

ORSAY

N° d'ordre : 9107

**UNIVERSITÉ PARIS XI  
U.F.R. Scientifique d'Orsay**

# **THÈSE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS-XI**

Spécialité : Chimie-Radiochimie

**École Doctorale Rayonnements et Environnement**

E.D. numéro 421

Par

**Florence GUPTA**

**Etude du comportement du produit de fission  
césium dans le dioxyde d'uranium par méthode  
ab initio**

Soutenue le 19 septembre 2008 devant la commission d'examen :

Eric SIMONI	Professeur Université, Paris XI	Président
François JOLLET	Ingénieur, Docteur (HDR) CEA	Rapporteur
Joseph MORILLO	Professeur Université, Toulouse	Rapporteur
Sven VAN DEN BERGHE	Docteur SCK-CEN, Mol, Belgique	Examineur
Alain PASTUREL	Directeur de Recherches, CNRS	Directeur de thèse
Guillaume BRILLANT	Ingénieur, Docteur IRSN, Cadarache	Encadrant

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire. Je tiens à remercier Monsieur Richard Gonzalez, chef du Service d'Étude et de Modélisation du corium et du Confinement ainsi que Monsieur Patrice Giordano, directeur du Laboratoire d'Études du corium et du Transfert des Radioéléments, de m'avoir accueillie respectivement dans leur service et laboratoire sur un sujet nouveau.

J'exprime ma reconnaissance Monsieur Joseph Morillo et à Monsieur François Jollet pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs, ainsi que pour leurs remarques qui m'ont permis d'améliorer ce manuscrit.

Je tiens également à remercier Monsieur Eric Simoni et Monsieur Van den Berghe de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse en qualité de président et d'examinateur, respectivement.

Je remercie vivement Monsieur Alain Pasturel d'avoir accepté de diriger ma thèse malgré l'éloignement géographique. Sa grande expérience scientifique dans le domaine des méthodes *ab initio* a permis la réalisation de ce travail. J'ai particulièrement apprécié qu'il accepte mes propositions d'orientation en dernière année vers l'étude *ab initio* des phases solides lorsqu'il s'est avéré que la partie expérimentale prévue ne pourrait pas être réalisée, et ce pour des raisons hors de notre contrôle.

Je remercie Guillaume Brillant d'avoir accepté d'être tuteur de cette thèse, et d'avoir mis en place les moyens informatiques nécessaires pour la réalisation de cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur Roland Dubourg qui a bien voulu m'enseigner une partie de ses grandes connaissances sur les phénomènes complexes concernant le combustible irradié et le comportement des produits de fission, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils avisés, ainsi que pour le temps passé à répondre à mes questions et aussi pour ses encouragements scientifiques (et sportifs!).

Je voudrais également exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Marc Barrachin (l'autre Gifois du laboratoire!), pour sa disponibilité à répondre à mes questions, pour ses conseils et sa contribution à ma formation scientifique au sein du laboratoire.

Je remercie Fabienne Ribeiro pour ses conseils scientifiques dans le domaine des calculs *ab initio* et pour avoir pris le temps d'assister à mes réunions d'avancement de thèse. Je la remercie également pour ses conseils personnels.

Je remercie Martin Kissane qui a toujours pris soin de me tenir informée des séminaires et conférences internationales dans mon domaine de recherche.

Je remercie Grégory Nicaise d'avoir pris le temps d'assister à ma soutenance de thèse bien que la date n'ait pas été idéale pour lui ! Ses articles et notes techniques ont été pour moi très enrichissantes pour situer le sujet de thèse dans le contexte expérimental.

Je remercie Sandrine, post-doctorante pendant deux ans au laboratoire pour son dynamisme hors du commun, sa gentillesse, et son soutien !

Je remercie Christian avec qui j'ai partagé mon bureau pendant trois ans.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur bonne humeur et leur sympathie, Nathalie, Frédéric, Katia, Christophe ainsi que Alain et Sophie de l'équipe CS. Je remercie Marie-Claire, Caroline et Laëtitia, les secrétaires pour leur efficacité et leur bonne humeur.

Je remercie toutes les personnes du bâtiment 702 de Cadarache qui ont contribué à rendre mon passage agréable. Je pense plus particulièrement à Sébastien qui va bientôt soutenir sa thèse.

Et enfin, je remercie mes proches et mes amis, Yoann, Pierre-Guy

# Table des matières

Quelques abréviations et notations	ix
Introduction	1
<b>I Contexte de l'étude</b>	<b>5</b>
I-1 Principales caractéristiques des REP en fonctionnement nominal et accidentel . . . . .	6
I-1.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression . . . . .	7
I-1.2 Les accidents de réacteurs . . . . .	8
1.2.1 Les différents types d'accidents . . . . .	8
1.2.2 Description d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire . . . . .	9
I-2 Comportement du combustible sous irradiation . . . . .	10
I-2.1 Évolution de la géométrie des crayons . . . . .	10
I-2.2 Les défauts d'irradiation . . . . .	12
2.2.1 Aspects cristallographiques de $\text{UO}_2$ . . . . .	12
2.2.2 Évolution des défauts au cours du temps en irradiation . . . . .	17
I-2.3 Oxydation du combustible . . . . .	19
I-2.4 Création des produits de fission . . . . .	21
2.4.1 Distribution des produits de fission . . . . .	22
2.4.2 Relâchement de produits de fission . . . . .	23
2.4.3 Physico-chimie des produits de fission . . . . .	24
I-3 Comportement du combustible en situation accidentelle . . . . .	29
I-3.1 Les essais VERCORS . . . . .	29
3.1.1 Dispositif et protocole expérimental . . . . .	30
3.1.2 Résultats des essais VERCORS . . . . .	31
I-3.2 Les essais PHEBUS . . . . .	34
I-4 Motivation de cette étude . . . . .	36
I-4.1 Objectifs . . . . .	36
I-4.2 Choix de la méthode . . . . .	37

<b>II</b>	<b>Méthodologie</b>	<b>39</b>
II-1	Méthodes ab initio d'étude de la structure électronique . . . . .	40
II-1.1	Introduction . . . . .	40
II-1.2	Équation de Schrödinger . . . . .	40
II-1.3	Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	41
II-1.4	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	42
II-1.5	Approximations du terme d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . . . . .	43
1.5.1	Approximation Locale de la Densité (LDA) . . . . .	43
1.5.2	Approximation du Gradient Généralisé (GGA) . . . . .	44
1.5.3	Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA) . . . . .	45
1.5.4	Approximation LDA+U et GGA+U . . . . .	45
II-1.6	Potentiels périodiques et fonctions de Bloch . . . . .	46
II-1.7	Les pseudopotentiels . . . . .	48
1.7.1	Les fondements . . . . .	48
1.7.2	Exemples de pseudopotentiels . . . . .	50
II-1.8	Description succincte du code de calcul VASP . . . . .	53
II-2	Modèle des défauts ponctuels (PDM) . . . . .	56
II-2.1	Introduction . . . . .	56
II-2.2	Énergie libre de formation des défauts . . . . .	57
II-2.3	Défauts extrinsèques (régime ouvert) . . . . .	57
II-2.4	Défauts intrinsèques (régime fermé) . . . . .	59
2.4.1	Défauts composés en interaction . . . . .	59
2.4.2	Modèle des défauts ponctuels (défauts isolés) . . . . .	59
II-2.5	Concentrations de défauts . . . . .	60
2.5.1	Définition de la concentration de défauts . . . . .	60
2.5.2	Équations de formation de défauts . . . . .	60
2.5.3	Détermination des concentrations de défauts simples par des approximations pour chaque domaine de stœchiométrie . . . . .	61
2.5.4	Détermination des concentration de défauts simples par résolution d'un polynôme de degré 3 en $[V_O]$ . . . . .	65
2.5.5	Les limites du modèle PDM . . . . .	66
II-3	Méthode NEB ( <i>Nudged Elastic Band Method</i> ) . . . . .	68
II-3.1	Introduction . . . . .	68
II-3.2	Principe de la méthode NEB . . . . .	69
II-3.3	Résolution du problème . . . . .	70

<b>III Le dioxyde d'uranium : défauts ponctuels, diffusion</b>	<b>73</b>
III-1 Le dioxyde d'uranium sans défaut . . . . .	74
III-1.1 Description générale et études antérieures . . . . .	75
1.1.1 Structure, propriétés de cohésion, de conductivité électrique, et propriétés magnétiques de $\text{UO}_2$ . . . . .	75
1.1.2 Études ab initio antérieures . . . . .	78
III-1.2 Résultats de la présente étude . . . . .	80
III-1.3 Conclusion . . . . .	85
III-2 Les défauts de structure du dioxyde d'uranium . . . . .	86
III-2.1 Introduction . . . . .	86
III-2.2 Les énergies de formation de défauts . . . . .	86
2.2.1 Défauts ponctuels isolés . . . . .	87
2.2.2 Évolution des défauts avec la stœchiométrie et la température . . . . .	90
2.2.3 Étude des interactions entre défauts . . . . .	95
III-2.3 Conclusion . . . . .	97
III-3 Auto-diffusion de l'oxygène dans $\text{UO}_2$ . . . . .	98
III-3.1 Introduction . . . . .	98
III-3.2 Méthode . . . . .	99
III-3.3 Calcul des énergies de migration de l'oxygène . . . . .	100
3.3.1 Mécanisme de diffusion lacunaire . . . . .	100
3.3.2 Mécanisme de diffusion via les sites interstitiels . . . . .	103
3.3.3 Comparaison de nos résultats aux études théoriques et expérimentales . . . . .	104
III-3.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène . . . . .	106
III-3.5 Conclusion . . . . .	110
III-4 Auto-diffusion de l'uranium . . . . .	111
III-4.1 Introduction . . . . .	111
III-4.2 Méthode . . . . .	112
III-4.3 Énergie de migration de l'uranium via un mécanisme lacunaire . . . . .	113
III-4.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium . . . . .	115
III-4.5 Conclusion . . . . .	116
III-5 Conclusion du Chapitre . . . . .	117

<b>IV Produits de fission-Interdépendance Cs/Mo</b>	<b>118</b>
IV-1 Insertion et solubilité du césium et du molybdène dans le dioxyde d'uranium . . .	119
IV-1.1 Insertion du césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	119
1.1.1 Énergies d'incorporation du césium dans $\text{UO}_2$ . . . . .	119
1.1.2 Énergies de solubilisation du césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	122
IV-1.2 Insertion du molybdène dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	128
IV-2 Étude de la formation de phases solides de césium dans $\text{UO}_2$ . . . . .	130
IV-2.1 Oxydes simples de césium et de molybdène dans le dioxyde d'uranium . .	131
2.1.1 Formation de phases solides d'oxydes de césium et de molybdène	131
2.1.2 Solubilisation des phases solides des oxydes de césium et de molybdène . . . . .	133
IV-2.2 Phases ternaires solides de césium . . . . .	136
2.2.1 Formation des phases ternaires solides de césium . . . . .	136
2.2.2 Étude de la solubilité des phases ternaires de césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$	136
2.2.3 Stabilité relative des phases solides de césium . . . . .	139
IV-3 Diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium . . . . .	143
IV-3.1 Introduction . . . . .	143
IV-3.2 Énergies de migration du césium dans le dioxyde d'uranium . . . . .	143
IV-4 Conclusion du Chapitre . . . . .	147
<b>Conclusion</b>	<b>149</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>153</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>168</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>173</b>
<b>Annexes</b>	<b>176</b>
<b>A Essais VERCORS</b>	<b>176</b>
A-1 Dispositif expérimental des essais VERCORS . . . . .	176
A-1.1 L'échantillon combustible . . . . .	176
A-1.2 Dispositifs expérimentaux des essais VERCORS . . . . .	177
A-2 Grille expérimentale des essais VERCORS . . . . .	178
A-3 Cinétiques de relâchement des essais VERCORS . . . . .	181

---

<b>B</b>	<b>Phases solides de césium</b>	<b>184</b>
B-1	Phases solides oxydes de césium et de molybdène . . . . .	184
B-1.1	Oxydes simples de césium $\text{Cs}_2\text{O}$ , $\text{Cs}_2\text{O}_2$ et $\text{CsO}_2$ . . . . .	184
1.1.1	Structures cristallographiques . . . . .	184
1.1.2	Structures électroniques . . . . .	186
B-1.2	Oxydes simples de molybdène $\text{MoO}_2$ et $\text{MoO}_3$ . . . . .	188
1.2.1	Structures cristallographiques . . . . .	188
1.2.2	Structures électroniques . . . . .	189
B-2	Oxydes ternaires de césium . . . . .	191
B-2.1	$\text{Cs}_2\text{UO}_4$ . . . . .	191
2.1.1	Structure cristallographique . . . . .	191
2.1.2	Structure électronique . . . . .	191
B-2.2	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . . . . .	192
2.2.1	Structure cristallographique . . . . .	192
2.2.2	Structure électronique . . . . .	192
B-2.3	$\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ . . . . .	193
2.3.1	Structure cristallographique . . . . .	193
2.3.2	Structure électronique . . . . .	195



