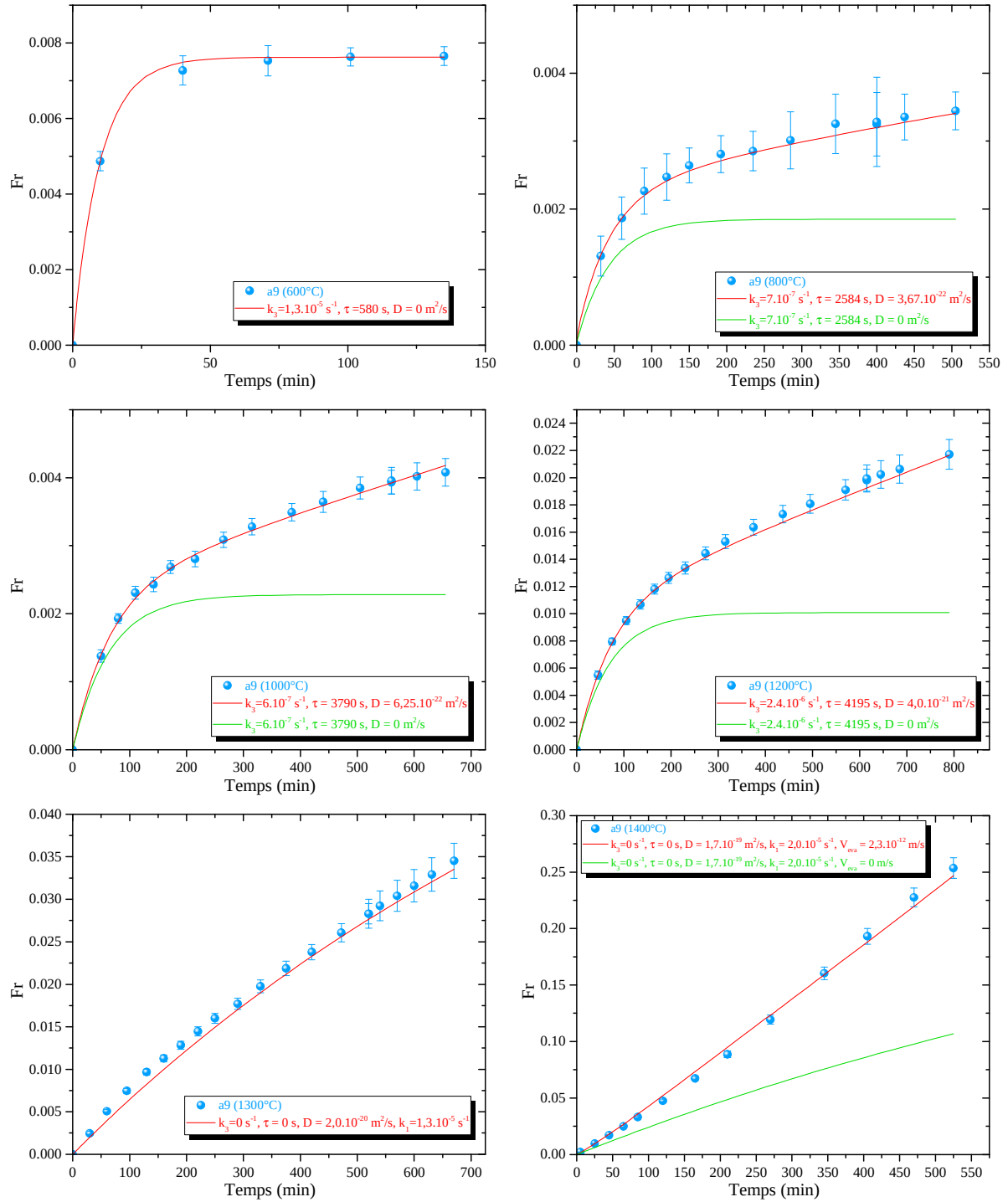


Figure 145 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 600 et 1400°C sur l'échantillon « a9 » implanté en xénon à 800 keV à $1,4 \cdot 10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}$. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 34 du Chapitre V

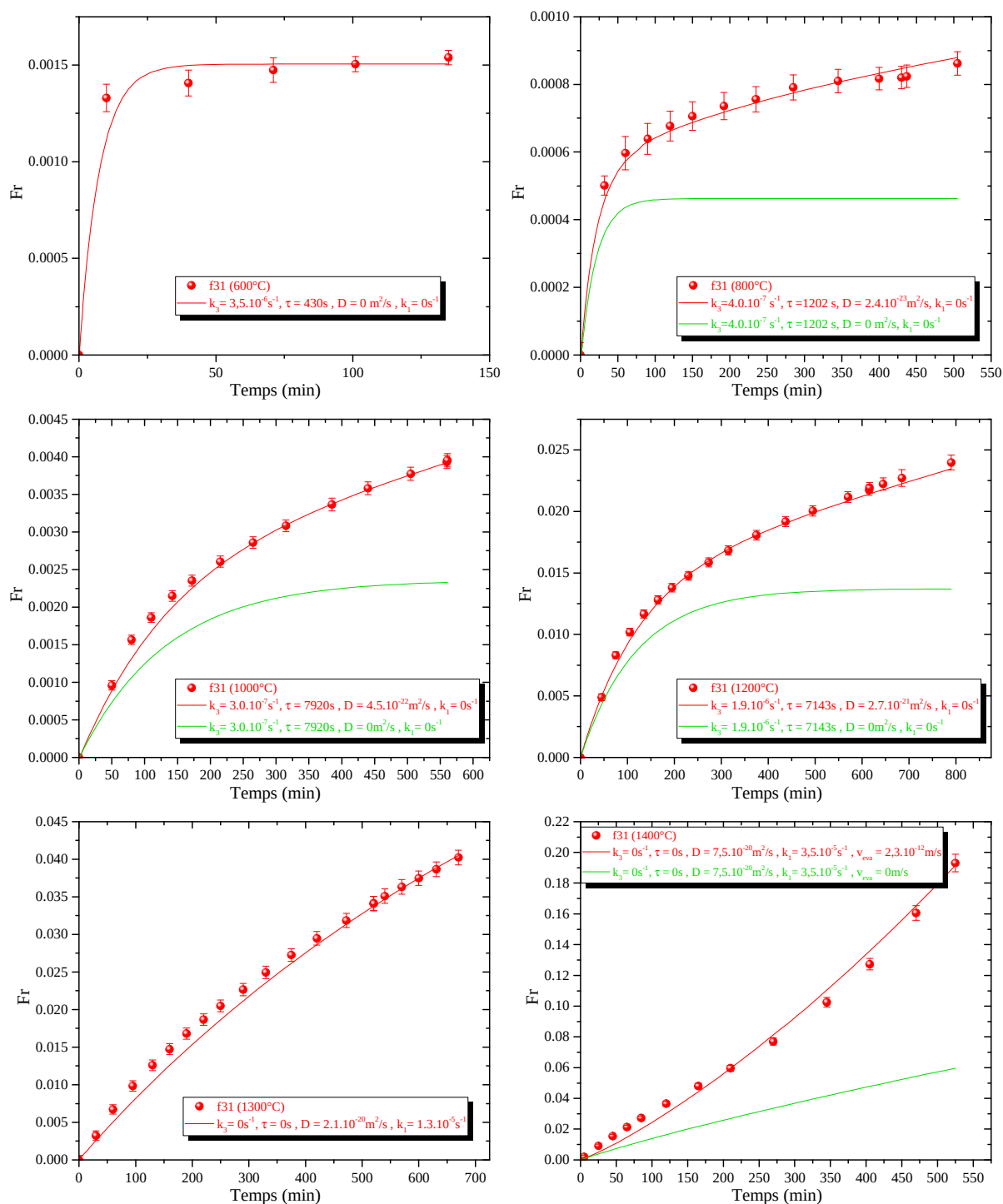


Figure 146 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 600 et 1400°C sur l'échantillon « f31 » implanté en krypton à 500 keV à $2,2 \cdot 10^{12} \text{ ions.cm}^{-2}$. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 34 du Chapitre V

5. Simulation des isothermes de relâchement de gaz obtenues par paliers de température décroissantes

Cette partie présente les simulations effectuées sur les isothermes obtenues à des températures variant de 1350 à 1150°C des quatre échantillons implantés xénon à 800 keV ou en krypton à 500 keV à faible fluence. Dans le Chapitre V, les isothermes successives ont été présentées sur les Figure 117, Figure 118 et Figure 119 selon les échantillons et leurs conditions de recuit. Les paramètres des

simulations de chaque isotherme ont été présentés dans le Tableau 36 de ce même chapitre. Les simulations de ces isothermes sont présentées par échantillon sur les figures suivantes.