# Quelques abréviations et notations

APRP	: Accident de Perte de Réfrigérant Primaire
BIS	: Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
BV	: Bande de valence
CANDU	: CANada Deuterium Uranium
c.c.	: Cubique centré
c.f.c.	: Cubique à Faces Centrées
CI-NEB	: Climbing Image Nudged Elastic Band Method
DFT	: Density Functional Theory
DFT+ $U$	: Density Functional Theory avec correction de Hubbard $U$
DRX	: Diffraction de Rayons X
EAS	: Système d'aspersion dans l'enceinte
EPMA	: Electron Probe Micro Analysis
FPLAPW	: Full Potential Linear Augmented Plane Wave
GCR	: Gas Cooled Reactor
GGA	: Generalized Gradient Approximation
GGA+ $U$	: Generalized Gradient Approximation avec correction de Hubbard $U$
IPG	: Interaction Pastille-Gaine
LAPW	: Linear Augmented Plane Wave
LDA	: Local Density Approximation
LDA+ $U$	: Local Density Approximation avec correction de Hubbard $U$
LSDA	: Local Spin Density Approximation
MEP	: Minimum Energy Path
MET	: Microscope Electronique à Transmission
MFPR	: Module For Fission Product Release
MOX	: Mixed oxides
NEB	: Nudged Elastic Band Method
OPW	: Orthogonalized Plane Waves
PAW	: Projector Augmented Wave
PBE	: Fonctionnelle d'échange et corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof

PDM	:	Point Defect Model
$\mathcal{PF}$	:	Produit de fission
RBMK	:	Reaktor Bolshoy Moshchnosti Kanalnyi (réacteur de puissance à tubes de force)
REB	:	Réacteur à Eau Bouillante
REP	:	Réacteur à Eau sous Pression
RIA	:	Reactivity Initiated Accident
RNR	:	Réacteur à Neutrons Rapides
RMN	:	Résonance Magnétique Nucléaire
RIS	:	Système d'injection de sécurité
RX	:	Rayons X
SGGA	:	Spin polarized Generalized Gradient Approximation
SIMS	:	Secondary Ion Mass Spectroscopy
TC	:	Taux de Combustion
TS	:	Terme Source
UNGG	:	Uranium Naturel Graphite Gaz
VASP	:	Vienna <i>Ab initio</i> Simulation Package
VERCORS	:	Vérification Expérimentale du Relâchement d'un COeur de Réacteur lors d'un accident Sévère
XANES	:	X-ray Absorption Near Edge Structure (Spectroscopie d'absorption de rayons X près du seuil)
$T$	:	Température absolue
$T_f$	:	Température de fusion
$p_{O_2}$	:	Pression partielle d'oxygène
$P^\circ$	:	Pression de référence
$\Delta G_{O_2}$	:	Potentiel d'oxygène
$R$	:	Constante des gaz parfaits
$x$	:	Écart à la stoechiométrie
$T_{1/2}$	:	Période d'un isotope radioactif
$\mu^{spin}$	:	Moment magnétique de spin
$E_F$	:	Énergie de Fermi
$a_{eq}$	:	Paramètre de maille à l'équilibre
$V_{eq}$	:	Volume à l'équilibre
$B$	:	Module d'incompressibilité
$E^{coh}$	:	Énergie de cohésion
$U$	:	Potentiel de Hubbard (Interaction coulombienne intrasite)
$J$	:	Interaction d'échange effective intrasite
$E_{xc}$	:	Énergie d'échange et corrélation
$R_c$	:	Rayon de coupure
$E_U$	:	Énergie totale de l'uranium $\alpha$
$\beta$	:	$1/kT$
$k$	:	Constante de Boltzmann

$\emptyset$	: Cristal parfait
$U_\alpha$	: Atome d'uranium dans sa phase $\alpha$
$\mu_X$	: Potentiel chimique de l'espèce $X$
$\mu_X^\circ$	: Potentiel chimique de référence de l'espèce $X$
$i$	: Site interstitiel du cristal
$V_X$	: Site lacunaire en atome de type $X$ du cristal
$I_X$	: Site interstitiel du cristal contenant un atome de type $X$
$PF_X$	: Paire de Frenkel de type $X$
$DV$	: Bilacune
$Sch$	: Défaut de Schottky
$S_I$	: Défaut de schottky dans la configuration $I$
$S_{II}$	: Défaut de schottky dans la configuration $II$
$S_{III}$	: Défaut de schottky dans la configuration $III$
$E_X$	: Énergie du système comportant un défaut de type $X$
$E_\emptyset^N$	: Énergie du cristal parfait comportant $N$ atomes
$E_X^{N\pm x}$	: Énergie du système comportant un défaut de type $X$ et $N \pm x$ atomes
$E_X^F$	: Énergie de formation d'un défaut de type $X$
$B_X$	: Énergie de liaison d'un défaut composé de type $X$
$E_X^{F\ app}$	: Énergie apparente de formation d'un défaut de type $X$
$E_{PF \in X}^{inc}$	: Énergie d'incorporation d'un produit de fission dans un défaut de type $X$
$E_{PF \in X}^{sol}$	: Énergie de solubilisation d'un produit de fission dans un défaut de type $X$
$E_{PF \in X}$	: Énergie du système comportant un produit de fission dans un site de type $X$
$E_{PF}^{ref}$	: Énergie de référence de l'atome de produit de fission
$E_{Cs_{VU}}^{mig}$	: Énergie de migration d'un atome de césium via les lacunes d'uranium
$E_X^{mig}$	: Énergie de migration d'un défaut de type $X$
$E_{Cs_{VU}}^{Arr}$	: Énergie d'Arrhénius de migration d'un atome de césium via les lacunes d'uranium
$E_X^{Arr}$	: Énergie d'Arrhénius de migration d'un défaut de type $X$
$D$	: Coefficient de diffusion
$\Delta G^\circ f^{298K}$	: Enthalpie libre de formation standard à 298 K
$\Delta H^\circ f^{298K}$	: Enthalpie de formation standard à 298 K
$E_{oxydes}^{sol}$	: Énergie de solubilisation des oxydes simples
$E_{ternaires}^{sol}$	: Énergie de solubilisation des oxydes ternaires
$\Delta G^F$	: Énergie libre de formation d'un défaut
$\Delta E^F$	: Variation d'énergie totale du système
$\Delta V^F$	: Variation de volume du système
$\Delta S^F$	: Variation d'entropie du système

# Introduction

# Introduction

Les produits de fission constituent la principale source de danger pour la santé des populations dans les conditions d'un hypothétique accident de réacteur nucléaire. C'est pourquoi la connaissance des quantités et des formes physico-chimiques des produits de fission relâchés du réacteur dans une telle situation est d'importance majeure d'un point de vue de la sûreté. L'accident de Three Mile Island (TMI-2) a stimulé la recherche visant à comprendre la phénoménologie des accidents graves, incluant le comportement des produits de fission au cours de leur relâchement et de leur transport. En France, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire a mis en place en 1983 le programme HEVA-VERCORS en collaboration avec Électricité De France et le Commissariat à l'Énergie Atomique. Ce programme est dédié à la détermination de la fraction de produits de fission relâchés (Terme Source) d'échantillons de combustibles irradiés en réacteur à eau sous pression et soumis à de très hautes températures durant des séquences post-irradiation simulant les conditions d'un accident grave. Ce programme donne des résultats complémentaires aux expériences plus globales du programme PHEBUS.

Dans le cas d'une situation accidentelle de réacteur à eau sous pression ou lors de transitoires de puissance en fonctionnement normal de réacteur, la température du combustible augmente fortement et la diffusion des produits de fission est accrue. Ils peuvent donc migrer dans le combustible jusqu'à être relâchés hors de celui-ci. Dans l'hypothèse d'un accident grave de réacteur, en cas de perte d'étanchéité de l'enceinte du bâtiment réacteur, les produits de fission peuvent être relâchés dans l'environnement. Les changements de morphologie du combustible et la chimie du combustible ont une influence sur le relâchement des produits de fission mais également sur les propriétés du combustible sous irradiation.

Parmi les produits de fission formés, certains sont particulièrement importants car ils posent des problèmes radiologiques une fois relâchés dans l'environnement. Le césium fait partie des produits de fission importants créés au cours de l'irradiation de  $\text{UO}_2$  tant d'un point de vue de la sûreté des réacteurs que de la chimie du combustible. Il présente un fort rendement de fission associé à une activité  $\gamma$  importante provenant principalement de l'isotope 137 qui possède une période de demi-vie de 30.1 années. De plus, cet élément est très volatil et un fort pourcentage est relâché des grains de combustible au cours des montées en puissance du réacteur ou en situation accidentelle. Cet élément est légèrement soluble dans le combustible, il diffuse dans les grains jusqu'aux joints de grains d'où il peut être relâché hors du combustible sous forme atomique par le réseau formé par l'interconnexion des bulles de gaz de fission intergranulaires qui précipitent aux joints de grains car la solubilité des gaz rares dans le combustible est faible. Le césium peut également précipiter sous forme d'inclusions métalliques, ou en raison de sa forte réactivité chimique, il peut s'oxyder, réagir avec d'autres produits de fission, la gaine ou le combustible pour former des précipités solides. La forme chimique de ces phases condensées

dans le combustible dépend de la température et du potentiel d'oxygène. Le césium peut alors être relâché par vaporisation ou par destruction des phases solides formées.

Le molybdène est également un produit de fission important car son rendement de fission est élevé, il joue un rôle dans l'évolution du potentiel d'oxygène du combustible, il peut s'oxyder pour des potentiels d'oxygène suffisamment élevés (taux de combustion et/ou température élevés) et peut réagir avec des produits de fission tels que le césium, ou le baryum pour former des précipités solides. Le molybdène peut également précipiter dans les inclusions métalliques. La formation d'un molybdate de césium ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) dans le combustible proposée dans plusieurs études, modifie la volatilité et donc le relâchement du césium et du molybdène hors du combustible. Des études suggèrent donc l'interdépendance du césium et du molybdène dans le combustible irradié par la formation d'un molybdate de césium, et certains auteurs supposent la formation de phases solides de césium par réaction avec  $\text{UO}_2$  pour former des uranates de césium ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ) dans du combustible soumis à des conditions accidentelles. Comme autres composés de césium susceptibles de se former dans le combustible, nous pouvons citer, entre autres, l'iodure ( $\text{CsI}$ ), le tellure  $\text{Cs}_2\text{Te}$ , et également des phases ternaires : le zirconate ( $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) ou encore le ruthénate ( $\text{Cs}_2\text{RuO}_4$ ), le phosphate ( $\text{Cs}_3\text{PO}_4$ ), le silicate ( $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ), le manganate ( $\text{Cs}_2\text{MnO}_4$ ), le borate ( $\text{CsBO}_2$ ).

La formation de phases condensées est un aspect important du comportement des produits de fission en situation accidentelle car elle contrôle les pressions partielles des composés de produits de fission et détermine leur fraction dans la phase gaz. La connaissance des formes chimiques des produits de fission présents dans le combustible est donc nécessaire à la compréhension du taux de relâchement et des réactions qui vont avoir lieu dans le circuit primaire en situation accidentelle. Les phases solides les plus importantes sont celles qui sont produites en plus grande quantité dans le combustible. Il s'agit donc des phases formées par réaction avec des produits de fission dont le rendement est élevé comme par exemple le césium, le molybdène et le zirconium.

Dans ce contexte général, l'objectif principal de ce travail est d'apporter des éléments à la compréhension du comportement du produit de fission césium dans le combustible  $\text{UO}_2$ , par l'étude de sa solubilité dans les défauts de la matrice, de sa diffusion dans les grains de combustible jusqu'aux joints de grains, et de la formation possible de précipités solides. Les phases solides considérées incluent des oxydes simples de césium ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ) et des phases ternaires de césium ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) issues de l'interaction du césium avec le combustible, la gaine et d'autres produits de fission à fort rendement tels que le zirconium et plus particulièrement le molybdène, élément dont nous avons étudié la solubilité dans le combustible ainsi que celle de deux de ses oxydes ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ).

Les études expérimentales sur la diffusion du césium dans le combustible et la formation de précipités solides de césium dans l'oxyde irradié sont difficiles à mettre en œuvre et à interpréter, les résultats présentent généralement une importante dispersion. Les calculs théoriques apportent des informations supplémentaires sur les mécanismes régissant le comportement des produits de fission dans le combustible. Des calculs théoriques basés sur des potentiels empiriques ont déjà été réalisés à partir des années 1970 pour étudier la solubilité du césium et du molybdène dans le combustible mais ces méthodes impliquent l'ajustement de paramètres à des données expérimentales. Les méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ne dépendent en principe d'aucun paramètre ajustable et constituent un outil de choix pour l'étude des matériaux à l'échelle atomique. Le traitement correct des corrélations

électroniques entre les électrons  $5f$  localisés de l'uranium est toutefois très délicat. Des études antérieures ont été réalisées à partir des années 1996 sur les défauts et sur un nombre très limité de produits de fission dans le combustible, en traitant les corrélations électroniques dans le cadre de l'approximation locale (LDA) ou de l'approximation du gradient (GGA). Mais l'approximation GGA+ $U$  (où le terme de Hubbard  $U$  prend en compte les corrélations des électrons  $5f$ ), et qui seule permet de reproduire les propriétés isolantes du dioxyde d'uranium, n'a encore jamais été utilisée pour étudier la solubilité du césium et du molybdène dans le combustible. De plus, du fait des limitations dues aux moyens de calculs, les précédentes études théoriques de DFT ont toujours été réalisées sur des cellules de petite taille comptant un maximum de 24 atomes et les relaxations atomiques de la maille n'ont pas toujours été prises en compte. Notons que très peu d'études *ab initio* ont été réalisées à ce jour sur les diffusions atomiques dans le combustible  $UO_2$ . La solubilité des produits de fission dans le combustible ainsi que les aspects diffusifs ont donc été étudiés dans ce travail par des calculs *ab initio* de DFT dans les approximations GGA et GGA+ $U$  sur des cellules de grandes tailles (96 atomes) en tenant compte des effets de relaxation atomiques. La possibilité de formation de quelques phases solides de césium dans le combustible a également été étudiée par méthode *ab initio*.

Nous présentons dans un premier chapitre le contexte général et l'intérêt de l'étude du comportement des produits de fission dans le combustible  $UO_2$ , puis nous ciblons les objectifs de la thèse en ce qui concerne le choix des systèmes étudiés et de l'approche théorique.

Dans le deuxième chapitre, les différentes méthodes mises en œuvre dans ce travail sont décrites : les méthodes *ab initio* basées sur la DFT, le modèle des défauts ponctuels utilisé pour décrire le comportement des défauts en fonction de la stœchiométrie du combustible et de la température, ainsi que la méthode qui nous a permis de déterminer les chemins de diffusion et les énergies de migration des défauts et produits de fission dans le combustible.

Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les deux chapitres suivants en comparaison avec les données expérimentales disponibles et les études théoriques antérieures.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du dioxyde d'uranium par méthodes *ab initio*. Ainsi, après avoir rappelé les données expérimentales existantes sur les propriétés du dioxyde d'uranium et les études théoriques antérieures réalisées sur ce matériau, nous présentons une comparaison des propriétés physico chimiques obtenues en prenant en compte les effets de corrélation des électrons  $5f$  de l'uranium à différents niveaux d'approximation. Cette démarche, qui nous permet de tester l'importance des effets de corrélation sur les grandeurs physiques, sera étendue à l'ensemble de ce travail. Les aspects énergétiques de formation des défauts ponctuels intrinsèques et extrinsèques : lacunes, paires de Frenkel, défauts de Schottky, dans le combustible sont ensuite discutés, ainsi que leur dépendance en fonction de la température et de la stœchiométrie. L'étude des défauts ponctuels et de leur diffusion étant un préalable indispensable à la compréhension du comportement des produits de fission dans le combustible, nous présentons également dans ce chapitre nos résultats sur les mécanismes d'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium. Notons que la diffusion de l'oxygène joue un rôle clé dans l'évolution du potentiel d'oxygène du combustible, paramètre essentiel du combustible.

Dans le quatrième chapitre, la solubilité du césium et du molybdène dans le combustible a d'abord été étudiée. L'aspect physico-chimique des phases solides de césium et du molybdène a été considéré par l'étude des oxydes de césium et de molybdène simples et de leur solubilité

dans la matrice. Puis, l'interdépendance de ces deux produits de fission a été abordée par la formation de phases ternaires solides d'uranate et de molybdate de césium. L'interaction possible du césium avec le zirconium produit de fission présentant un rendement de fission élevé, et avec le zirconium de la gaine a été considérée par l'étude des propriétés d'un zirconate de césium. La stabilité, la solubilité et l'interdépendance de ces phases solides est discutée. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du mécanisme de diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium, étape essentielle à son relâchement.

L'ensemble des résultats essentiels obtenus et les perspectives sont rassemblés dans la conclusion générale de ce travail.



# Chapitre I

# Chapitre I

## Contexte de l'étude

### Sommaire

---

<b>I-1</b>	<b>Principales caractéristiques des REP en fonctionnement nominal et accidentel . . . . .</b>	<b>6</b>
I-1.1	Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression . . . . .	7
I-1.2	Les accidents de réacteurs . . . . .	8
<b>I-2</b>	<b>Comportement du combustible sous irradiation . . . . .</b>	<b>10</b>
I-2.1	Évolution de la géométrie des crayons . . . . .	10
I-2.2	Les défauts d'irradiation . . . . .	12
I-2.3	Oxydation du combustible . . . . .	19
I-2.4	Création des produits de fission . . . . .	21
<b>I-3</b>	<b>Comportement du combustible en situation accidentelle . . . . .</b>	<b>29</b>
I-3.1	Les essais VERCORS . . . . .	29
I-3.2	Les essais PHEBUS . . . . .	34
<b>I-4</b>	<b>Motivation de cette étude . . . . .</b>	<b>36</b>
I-4.1	Objectifs . . . . .	36
I-4.2	Choix de la méthode . . . . .	37

---

La production d'énergie dans les réacteurs nucléaires est due à la fission de noyaux lourds. C'est au sein du combustible que se produisent les fissions de l'uranium 235 et du plutonium 239 provoquées par la collision des neutrons avec les noyaux lourds. Chaque fission s'accompagne d'un dégagement d'énergie d'environ 200 MeV et de la production de produits de fission, d'électrons, de photons et de neutrons qui vont provoquer de nouvelles fissions permettant ainsi d'entretenir la réaction en chaîne. Parallèlement à la fission, les noyaux non fissiles mais fertiles peuvent capturer des neutrons permettant ainsi la formation de nouveaux noyaux fissiles. Par exemple, l'uranium 238 conduit à la formation de plutonium 239 par capture de neutrons rapides et épithermiques (neutrons en cours de ralentissement par chocs successifs sur les noyaux des atomes du modérateur). La réaction en chaîne est donc entretenue. L'irradiation et la création de produits de fission ont un impact sur les propriétés et les performances du combustible. De plus, les produits de fission créés, qui sont pour la plupart radioactifs, peuvent être relâchés hors du combustible. En cas d'hypothétique accident de réacteur, ils peuvent avoir un impact sur l'environnement si l'étanchéité du bâtiment réacteur n'est pas conservée. Il est donc important de connaître le comportement du combustible sous irradiation et des produits de fission en situation normale de fonctionnement du réacteur ainsi qu'en situation accidentelle.

Nous rappelons d'abord brièvement dans ce chapitre les caractéristiques principales de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression ainsi que les différents types d'accidents de réacteurs. Nous présentons ensuite les caractéristiques du combustible sous irradiation en fonctionnement nominal ainsi qu'en situation accidentelle de réacteur. Puis nous présentons le choix des systèmes étudiés et de la méthode utilisée.

## I-1 Principales caractéristiques des REP en fonctionnement nominal et accidentel

Trois éléments permettent de caractériser une centrale : le combustible, le modérateur, et le caloporteur. C'est la combinaison de ces trois éléments qui définit le type de filière à laquelle appartient une centrale.

Il existe plusieurs filières de réacteurs nucléaires : filière à eau légère sous pression ou à eau légère bouillante, filière à eau lourde, filière graphite-gaz (UNGG), filière à neutrons rapides. La plupart des réacteurs nucléaires actuellement en service dans le monde sont des réacteurs à eau sous pression (REP) ou à eau bouillante (REB) dans lesquels le réacteur est refroidi à l'eau légère. Il y a d'autres types de réacteurs comme les RNR (Réacteurs à Neutrons Rapides), les RBMK (réacteurs Russes refroidis à l'eau avec un modérateur en graphite), les CANDU (réacteurs Canadiens refroidis à l'eau lourde utilisant de l'uranium naturel non enrichi), ou les GCR (Gas Cooled Reactors). En France, la filière retenue pour la production d'électricité est la filière à eau sous pression dans laquelle le combustible est soit le dioxyde d'uranium, soit l'oxyde mixte MOX (pour Mixed Oxides)  $(U,Pu)O_2$ . Le modérateur ainsi que le fluide caloporteur sont l'eau ordinaire appelée aussi eau légère en opposition à l'eau lourde dans les réacteurs de type CANDU.

Nous présentons dans la suite les principales caractéristiques de fonctionnement d'un REP ainsi que la définition d'un accident grave. Le déroulement d'un accident de perte de réfrigérant primaire pouvant conduire à un accident grave est également décrit.

## I-1.1 Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression

Le coeur d'un REP est constitué d'assemblages combustibles, du réfrigérant et des barres de contrôle. Il est placé dans une cuve en acier dimensionnée pour résister à des pressions élevées. La cuve, le circuit primaire qui véhicule le réfrigérant, ainsi que d'autres organes nécessaires au fonctionnement du réacteur, sont contenus dans une enceinte de confinement étanche. L'assemblage combustible est constitué de crayons de combustible (d'une hauteur de 4 m) contenant un empilement de pastilles (d'environ 8.18 mm de diamètre) de dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium (MOX). Ces oxydes ont des températures de fusion élevées (2973 K pour  $\text{UO}_2$  et 3131 K pour l'oxyde mixte). Le dioxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) est une céramique obtenue par frittage à haute température (1973 K). Après fabrication sa densité est de  $10.85 \text{ g.cm}^{-3}$ . Il est relativement inerte vis à vis du fluide caloporteur (l'eau), ce qui évite des problèmes de sûreté en cas de rupture de gaine. En revanche, c'est un très mauvais conducteur de chaleur. Il en résulte des gradients de température importants, limitant la taille des pastilles à de faibles diamètres. En partie supérieure du crayon se trouve une chambre d'expansion contenant un ressort permettant de maintenir en place les pastilles lors du transport. Le volume libre permet d'accomoder le relâchement des gaz de fission et l'allongement du combustible. L'empilement de pastilles est entouré d'une gaine en Zircalloy remplie d'hélium gazeux à 35 bars afin d'améliorer les échanges thermiques entre la pastille et la gaine. La pression d'hélium permet de contrebalancer en partie la pression externe exercée par le caloporteur sur la gaine et ainsi réduire les contraintes et le fluage en compression. La gaine en zircalloy constitue un gainage étanche et joue le rôle de première barrière de confinement pour les éléments radioactifs.

Les neutrons produits lors de la fission possèdent une énergie élevée ( $\simeq 2 \text{ MeV}$ ) (ils sont rapides). La probabilité de fission de l'uranium 235 étant plus élevée avec des neutrons plus lents (thermiques), les neutrons libérés sont thermalisés. Ainsi, les neutrons sont ralentis par des chocs successifs sur les noyaux légers du modérateur, l'eau ordinaire. Ce modérateur est un bon ralentisseur mais le noyau  $^1\text{H}$  absorbe les neutrons pour donner du deutérium. Le rendement neutronique est donc mauvais, et c'est pourquoi l'uranium naturel est enrichi en  $^{235}\text{U}$  dans les REP.

La réaction nucléaire est contrôlée par des "absorbants", éléments chimiques ayant une forte section efficace de capture des neutrons. On utilise le bore sous forme de carbure de bore ( $\text{B}_4\text{C}$ ) dans les barres de commandes et en solution dans l'eau sous forme d'acide borique. L'argent, l'indium et le cadmium sont également utilisés dans les barres de contrôle sous forme d'alliage appelé AIC. Les barres de contrôle permettent de démarrer et d'arrêter le réacteur, mais également de contrôler les variations de charges. La concentration en acide borique est ajustée tout au long du cycle du réacteur en fonction de l'épuisement progressif du combustible en matière fissile.

Dans les REP, l'eau joue également le rôle de fluide caloporteur de la chaleur produite par les fissions. Elle est maintenue en régime normal en phase liquide à une pression de 15,5 MPa grâce à une pompe primaire et un pressuriseur. L'eau sous pression du circuit primaire pénètre dans le coeur par la partie inférieure de la cuve, à une température d'environ 559 K, remonte le long des crayons combustibles, et ressort en partie supérieure à une température d'environ 596 K. Le caloporteur cède sa chaleur au circuit secondaire via le générateur de vapeur. L'eau

du circuit secondaire s'échauffe, et est portée à ébullition. La vapeur produite actionne un turboalternateur qui permet de produire l'électricité. La vapeur s'échappe finalement vers le condenseur et la condensation se fait grâce à l'eau du circuit de refroidissement.

Le principe de fonctionnement d'un réacteur à eau sous pression est schématisé à la Figure I-1.1.

Le combustible du cœur est renouvelé par tiers ou par quart tous les 12 à 18 mois, ce qui porte la durée de vie d'un crayon en réacteur de 3 à 4 ou 5 ans selon la puissance de fonctionnement. La période entre le chargement et le déchargement du combustible est appelée un cycle. L'avancement du cycle d'irradiation est évaluée par le taux de combustion (TC) (MWj/tU ou GWj/tU), qui correspond à l'énergie générée par une tonne de combustible. Pour le combustible  $UO_2$ , le taux de combustion maximal actuellement autorisé, moyenné sur un assemblage, est de 52 GWj/t.