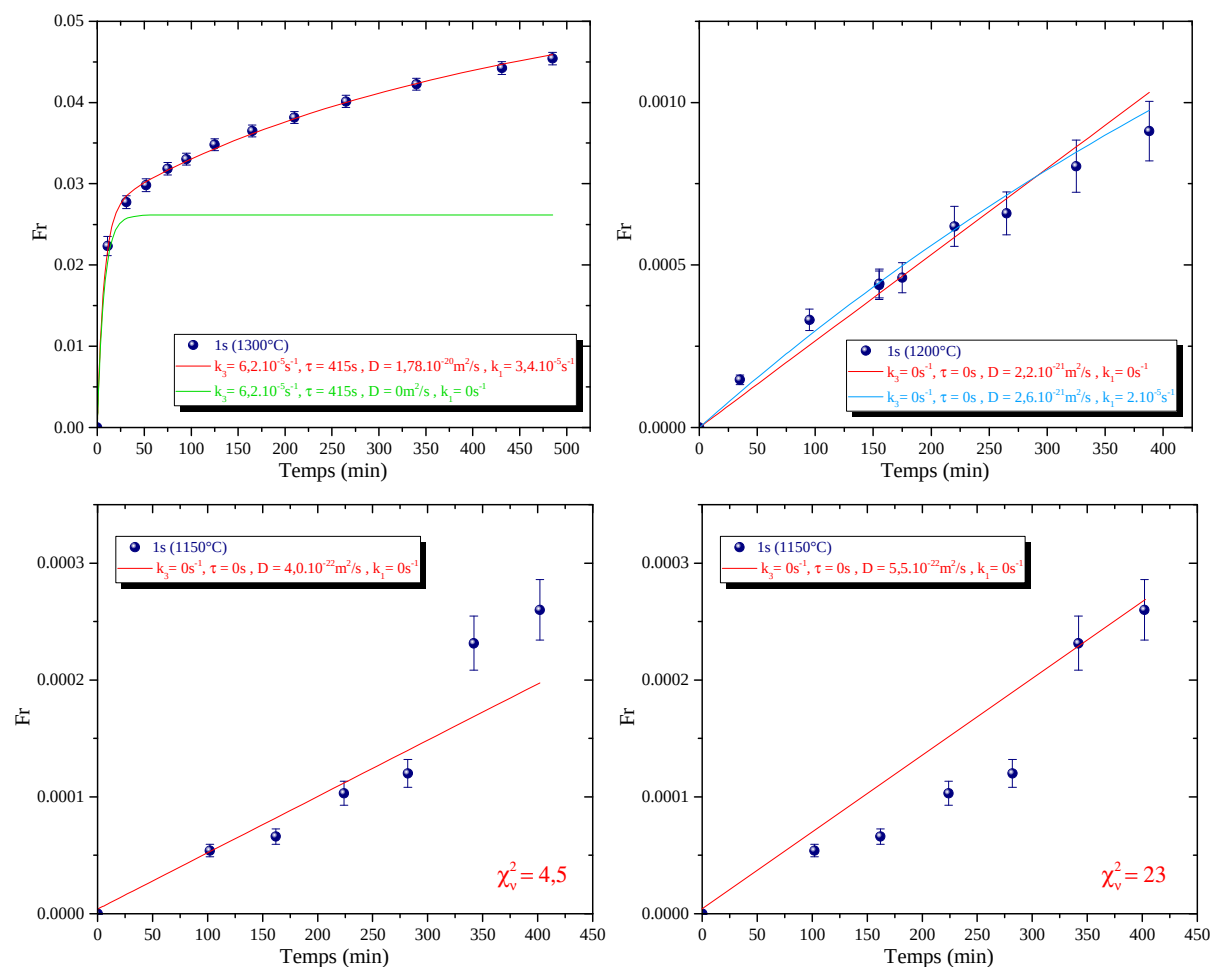


Figure 147 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 1300 et 1150°C de l'échantillon « 1s » implanté en xénon à 800 keV à $1,4 \cdot 10^{11}$ ions.cm⁻². Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 36 du Chapitre V

Il faut noter que pour l'isotherme obtenue à 1150°C, deux simulations sont possibles. La première donne un coefficient de diffusion de $4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et la seconde, $5,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La valeur du χ_v^2 étant plus faible dans le cas de la première simulation, nous pouvons considérer que le coefficient de diffusion est de $4 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ mais l'erreur sur cette mesure est de $\pm 1,5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Annexe 8 – Simulations des isothermes de relâchement

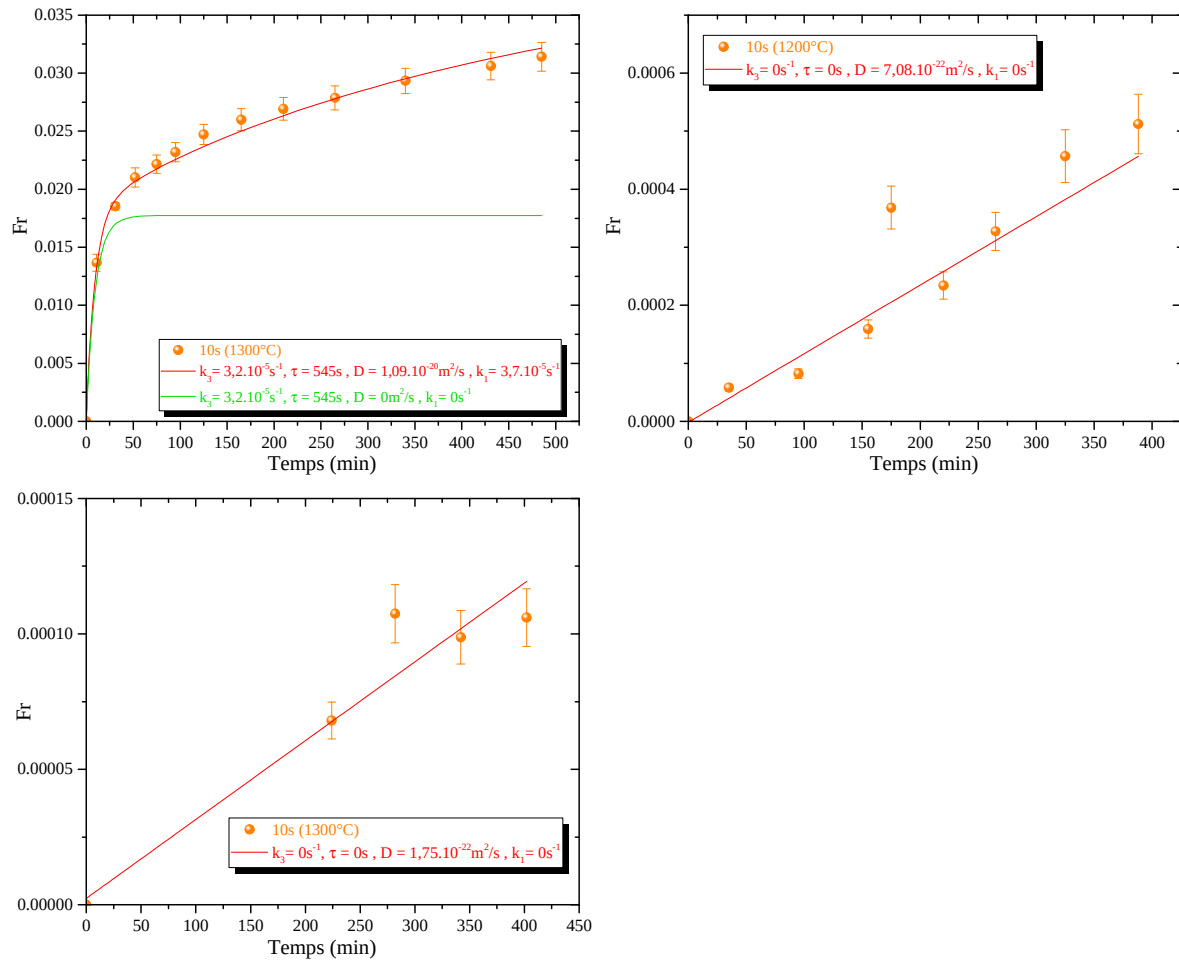


Figure 148 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 1300 et 1150°C de l'échantillon « 10s » implanté en krypton à 500 keV à $1,5 \cdot 10^{11}$ ions.cm⁻². Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 36 du Chapitre V