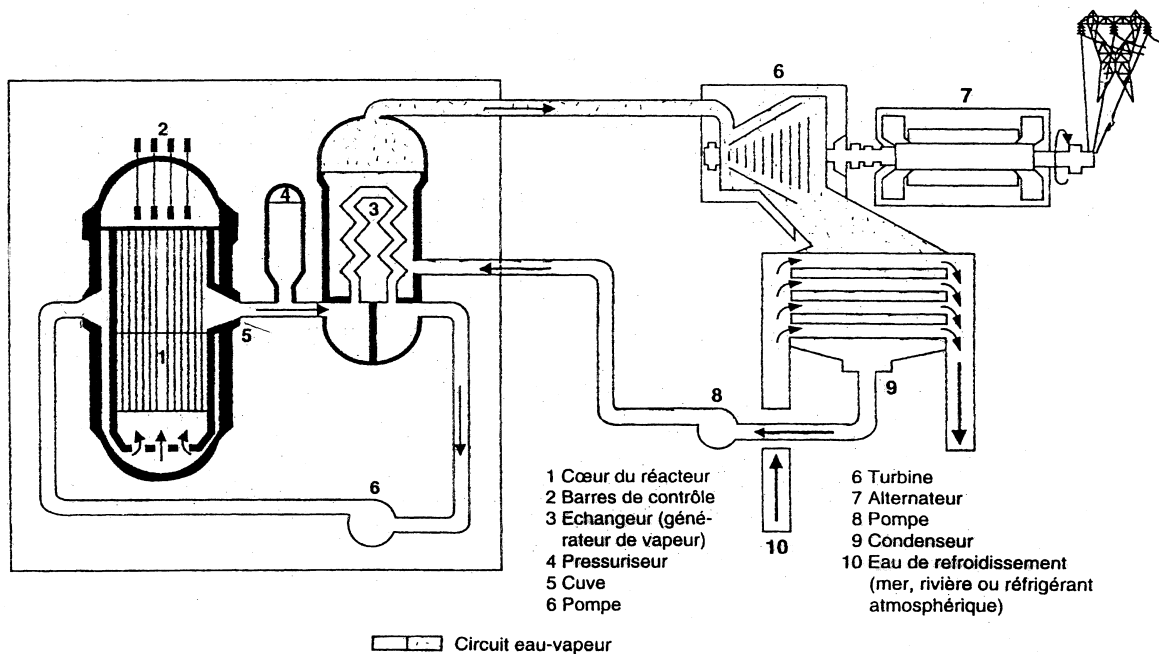


Figure I-1.1 – Schéma de fonctionnement d'un REP.

## I-1.2 Les accidents de réacteurs

### 1.2.1 Les différents types d'accidents

Nous pouvons distinguer deux classes d'accidents : les accidents de dimensionnement et les accidents hors dimensionnement, dont font partie les accidents graves. Les accidents de dimensionnement sont les situations prises en compte pour le dimensionnement de la centrale. Il y a Accident Grave (AG) lorsque les dispositions prises dans le cadre du dimensionnement ne sont pas suffisantes pour permettre d'évacuer la puissance produite dans le réacteur même après l'arrêt de la réaction nucléaire, ce qui conduit à la fusion du cœur. Les accidents de Three Mile

Island et de Tchernobyl ont entraîné la prise en compte de certains accidents hors dimensionnement. L'objectif est de compléter les dispositions prises dans le cadre du dimensionnement et de mettre en place des stratégies de prévention pour réduire la probabilité de tels accidents et des moyens de mitigation pour en limiter les conséquences.

Un accident grave pourrait se produire en cas de perte de réfrigérant primaire et de défaillance des systèmes de sauvegarde (circuits d'injection de sécurité, circuit d'aspersion dans l'enceinte du bâtiment réacteur, circuit d'alimentation de secours des générateurs de vapeur).

Un scénario d'accident grave pourrait comprendre les phases suivantes : vidange du circuit primaire, dénoyage du cœur, échauffement des crayons combustibles et oxydation des gaines par la vapeur d'eau, dégradation des crayons et rupture des gaines, fusion des matériaux, volatilisation et entraînement des produits de fission dans le circuit primaire, traversée de la cuve par le cœur fondu, attaque du radier par le corium, et fuites éventuelles de certains produits de fission hors de l'enceinte de confinement (Terme Source). Ce scénario a une probabilité très faible.

Nous détaillerons par la suite le déroulement d'un Accident avec Perte de Réfrigérant Primaire (APRP).

### 1.2.2 Description d'un Accident de Perte de Réfrigérant Primaire

Les composants du circuit primaire (cuve, générateurs de vapeur, pressuriseur, volutes des pompes primaires et tuyauteries connectant les différents éléments) sont conçus et fabriqués pour que leur rupture puisse être considérée comme tellement improbable qu'elle puisse être exclue. Toutefois, pour ce qui concerne les tuyauteries primaires, les règles de sûreté applicables à la plupart des REP imposent de prendre en compte la rupture franche, doublement débattue, d'une tuyauterie primaire. Dans les autres cas, c'est la rupture de la plus grosse ligne connectée au circuit primaire qui est prise en compte. On parle, dans les deux cas, d'accident de perte de réfrigérant primaire. Dans ce schéma accidentel, la rupture d'une branche du circuit primaire, cause en quelques secondes la dépressurisation du circuit primaire avec arrêt immédiat de la réaction en chaîne par chute des barres de sécurité. La puissance dégagée baisse immédiatement. La dépressurisation s'accompagne d'une ébullition de l'eau. Ce dernier phénomène introduit une antiréactivité et permet le refroidissement du cœur au cas où le débit primaire serait arrêté (toutes les pompes hors service).

L'énergie emmagasinée dans le combustible doit être évacuée, ainsi que celle produite par la décroissance des produits de fission. L'échauffement adiabatique du cœur dénoyé conduit à une augmentation de température du gainage et du combustible. Au cours de cette phase, la pression interne du crayon peut induire un fluage de la gaine qui se traduit par un ballonnement réduisant la section de passage de l'eau pour le renoyage. Les systèmes d'injection de sécurité (circuit RIS) conduisent en quelques dizaines de secondes au renoyage du cœur. L'eau injectée est borée pour éviter toute introduction ultérieure de réactivité par effet de température. Le niveau de l'eau augmente progressivement et le cœur est assez rapidement renoyé sans toutefois remouiller les crayons combustibles. Le remouillage des gaines est un phénomène essentiellement thermique. C'est la conduction axiale le long des crayons qui va permettre au "front de remouillage" de se propager. Au niveau de ce front, la gaine passe d'une température pouvant atteindre 1300 K à une température proche de 400 K. La conduction axiale des gaines

permet le refroidissement des crayons juste au-dessus du front de trempe et permet ainsi le remouillage progressif jusqu'en haut du cœur. La vapeur qui s'échappe du circuit primaire est condensée par une rampe d'aspersion (circuit EAS) située dans le dôme surmontant le réacteur, ce qui empêche une montée en pression prohibitive de l'enceinte externe. L'eau de ruissellement est récupérée dans un puisard en partie inférieure du bâtiment d'où elle est repompée vers les circuits RIS et EAS pour être réinjectée dans le cœur.

L'étude des Accidents Graves consiste à supposer que plusieurs défaillances des systèmes de sauvegarde se produisent, entraînant la dégradation du cœur. La détermination des conséquences radiologiques de tels accidents nécessite notamment de connaître la quantité de produits radioactifs présents dans le cœur, ainsi que leur taux de relâchement au cours de l'accident.

## I-2 Comportement du combustible sous irradiation

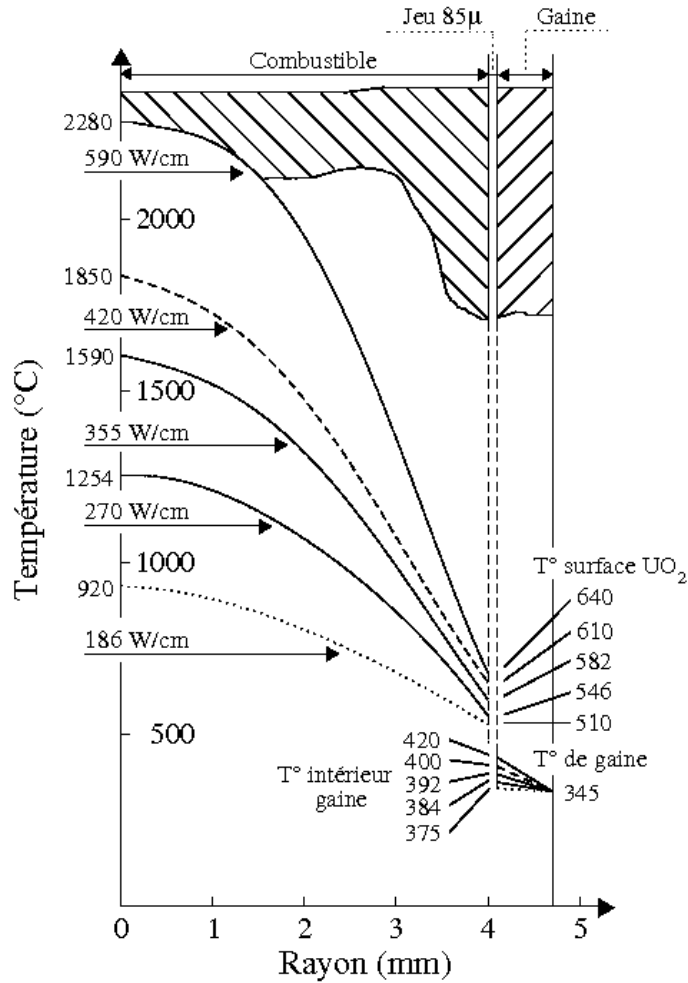
### I-2.1 Évolution de la géométrie des crayons

Plusieurs facteurs contribuent à modifier la géométrie des crayons en fonctionnement du réacteur : l'irradiation, la température élevée associée à un gradient thermique, et la présence des produits de fission. Les pastilles de dioxyde d'uranium subissent plusieurs types d'évolution :

- Une densification du combustible : observée en début de vie du réacteur car l'irradiation provoque la disparition des porosités de taille inférieure à 1 ou 2  $\mu\text{m}$  issues du frittage. Ceci induit une diminution du volume des pastilles.
- Diminution de la conductivité thermique de la gaine : au cours de l'irradiation, le relâchement d'une partie des gaz de fission comme le xénon, induit une évolution de la phase gaz entre le crayon et la gaine qui devient moins bonne conductrice thermique.
- Des dilatations thermiques : la chaleur produite par les fissions peut être considérée comme étant uniforme dans le crayon. Elle est transférée par conduction dans les pastilles et la gaine, puis par convection dans l'eau du circuit primaire. La conductivité thermique de  $\text{UO}_2$  étant mauvaise, il en résulte un fort gradient radial de température (plusieurs centaines de Kelvin/cm) dans la pastille combustible, dépendant de la puissance linéique du crayon. La température au centre de la pastille est beaucoup plus élevée que la périphérie refroidie par le réfrigérant (voir Figure I-2.1). La température du combustible et le gradient de température évoluent au cours de l'irradiation et sont étroitement liés à la conductivité thermique de  $\text{UO}_2$ , au jeu pastille-gaine, à la présence de produits de fission gazeux et à l'épaisseur de zircone formée progressivement à la surface de la gaine. Les dilatations thermiques induites par l'augmentation de température du crayon n'ont pas les mêmes valeurs dans le combustible et la gaine du fait de coefficients de dilatation thermique différents. Ces différences de dilatations thermiques entraînent une diminution de l'espace pastille-gaine.