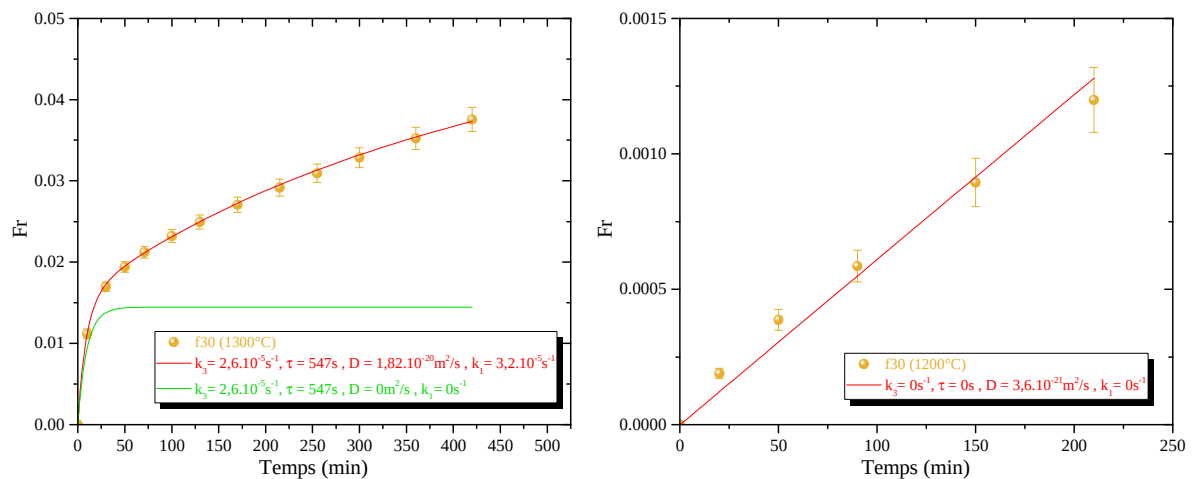


Figure 149 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 1300 et 1200°C de l'échantillon « f30 » implanté en krypton à 500 keV à $1,9 \cdot 10^{12}$ ions.cm⁻². Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 36 du Chapitre V