- Une fracturation de la pastille : la dilatation thermique n'est pas homogène, et les pastilles se déforment. Lors d'un fonctionnement en palier, une température d'environ 1273 K peut être observée au centre de la pastille et de 773 K en périphérie. Des contraintes internes d'origine thermique se développent donc dans l'oxyde et conduisent à la fracturation de la pastille dès la première montée en puissance.
- Un gonflement du combustible : l'accumulation de gaz de fission et de produits de fission sous forme solide provoque un gonflement du combustible. Ce gonflement participe à la réduction du volume libre entre le combustible et la gaine. Les produits de fission ne contribuent pas de façon égale au gonflement. Dans les crayons combustibles faiblement irradiés, le gonflement solide est prépondérant en fonctionnement nominal car les bulles de gaz en solution ou sous forme de bulles de petites tailles ne provoquent pas de gonflement de la matrice. En revanche, le gonflement dû aux gaz de fission devient significatif à forts taux de combustion et prépondérant en transitoire de puissance. En effet, sous l'effet cumulé de l'élévation de température et du gradient thermique, les produits de fission gazeux (Xe, Kr) dissous dans la matrice s'associent sous forme de bulles qui font gonfler le combustible. Il y a une amplification du gonflement du combustible.
- Une dilatation de la gaine : les dimensions de la gaine varient également par dilatation thermique et par fluage radial (sous l'effet de la différence entre la pression interne du crayon et la pression de l'eau de refroidissement). Le tube de gainage subit un allongement causé par les défauts d'irradiation.
- Une interaction pastille-gaine : suite au gonflement des pastilles et au fluage de la gaine, le jeu entre le combustible et la gaine se réduit. A la fin du deuxième cycle d'irradiation, ce jeu est totalement rattrapé (pour un taux de combustion d'environ 15 à 20 GWj/t (Casanova [1998]) et il y a interaction entre la pastille et la gaine (IPG). Les pastilles imposent alors leur déformation à la gaine. D'importantes contraintes locales peuvent apparaître au niveau des interpastilles allant jusqu'à provoquer la rupture de la gaine dans les cas extrêmes. Ce risque est amplifié si des produits de fission corrosifs comme l'iode sont relâchés et contribuent à la corrosion sous contrainte de la gaine (notamment au cours de transitoires de puissance). Une rupture de la gaine a pour conséquence la contamination de l'eau du circuit primaire par les produits de fission.
- Zone de rim : Une densité importante de dislocations en périphérie de pastille peut induire une recristallisation. On observe alors une diminution de la taille des grains, une déstructuration partielle du combustible qui devient poreux (zone de rim) et dont la conductivité thermique diminue par rapport au reste de la pastille.



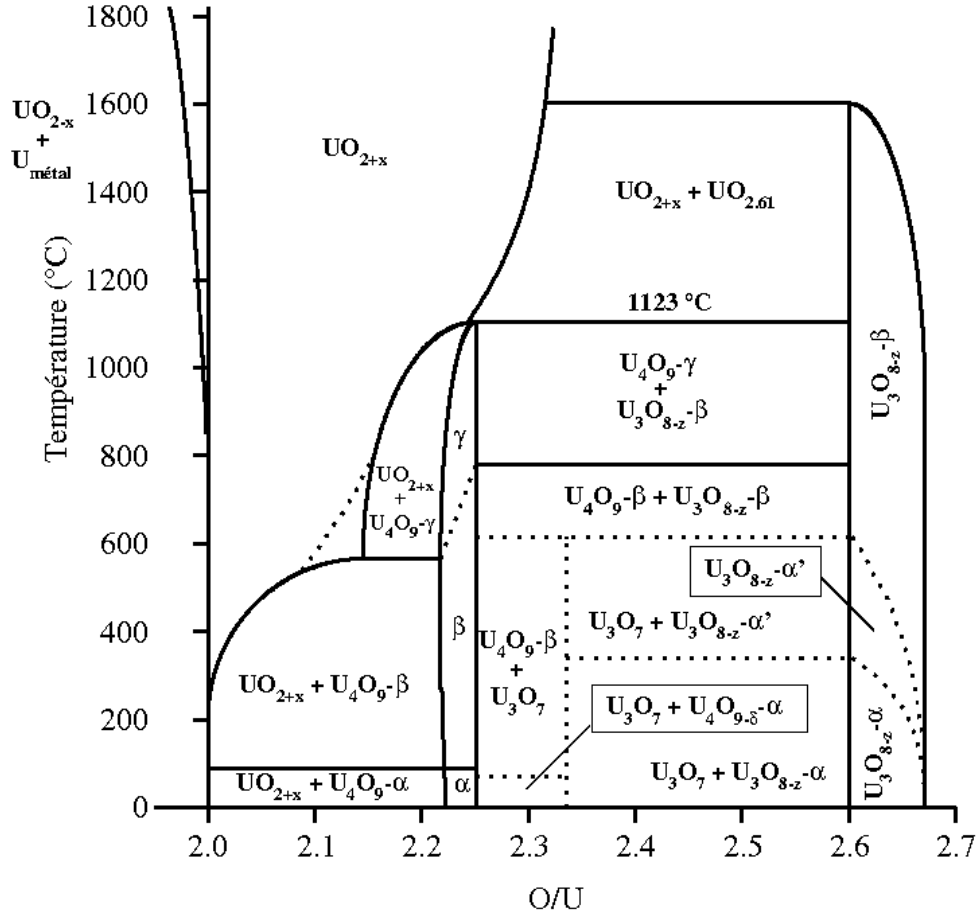


**Figure I-2.1** – Distribution radiale de température dans une pastille d' $\text{UO}_2$  pour différentes puissances linéiques (Lemaignan [2004]).

## I-2.2 Les défauts d'irradiation

### 2.2.1 Aspects cristallographiques de $\text{UO}_2$

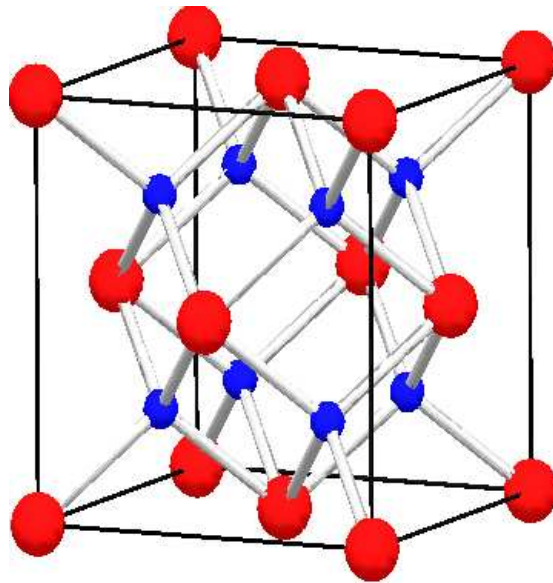
Le système U-O est complexe car il autorise une large gamme de sur et de sous-stœchiométrie. De nombreuses phases oxydes d'uranium peuvent se former suivant la température et le potentiel d'oxygène du combustible (rapport O/U). Le diagramme de phase du système O-U (voir Figure I-2.2) a été revu plusieurs fois (Rocaniere [1998]; Colmenares [1984]) et montre que le dioxyde d'uranium possède un large domaine de non-stœchiométrie notée  $\text{UO}_{2+x}$  avec  $x$  variant de  $-0.33$  à  $0.35$  à hautes températures (2300 K). Pour de plus faibles températures, la région de sous-stœchiométrie est moins importante, et en-dessous de 1400 K d'autres phases aux structures cristallographiques différentes se forment ( $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_7$ ,  $\text{UO}_3$ ). A température ambiante et pour un rapport O/U variant entre 2 et 2.2, le dioxyde d'uranium est un mélange de phases  $\text{UO}_{2+x}$  et  $\text{U}_4\text{O}_9$ , et pour des températures plus élevées, seule la phase  $\text{UO}_{2+x}$  existe.



**Figure I-2.2** – Diagramme de phase O-U (issu de Rocaniere [1998]).

Le large domaine de non-stœchiométrie du dioxyde d'uranium à haute température est dû à la structure cristalline du dioxyde d'uranium ainsi qu'aux différentes valences de l'uranium ( $U^{IV}$ ,  $U^V$ ,  $U^{VI}$ ). Le dioxyde d'uranium stœchiométrique cristallise dans la structure cristallographique de type fluorine ( $CaF_2$ ), et appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Les atomes d'uranium forment un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'oxygène occupent les sites tétraédriques, formant ainsi un réseau cubique simple (voir Figure I-2.3). La structure cristalline du dioxyde d'uranium permet d'accomoder un grand nombre de défauts sans changement de phase, et c'est ce qui permet au dioxyde d'uranium d'adopter de larges variations de stœchiométrie.

Il existe des défauts simples dans le dioxyde d'uranium, comme les lacunes (notées  $V$  pour *vacancy*) et les interstitiels (notés  $I$ ), et des défauts composés comme les paires de Frenkel (notées  $PF$ ), les bilacunes (notées  $DV$  pour *divacancy*) et les défauts de Schottky (notés  $Sch$ ) (voir Figure I-2.4).



**Figure I-2.3** – Structure cristallographique du dioxyde d’uranium. Les atomes d’uranium sont représentés par des sphères rouges et les atomes d’oxygène par des petites sphères bleues.

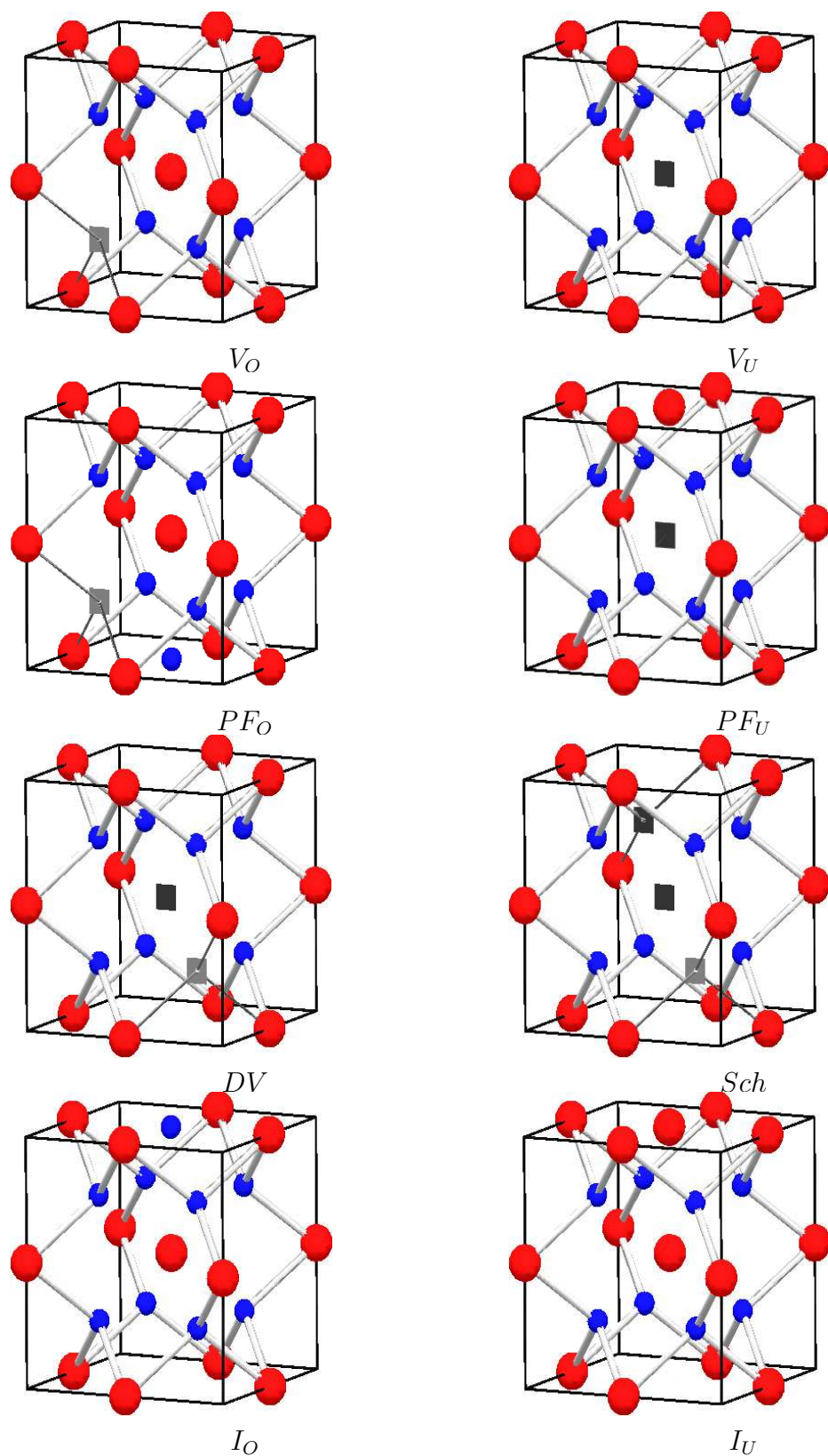
Une lacune consiste en l’absence d’un atome dans un site cristallin. Ce défaut peut être créé par migration d’un atome venant en surface du cristal. Dans le dioxyde d’uranium il existe deux types de lacunes : les lacunes d’oxygène et d’uranium. Ces sites lacunaires permettent aux produits de fission créés lors de l’irradiation de s’incorporer dans le dioxyde d’uranium.

Le défaut inverse de la lacune est la présence d’un atome supplémentaire dans un site interstitiel du cristal. Dans le dioxyde d’uranium il existe donc des interstitiels d’uranium et d’oxygène. Dans le combustible soumis à l’irradiation les produits de fission peuvent s’incorporer dans les sites interstitiels de la matrice.

Une paire de Frenkel résulte du déplacement d’un atome du réseau dans un site interstitiel vide créant ainsi une lacune et un atome occupant un site interstitiel. Ce phénomène est classique pour les métaux irradiés dans un réacteur nucléaire, par collision neutronique, avec fission ou simple déplacement d’atomes. De même que pour les sites lacunaires, il existe deux sortes de paires de Frenkel dans le dioxyde d’uranium : les paires de Frenkel d’oxygène et les paires de Frenkel d’uranium.

Une bilacune est un défaut composé de deux lacunes : une lacune d’oxygène et une lacune d’uranium. Ces lacunes peuvent être plus ou moins éloignées l’une de l’autre.

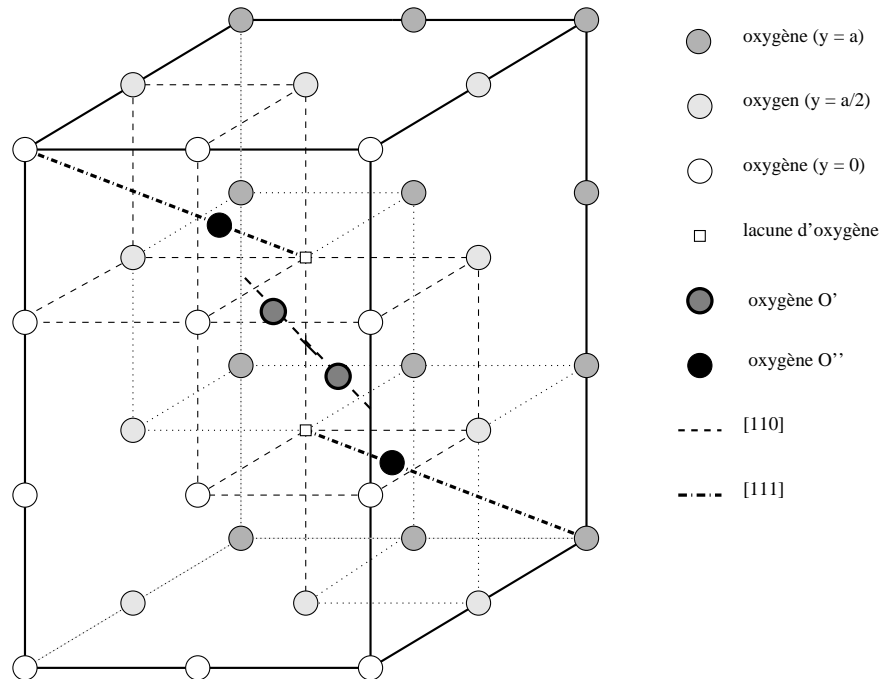
Un défaut de Schottky est un défaut neutre constitué dans le dioxyde d’uranium de trois lacunes (2 lacunes d’oxygène + 1 lacune d’uranium). L’angle formé entre les lacunes peut être variable.



**Figure I-2.4** – Différents types de défauts de structure dans le dioxyde d'uranium. Les sites oxygène vides sont en gris et les sites uranium vides en noir. Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères rouges et les atomes d'oxygène par des sphères bleues.

Il existe des défauts plus complexes comme les clusters de Willis, les dislocations (défauts linéaires) ou encore les joints de grains (défauts bidimensionnels).

En sur-stœchiométrie, les atomes d'oxygène supplémentaires s'insèrent dans les sites interstitiels de la matrice sans perturbation de la position des atomes d'uranium. Willis [1964, 1978]; Murray et Willis [1990]; Goff et al. [1992] ont déterminé par diffraction neutronique la position des atomes d'oxygène interstitiels. Willis [1964] a montré le premier qu'ils s'insèrent dans le réseau en déplaçant d'autres atomes d'oxygène situés en position idéale, créant ainsi des défauts complexes. Willis [1978] a proposé les clusters 2 : 2 : 2 décrits à partir de deux types d'oxygène interstitiels :  $O'$  et  $O''$ . Les sites  $O'$  se trouvent aux positions  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + v, \frac{1}{2} + v)$  avec  $v \simeq 0.13$ . Les sites  $O''$  se trouvent aux positions  $(\frac{1}{2} + w, \frac{1}{2} + w, \frac{1}{2} + w)$  avec  $w \simeq 0.13$ . Deux atomes d'oxygène se trouvent en position  $O'$  causant le déplacement de deux atomes d'oxygène de la matrice dans la direction  $[111]$  en position  $O''$  (voir Figure I-2.5). Il existe d'autres clusters que le cluster de Willis 2 : 2 : 2, comme le cluster cuboctaédrique 8 : 12 : 1 (Murray et Willis [1990]).



**Figure I-2.5** – Cluster de Willis. Seul le sous-réseau des atomes d'oxygène dans  $UO_2$  est représenté.

Une dislocation est un défaut linéaire constitué par un demi-plan autour duquel les plans voisins présentent une distorsion. La dislocation se traduit donc par une zone perturbée autour d'une ligne de dislocation.

Le combustible nucléaire, matériau polycristallin, est constitué d'agrégats de petits cristaux ou grains d'orientations différentes reliés entre eux par des surfaces de raccordement appelées joints de grains. Les joints de grains peuvent jouer le rôle de sources ou de puits de défauts ponctuels ou de dislocations. Les atomes d'impureté peuvent ségréger aux joints de grains et

des bulles peuvent se former. C'est aux joints de grains que les produits de fission sont susceptibles de réagir entre eux pour former des précipités solides. Notons que les joints de grains sont généralement considérés comme des chemins de diffusion préférentiels (Akabori et Fukuda [1991]; Olander et Dooley [1986]; Speight et Turnbull [1977]).

Nous nous sommes intéressés au cours de la présente étude aux défauts de structure les plus simples de type lacunes, sites interstitiels, paires de Frenkel, bilacunes et défauts de Schottky.

## 2.2.2 Évolution des défauts au cours du temps en irradiation

### Formation des défauts :

Les énergies mises en jeu lors de l'agitation thermique sont de l'ordre de l'électron-volt, alors que l'énergie issue du choc d'un neutron rapide sur un noyau à l'intérieur d'un matériau peut être 1000 fois plus importante. Si l'énergie incidente est de l'ordre de quelques électrons-volt, l'atome choqué, retenu par ses voisins, se met à vibrer. L'énergie transmise est alors intégralement transformée en chaleur. Mais si l'énergie incidente est de l'ordre de la centaine d'électrons-volts, les atomes voisins ne peuvent plus retenir l'atome, créant ainsi une lacune plus un interstitiel. Chaque fission crée ainsi environ 25000 paires de Frenkel d'uranium ou de plutonium (Bailly et al. [1997]). Si après ce premier choc l'atome déplacé possède une énergie suffisante, il va, via des chocs élastiques, déplacer d'autres atomes en cascade jusqu'à ce que les atomes, ayant perdu au final toute leur énergie dans le réseau, restent en interstitiel. Les collisions secondaires dues aux atomes déplacés sont beaucoup plus nombreuses et localisées que les collisions primaires dues au neutron qui peut parcourir plusieurs centimètres sans choc.

### Recombinaison des défauts :

Nous pouvons citer deux types de recombinaison : la recombinaison proche et par diffusion.

Lorsque deux défauts de type opposé, lacunes et interstitiels se retrouvent au voisinage l'un de l'autre, la configuration de l'arrangement atomique local peut être instable. Tout mouvement d'un atome proche de la lacune peut permettre la disparition de l'interstitiel au dépend de la lacune. Le volume dans lequel une telle recombinaison peut avoir lieu, appelé volume de recombinaison élastique, correspond à quelques centaines d'atomes. Il est généralement assez anisotrope. Cette recombinaison ne fait pas intervenir de diffusion (pas de barrière énergétique à franchir), elle est athermique et a lieu en quelques vibrations de réseau. Immédiatement après le passage du neutron, les paires (interstitiel + lacune) séparées de moins de quelques distances interatomiques se recombinent. C'est la recombinaison proche. Seuls les défauts restants vont ensuite évoluer pour constituer les défauts d'irradiation. A la fin de l'évènement d'une durée d'environ  $10^{-11}$  s, quelques 5000 paires de Frenkel subsistent donc, au moins à basse température.

A très basse température ( $T < 0.1T_f$  où  $T_f$  est la température de fusion de  $\text{UO}_2$ ), la diffusion est pratiquement négligeable. Au fur et à mesure que la concentration en défauts augmente, la probabilité pour les nouveaux défauts de subir la recombinaison proche augmente.

Cet effet conduit à une saturation des défauts d'irradiation et c'est ce qui explique que le dioxyde d'uranium conserve une structure cristalline cohérente (Gauthron [1986]).

Les défauts ponctuels peuvent également se recombinaison en se déplaçant sur de plus grandes distances. Il y aura recombinaison après diffusion. La diffusion des interstitiels étant très rapide devant celle des lacunes, ce sont essentiellement les interstitiels qui vont rencontrer les lacunes.

Au-dessus de  $0.1T_f$ , et pour un flux neutronique élevé, les défauts évoluent par diffusion et se rencontrent. Cela entraîne une ségrégation des interstitiels et des lacunes, ainsi que des recombinaisons différées. Les défauts ponctuels peuvent s'agréger entre eux. Deux lacunes se rencontrant formeront une bilacune ou trilacune, défaut moins énergétique que la somme des deux lacunes, mais moins mobile. De proche en proche, des lacunes vont s'agglomérer. Deux configurations sont alors envisageables : une configuration tridimensionnelle donnant naissance à une cavité, ou une configuration plane sous forme d'un disque (disques d'interstitiels ou de lacunes). Le bilan énergétique de la formation des défauts permet de montrer que la formation de disques de lacunes, c'est à dire d'une boucle de dislocation lacunaire, est énergétiquement plus favorable que la formation de cavités (Lemaignan [2004]). Ces boucles évoluent en capturant sur leur périphérie des lacunes et/ou des interstitiels. L'agglomération des interstitiels ne peut avoir lieu que sous forme de disques d'interstitiels. On a alors des boucles de dislocation interstitielles. Ces boucles (d'interstitiels ou de lacunes) sont relativement petites et de densité élevée (diamètre moyen de 10 à 50 nm pour une densité de  $10^{21}$  à  $10^{23} \text{ m}^{-3}$ ).

A moyenne température (entre  $0.3T_f$  et  $0.5T_f$ ), quand la mobilité des lacunes augmente, ces dernières peuvent rencontrer en diffusant, les atomes de gaz créés lors de la fission. Ceux-ci catalysent alors la ségrégation des lacunes isolées précédentes. Le phénomène se localise autour du noyau de gaz. Lorsque quelques centaines de lacunes ont ainsi ségrégué, on peut parler de cavité stable (le réseau cristallin environnant ne s'écroule pas comme dans une boucle de lacune). Quand la cavité atteint une certaine taille, elle commence à capturer des interstitiels et des lacunes, ce qui équivaut à la recombinaison.

A température élevée (supérieure à  $0.5T_f$ ), la diffusion des atomes devient telle qu'il y a recombinaison avant ségrégation et cet effet est d'autant plus important que la température est élevée.

Dans leur mouvement, les défauts ponctuels peuvent rencontrer des défauts cristallins sur lesquels ils vont disparaître. C'est en particulier le cas sur les dislocations, les interfaces, les joints de grains, ou les surfaces de cavités. Ceci induit une montée des dislocations et donc une déformation de la structure. Comme les dislocations forment un réseau et sont ancrées sous forme de segments, ces segments voient leur longueur augmenter. Au cours de l'irradiation, la densité de dislocation augmente.

### **Cinétique de recombinaison :**

La vitesse de création des interstitiels et des lacunes est identique. Au début de l'irradiation, la concentration en interstitiels et en lacunes est pratiquement nulle et ces concentrations vont augmenter linéairement avec le temps.

Au bout d'un certain temps, la concentration en lacunes et interstitiels est telle qu'il va y avoir des recombinaisons. Tout défaut ponctuel sera donc annihilé par son défaut antagoniste,

et le rapport des concentration en lacunes et interstitiels est constant.

Comme les défauts lacunaires et interstitiels n'ont pas les mêmes propriétés pour la diffusion et les interactions avec les dislocations, au bout d'un certain temps, les interstitiels, plus mobiles et d'interaction élevée avec les dislocations vont disparaître sur les dislocations et les surfaces. La diminution des interstitiels rend moins probable l'élimination des lacunes sur ces défauts. La concentration en lacunes va peu à peu augmenter. La concentration en lacunes devient alors très grande par rapport à celle des interstitiels ( $10^3$  à  $10^4$  fois plus élevée).

Du fait de la forte concentration en lacunes ( $\simeq 10^{-5}$ ) sous irradiation, on dit abusivement que l'irradiation crée des lacunes. En fait, il y a autant de lacunes et d'interstitiels créés, mais ces derniers disparaissent beaucoup plus vite que les lacunes (Lemaignan [2004]).