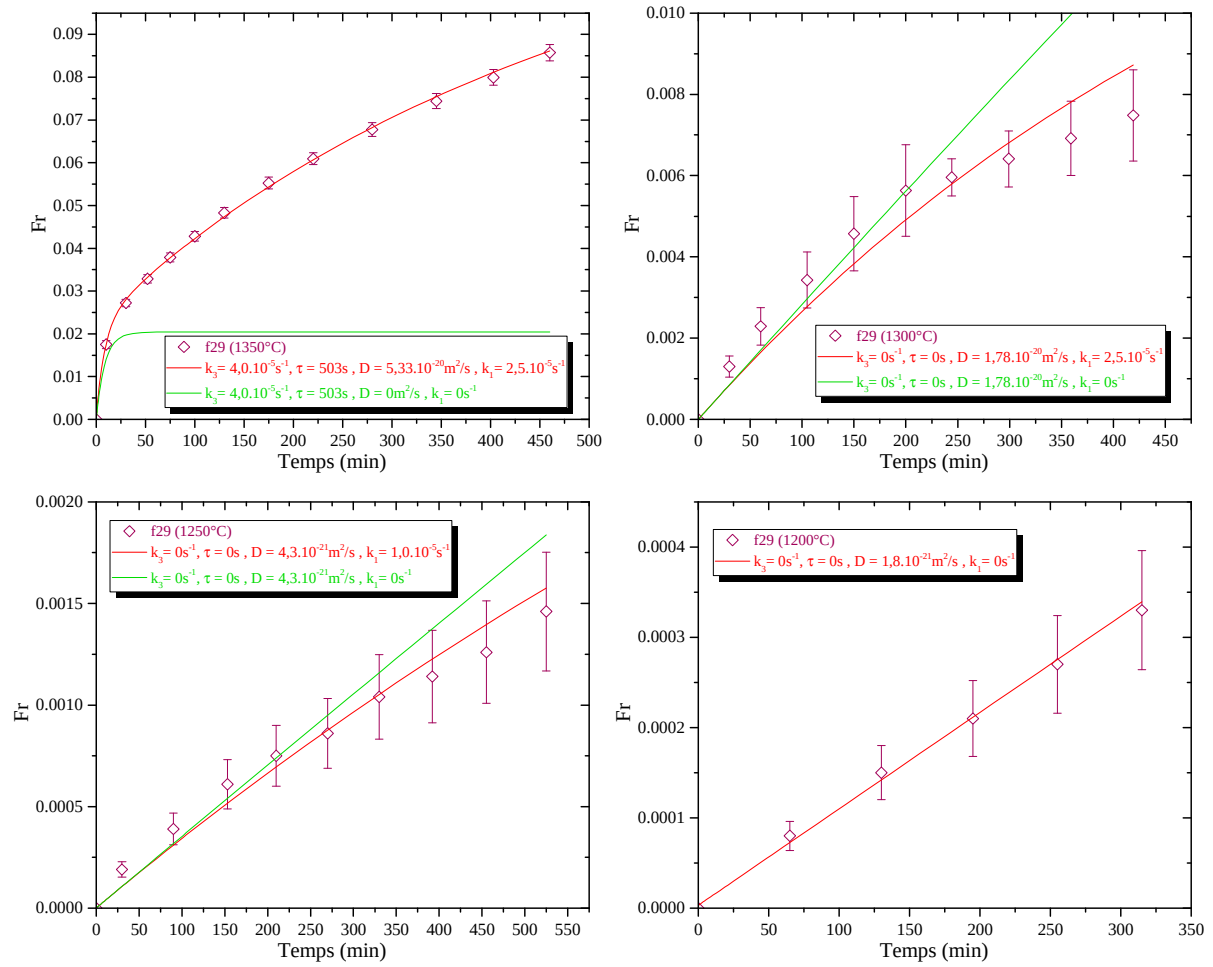


Figure 150 – Simulations des isothermes de relâchement obtenues entre 1350 et 1200°C de l'échantillon « f29 » implanté en krypton à 500 keV à $2,2 \cdot 10^{12} \text{ ions.cm}^{-2}$. Les paramètres de ces simulations ont été présentés dans le Tableau 36 du Chapitre V

Marie GERARDIN

Etude du comportement thermique des gaz de fission dans l' UO_2 en présence de défauts d'irradiation

Résumé :

Lors de l'irradiation en réacteur, des gaz de fission tels que le xénon et le krypton sont produits. Ces gaz diffusent dans le combustible, mais peuvent également précipiter sous forme de bulles. En outre, les réactions de fission conduisent à la formation de défauts ponctuels (lacunes ou interstitiels) et sous forme d'amas (dislocations ou cavités). L'obtention de données expérimentales sur la migration des gaz de fission en présence de défauts est nécessaire afin d'améliorer la compréhension et la modélisation du comportement du combustible sous irradiation. La démarche mise en place dans ce travail a pour objectif d'étudier la diffusion thermique des gaz et de comprendre leur interaction avec les défauts d'irradiation. Elle repose sur la réalisation d'études à effets séparés couplant des irradiations/implantations aux ions à des techniques de caractérisation fines. La Spectroscopie d'Annihilation des Positons (SAP) complétée par la Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet de caractériser les défauts (ponctuels et/ou sous forme d'amas) générés par l'irradiation et de suivre leur évolution en température. En parallèle, la modélisation des cinétiques de relâchement des gaz rares mesurées par désorption thermique couplée à la spectrométrie de masse, permet d'obtenir les coefficients de diffusion des gaz et de mettre en lumière les phénomènes de piégeage opérants. La synthèse de ces résultats expérimentaux nous amène à identifier les mécanismes de migration des gaz et à décrire leurs interactions avec les défauts d'irradiation.

Mots clés : Dioxyde d'uranium, Défauts d'irradiation, Gaz de fission, Diffusion Thermique, Piégeage, Spectroscopie d'Annihilation des positons, Désorption thermique, Microscopie Electronique en Transmission.

Thermal behavior of fission gases in UO_2 considering radiation-induced defects

Abstract :

During in-reactor irradiation, fission gases such as xenon or krypton are produced. In the fuel, those gases diffuse and precipitate to form bubbles. In addition, fission reactions induce small defects (vacancies and interstitials) and larger defects (cavities and dislocations) formation. Data acquirement on fission gases migration considering radiation-induced defects is thus necessary to better understand and improve models of in-pile fuel behavior. The experimental approach developed in this work aims to study thermal diffusion of rare gases and to understand their interaction with radiation-induced defects. To do this, separated effect studies were performed coupling ion implantations/irradiations to fine characterization techniques. Positron Annihilation Spectroscopy (PAS) coupled to Transmission Electron Microscopy (TEM) observations allows for defects characterizations (vacancies and/or cavities induced by ion implantation) and for their thermal behavior study. On the other hand, gas release measurements are performed by thermal desorption spectrometry. Simulation of gas kinetic release allows to determine diffusion coefficients and to lighten trapping mechanisms. The synthesis of those various experimental results brings us to identify gas migration mechanism and to describe their interaction with radiation-induced defects.

Key words : Uranium dioxide, radiation-induced vacancy defects, Fission gases, Positrons Annihilation Spectroscopy, Thermal desorption, TEM.



CEA Cadarache, 13108 Saint-Paul-Lez-Durance
CEMHTI, 3A Rue de la Férollerie 45071 Orléans