## I-2.3 Oxydation du combustible

L'oxygène est le produit de fission dont le rendement est le plus important car chaque fission de  $^{235}\text{U}$  libère deux atomes d'oxygène stables. Cela implique qu'en l'absence de tout autre mécanisme consommateur d'oxygène, la fission de l'uranium dans  $\text{UO}_2$  est oxydante. L'oxyde initialement stœchiométrique, va graduellement devenir sur-stœchiométrique sous irradiation. Cela pourrait causer des problèmes en matière de sûreté car l'oxydation provoque des variations de volume, des changements dans les coefficients de diffusion thermiques (Matzke [1987, 1969]), dans la conductivité thermique, ainsi que dans l'état chimique et la solubilité des produits de fission (Matzke [1995]). Cependant, plusieurs éléments consommateurs d'oxygène sont présents ou créés dans le combustible irradié. Par exemple, la surface interne de la gaine en zircaloy s'oxyde, et consomme l'oxygène libéré en périphérie de pastille. Ce phénomène est encore plus important lorsque l'interaction entre le combustible et la gaine est établie. Un autre effet, plus important encore est que certains produits de fission ( $\mathcal{PF}$ ), plus avides en oxygène que  $\text{UO}_2$  (comme Ba et Zr), dont l'équilibre d'oxydation se trouve en-dessous du potentiel d'oxygène du combustible, s'oxydent à une température donnée (voir Figure I-2.6).

- Si l'oxyde formé  $(\mathcal{PF})\text{O}_\alpha$  est très soluble dans  $\text{UO}_2$ , le produit de fission se place en substitution de l'uranium dans la matrice, et l'oxygène qui lui est lié continue à participer à l'écart à la stœchiométrie. Cependant, même si le rendement de fission de l'élément est élevé, la quantité de produit de fission soluble dans  $\text{UO}_2$  est faible devant la quantité d'atomes d'uranium.
- Si l'oxyde  $(\mathcal{PF})\text{O}_\alpha$  est insoluble dans la matrice, il précipite. L'oxygène consommé ne participe plus à la déviation stœchiométrique et le nouveau système à considérer est une phase séparée avec une structure cristallographique différente de la matrice  $\text{UO}_2$  (Nicaise [2004]).

Cela conduit à une faible augmentation du potentiel d'oxygène. De plus, une grande partie des éléments susceptibles de s'oxyder sont trivalents alors que l'uranium est tétravalent. Le bilan de ces phénomènes conduit à une augmentation du rapport O/M du combustible irradié (où M représente la quantité d'atomes d'uranium et de produits de fission en solution solide et O représente la quantité d'atomes d'oxygène disponibles). Notons que la fission du plutonium conduit à la création de produits de fission globalement moins avides en oxygène que ceux créés par la fission de l'uranium 235. Ceci implique qu'au fur et à mesure de l'irradiation, le combustible est de plus en plus oxydé du fait de la formation des produits créés par la fission



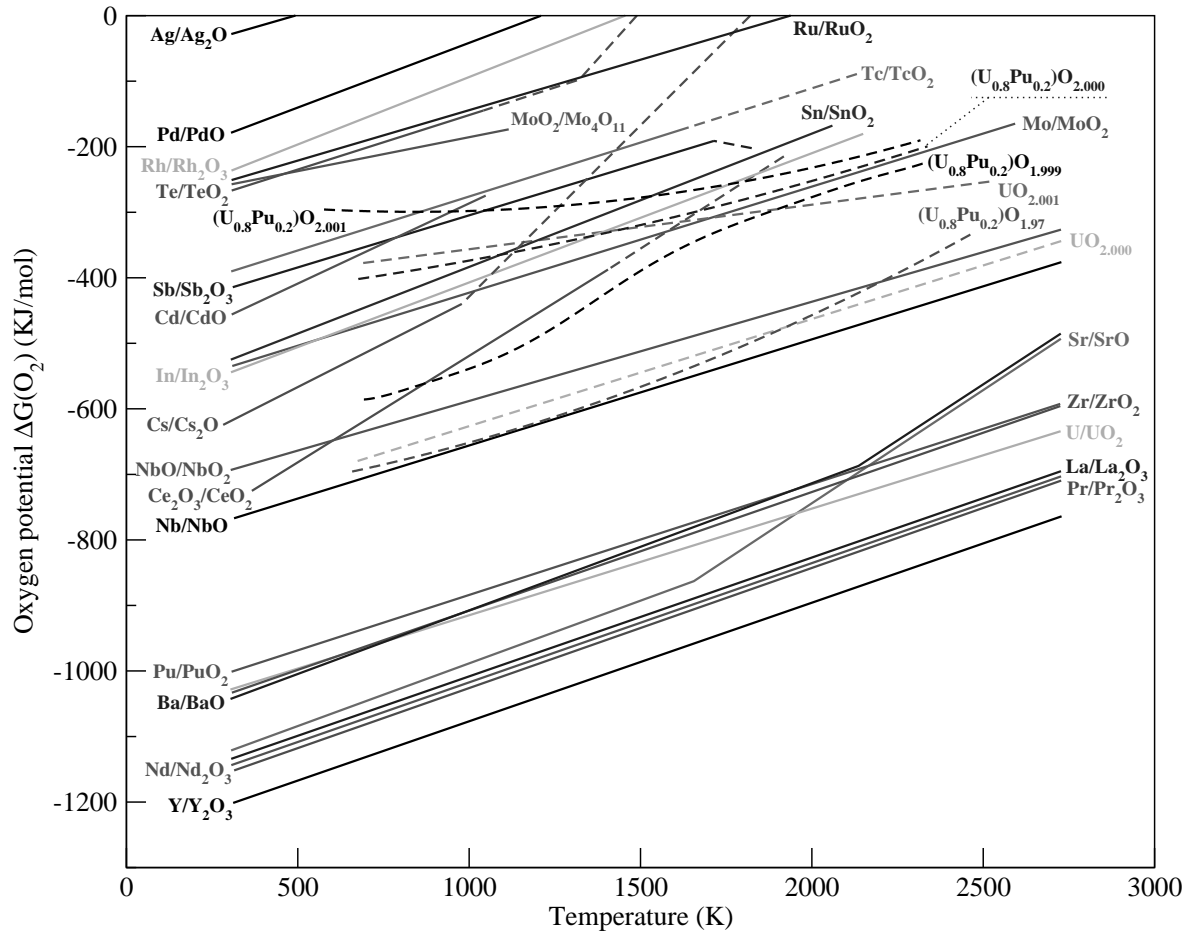
du plutonium 239 qui provient de la capture d'un neutron par l'uranium 235. Ceci explique également que le combustible MOX est plus oxydé que ne l'est le dioxyde d'uranium irradié.

L'état d'oxydation du combustible est souvent représenté par le rapport oxygène/uranium (O/U) qui est égal à  $2 \pm x$  dans  $\text{UO}_{2 \pm x}$ , où  $x$  décrit l'écart à la stœchiométrie. L'état d'oxydation peut également être représenté par le potentiel d'oxygène,  $\Delta G_{O_2} = RT \ln(p_{O_2})$ , où  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K), et  $p_{O_2}$  est le rapport de la pression partielle d'oxygène à la pression de l'état de référence. Cette relation est importante car elle permet de déterminer l'évolution du rapport O/U avec l'irradiation. Lindemer et Besmann [1985] ont établi une corrélation du potentiel d'oxygène en fonction de  $x$  et de  $T$  à partir de mesures expérimentales sur  $\text{UO}_{2 \pm x}$ . Ils ont proposé les relations du tableau I-2.3. Ces expressions ont été obtenues en considérant que  $\text{UO}_{2 \pm x}$  est une solution idéale de l'oxyde  $\text{UO}_2$  et d'un autre oxyde d'uranium, et sont basées sur un formalisme d'action de masse. Les paramètres ont été déterminés de façon empirique. A partir de ces équations nous pouvons déduire que de grandes variations de potentiel d'oxygène conduisent à de faibles déviations par rapport à la stœchiométrie, ce qui est en accord avec les études de Walker et al. [2005]; Spino et Peerani [2008]. Walker et al. [2005] ont montré que dans un combustible présentant un taux de combustion moyen de 102 GWj/t, la stœchiométrie du combustible peut varier de 1.991 à  $2.005 \pm 0.008$  sous irradiation, et Spino et Peerani [2008] ont montré sur la base de travaux antérieurs, pour des taux de combustion variant de 50 à 100 GWj/t à 1273 K, que la stœchiométrie du combustible varie entre 2.000 et 2.005 pour des potentiels d'oxygène variant entre  $-400$  et  $-250 \text{ kJ/mol}$ .

Domaine de validité	Potentiel d'oxygène ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
$\text{UO}_{2-x}$	$-1300 + 0.2257T - 3RT \ln \left( \frac{1.5x}{(1+x)^{2/3}(1-0.5x)^{1/3}} \right)$
$\text{UO}_{2.0}$ ( $T < 3015 \text{ K}$ )	$-897 + 0.2248T$
$\text{U}_{2+x}$ ( $0 < x < 0.01$ )	$-360 + 0.214T + 4RT \ln \frac{2x(1-2x)}{(1-4x)^2}$
$\text{U}_{2+x}$ ( $x > 0.01$ )	$-312.8 + 0.216T + 2RT \ln \frac{x(1-2x)^2}{(1-3x)^3}$

**Tableau I-2.1** – Expression du potentiel d'oxygène de  $\text{UO}_{2 \pm x}$  en fonction de  $x$  et de  $T$  (Lindemer et Besmann [1985]).

Le molybdène joue un rôle important dans l'évolution du potentiel d'oxygène du combustible (Matzke [1995]; Park et al. [1997]; Nicoll et al. [1997]). En effet, le molybdène a un fort rendement de fission, et l'équilibre thermodynamique du couple Mo/MoO<sub>2</sub> se trouve à un potentiel d'oxygène d'environ  $-400 \text{ kJ/mol}$  pour des températures atteintes habituellement dans le combustible (autour de 1273 K). C'est donc un produit de fission très consommateur d'oxygène, il peut s'oxyder facilement en MoO<sub>2</sub> avant que la sur-stœchiométrie du combustible n'atteigne  $10^{-3}$  pour des températures inférieures à 1750 K (voir Figure I-2.6). Il a été isolé comme l'élément qui contrôle la stœchiométrie du combustible (Matzke [1995]). Notons cependant que pour des taux de combustion très élevés ( $> 100 \text{ GWj/t}$ ), la formation de MoO<sub>2</sub> ne joue plus le rôle de tampon pour l'oxydation du combustible car le potentiel d'oxygène du combustible est plus élevé que celui du couple Mo/MoO<sub>2</sub> (Walker et al. [2005]). Il faut aussi noter que vers 1273 K, le composé MoO<sub>2</sub> se volatilise. Le molybdène n'est pas présent uniquement sous forme de MoO<sub>2</sub> dans le combustible, il est également présent dans les inclusions métalliques aux joints de grains et à la surface interne des bulles de gaz intergranulaires.

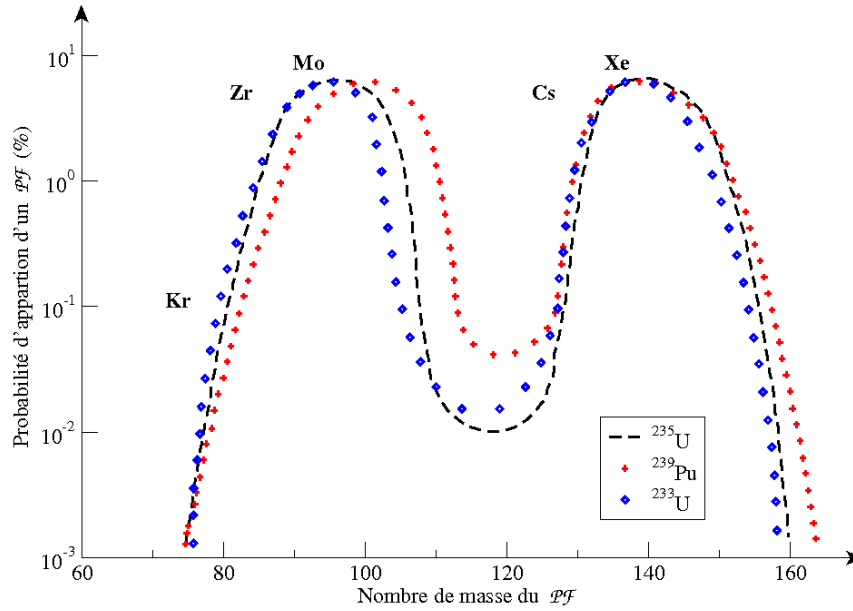


**Figure I-2.6** – Diagramme d'Ellingham (Kleykamp [1985]). Les produits de fission se trouvant à une température donnée sous la droite du couple U/VO<sub>2</sub> peuvent se trouver sous forme oxydée.

## I-2.4 Création des produits de fission

La fission de l'uranium ou du plutonium donne naissance à deux fragments de fission. La fission étant généralement dissymétrique, elle donne naissance à un atome léger et un atome lourd. Les fragments de fission ainsi créés, généralement radioactifs, décroissent par désintégrations radioactives successives jusqu'à atteindre une forme stable ou quasi stable ( $T_{1/2}$  supérieure à quelques années) appelée produit de fission. Afin d'évaluer le comportement chimique des produits de fission, il est donc nécessaire d'avoir un bilan après une durée importante d'irradiation (voir Tableau I-2.4).

Dans le Tableau I-2.4 les produits de fission ont été classés selon leur forme chimique : les produits de fission qui ont des propriétés chimiques semblables à celles de l'uranium comme l'yttrium ou le zirconium, les éléments qui se réduisent facilement comme le molybdène, le technétium, les platinoïdes, les halogènes, les alcalins relativement volatils comme le césium, et les gaz insolubles dans le dioxyde d'uranium. Ces derniers sont en sursaturation dans la



**Figure I-2.7** – Distribution des produits de fission (Valin [1999]).

matrice combustible et vont chercher à la quitter durant l'irradiation.

Nous pouvons remarquer sur la Figure I-2.7 que certains produits de fission tels que le molybdène, le césium, le xénon et le zirconium ont une probabilité d'apparition élevée et que leur rendement après un an d'irradiation dans un combustible possédant un taux de combustion de 40 GWj/t est important comparé aux autres produits de fission.

### 2.4.1 Distribution des produits de fission

L'énergie des neutrons thermiques responsables de la fission étant trop faible pour parcourir l'intégralité radiale de la pastille, la densité de fission n'est pas uniforme dans la pastille. Elle est beaucoup plus élevée en périphérie qu'au centre où les neutrons ont perdu leur énergie cinétique. La concentration en produits de fission n'est donc pas uniforme dans la pastille ; 60% des produits de fission créés se trouvent en périphérie de pastille. Il peut y avoir une redistribution des produits de fission induite par l'irradiation plus précisément par la force motrice liée au gradient de concentration. Les produits de fission peuvent diffuser par un mécanisme intergranulaire, à la surface des grains ou en phase gaz le long des joints de grains. Cependant, ils ne sont pas tous susceptibles de diffuser par ces mécanismes et peuvent être piégés dans des phases séparées, donc l'homogénéisation n'est jamais totale (Nicaise [2004]).

La densité de fission augmente au cours des premiers cycles car les atomes fertiles sont devenus fissiles sous l'effet des neutrons thermiques. Puis, elle diminue quand tous les atomes fertiles sont devenus fissiles. Les atomes fissiles sont consommés mais ne sont plus produits.

La répartition des produits de fission dans la pastille induit un gradient de taux de combustion, plus élevé en périphérie qu'au centre de la pastille combustible. Le fluide caloporteur qui entoure les crayons combustibles, induit un gradient thermique inverse ; la température du

Type de produit de fission	Nature chimique	Proportion des principaux $\mathcal{PF}$	
		$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$
Gaz	Kr	2.1	0.9
	Xe	13.7	12.3
Volatils	Cs	7.5	10.8
	I	0.4	1.1
	Te	1.1	1.7
Métaux (Inclusions)	Ru	6.1	10.9
	Pd	0.8	7.5
	Tc	3.2	3.1
	Rh	1.4	3.6
Mixte $\updownarrow$	Mo	12.9	11.6
Oxydes insolubles (Inclusions)	Ba	3.4	3.6
	Sr	1.9	0.7
Mixte $\updownarrow$	Zr	16.5	9.7
Oxydes solubles	Ce	6.7	5.6
	Y	2.5	0.9
	Nd	10.5	8.2
	Pr	3.0	2.7
	La	3.6	2.9
Autres éléments mineurs		3.2	2.1

**Tableau I-2.2** – Proportion des produits de fission classés par familles chimiques pour une fission par le  $^{235}\text{U}$  et le  $^{239}\text{Pu}$  en neutrons thermiques pour  $TC = 40 \text{ GWj/tU}$  après un an d'irradiation (Lemaignan [2004]).

combustible est toujours beaucoup plus élevée au centre qu'en périphérie de pastille. Le gradient de température agit comme une contre-force à la migration des produits de fission vers le centre de la pastille. Notons également qu'il existe un gradient thermique entre les extrémités froides du crayon et le centre, plus chaud.

## 2.4.2 Relâchement de produits de fission

Comme nous l'avons mentionné, la connaissance de la quantité de produits de fission dans le combustible, la détermination du taux de relâchement et la compréhension des mécanismes de relâchement des produits de fission hors du combustible est primordiale pour mesurer les conséquences radiobiologiques des accidents graves.

En conditions normales de fonctionnement, le relâchement n'est pas nul même s'il est faible. Les gaz de fission peuvent quitter le combustible par le recul ( $E_{recul}$ ) correspondant à la sortie de l'atome lors de son parcours initial, ou par pulvérisation (le  $\mathcal{PF}$  quitte le combustible

en entraînant une partie du combustible présent en surface avec lui et donc des atomes de gaz de fission présents).

Lors d'un transitoire de puissance (au-delà de 1400 K), il y a diffusion thermique et les atomes peuvent diffuser jusqu'aux joints de grains. Les gaz de fission se rassemblent et peuvent donner naissance à la formation de bulles lenticulaires ou de canaux tridimensionnels au niveau des joints triples. Les bulles aux joints de grains forment des réseaux ouverts sur l'extérieur ou sur des fissures, et les atomes qui arrivent par diffusion aux joints de grains peuvent s'évacuer. Par l'intermédiaire des canaux formés les gaz de fission rejoignent le jeu entre le combustible et le plénum (volume libre entre l'extrémité de la colonne de pastille de combustible et l'extrémité de la partie interne du bouchon en partie basse). La fraction de produits de fission relâchée du combustible se trouve entre la gaine et le combustible. La mauvaise conductibilité des gaz rares par rapport à l'hélium de remplissage ( $\lambda_{He} = 20\lambda_{Xe}$ ) entraîne une dégradation du transfert thermique, d'où une élévation de température du combustible. Le relâchement s'active donc thermiquement et devient important.

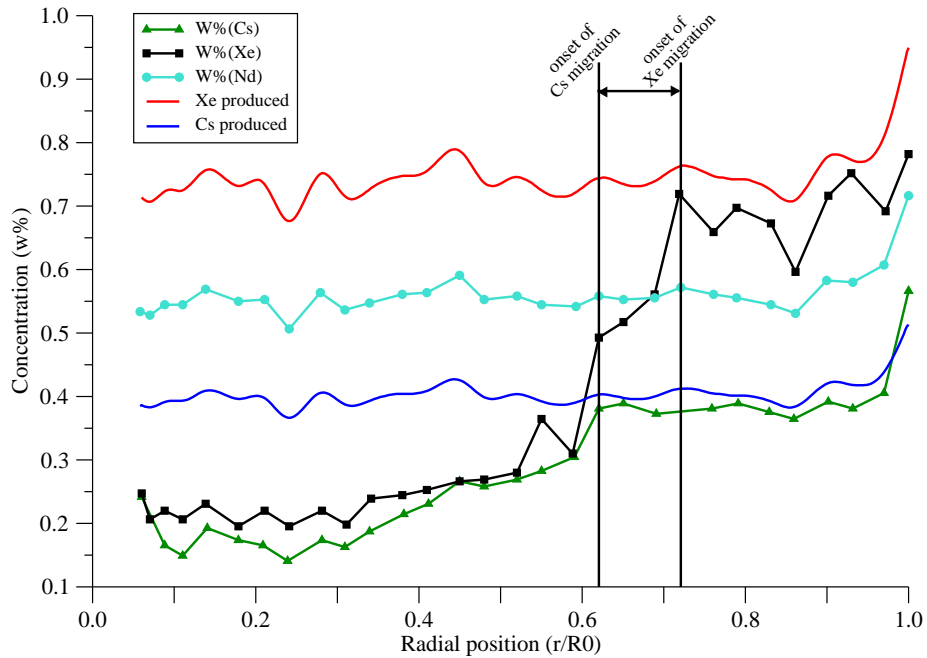
Le relâchement n'est pas uniforme dans la pastille combustible, du fait des forts gradients de taux de combustion et de température entre le centre de la pastille (faible taux de combustion et température élevée) et la périphérie (taux de combustion élevé et faible température). Le taux de relâchement des produits de fission est donc beaucoup plus élevé au centre qu'en périphérie de pastille comme le montre la Figure I-2.8.

Le relâchement des produits de fission hors du combustible dépend également de leur forme chimique dans le combustible en fonction du taux de combustion et de la température.

### 2.4.3 Physico-chimie des produits de fission

La forme chimique des produits de fission dans le combustible joue un rôle très important sur les propriétés du combustible en irradiation puisqu'elle modifie ses propriétés de conduction thermique, son paramètre de maille et donc son volume, peut induire un gonflement du combustible, et modifie sa stœchiométrie. La forme chimique des produits de fission a également une influence sur leur cinétique et leur taux de relâchement hors du combustible. Les produits de fission sont généralement classés en quatre groupes suivant leur forme chimique dans le combustible :

- les produits de fission gazeux ou volatils : Xe, Kr, Br, I, Cs, Rb, Te. Ils forment des précipités ou des bulles de gaz dans les grains ou aux joints de grains.
- Les produits de fission formant des précipités métalliques : Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te. Ils peuvent migrer et former des précipités dans le grain ou aux joints de grains. Ces précipités sont le plus souvent appelés "phase blanche" ou encore "particules comportant 5 métaux de transition" car les précipités formés sont principalement constituées de Mo, Tc, Ru, Rh, et Pd.
- Les produits de fission formant des précipités d'oxydes simples ou complexes : Cs, Mo, Rb, Ba, Zr, Nb, Te, Sr. Les précipités complexes sont appelés "phase grise" (Kleykamp [1985]). Les oxydes ternaires formés sont principalement de structure perovskite. Les principaux constituants de cette phase sont Ba, Zr, U, Pu avec un peu moins de Sr, Mo, Te, Cs, Rb, et des lanthanides. La faible proportion de césium et de rubidium dans cette phase, malgré leur fort rendement de fission, est dû à leur forte volatilité.



**Figure I-2.8** – Distribution radiale des produits de fission xénon, césium et néodyme dans une pastille combustible REP. Le crayon a été soumis à une rampe de puissance causant une augmentation de température et la migration de Cs et Xe (Van den Berghe [2001]).

- Les produits de fission dissous dans la matrice oxyde : Sr, Zr, Nb, Y, Pm, et les lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pr, Sm). Ils s’incorporent généralement dans un site uranium de la matrice fluorine (Grimes et Catlow [1991]).

A partir de ce classement nous pouvons remarquer que certains produits de fission comme le césium, le molybdène ou encore le zirconium, se trouvent dans plusieurs groupes. En effet, l’état chimique et la solubilité des produits de fission dépendent fortement du potentiel d’oxygène du combustible et de la température (Sari et al. [1979]; Ball et al. [1989]; Cordfunke et Konings [1988]; Imoto [1986]). Par exemple, les produits de fission formant des précipités métalliques peuvent s’oxyder au-delà d’une certaine valeur du potentiel d’oxygène (voir Figure I-2.6). Ils se trouvent alors soit sous forme de précipité oxyde soit sous forme d’oxyde en solution solide dans le combustible.

Notons que les précipités d’oxydes complexes se forment pour des températures supérieures à environ 1400 K, températures rencontrées en transitoires de puissance, en situations accidentelles (Thomas et al. [1992]) ou encore dans les combustibles des RNR (Tourasse et al. [1992]), où les produits de fission peuvent réagir entre eux ou avec le combustible aux joints de grains, et former des précipités d’oxydes de produits de fission ternaires ou plus complexes (Kleykamp [1985]; Cordfunke et Konings [1993]). Le relâchement de produits de fission mesuré peut alors être dû à la vaporisation de ces phases condensées ou à leur destruction.

La formation de phases condensées de produits de fission est d'intérêt majeur pour les études de sûreté car elle modifie leur volatilité, elle contrôle les pressions partielles des composés de produits de fission et détermine leur fraction dans la phase gaz, et leur relâchement hors du combustible. De plus, la formation de précipités d'oxydes solides par réaction avec le zirconium de la gaine peut entraîner la corrosion de cette dernière et la fragilise (Maeda et al. [2005]; Tourasse et al. [1992]). Notons que pour des températures supérieures à 1400 K, les limitations cinétiques ne jouent pas un rôle prédominant, et les réactions chimiques qui ont lieu durant une séquence accidentelle seront très rapides (Cordfunke et Konings [1993]).

Nous nous attacherons plus particulièrement à la physico-chimie du césium dans le combustible. En fonctionnement normal de réacteur REP, la plus grande partie du césium reste dans la matrice  $\text{UO}_2$  sans ségrégation détectable aux joints de grains (Thomas et al. [1992]). Il ne forme pas de phase condensée détectable au MET pour des taux de combustion allant jusqu'à au moins 48 GWj/t et une température maximale au centre de la pastille de 1700 K. Pour des températures suffisamment élevées, le césium, élément très réactif et peu soluble dans le dioxyde d'uranium (Kleykamp [1993]), peut former des phases séparées en réagissant aux joints de grains entre autre avec l'oxygène, l'iode, le tellure, le molybdène, le zirconium (Gittus et al. [1989]) ou le combustible (Fee et Johnson [1978]; Une [1985]). Il peut ainsi former des uranates de différentes valences (Van den Berghe [2001]), des molybdates et des zirconates, du  $\text{CsI}$  gazeux ou du  $\text{Cs}_2\text{Te}$  (Imoto [1986]; Cordfunke et Konings [1988]). L'essentiel de l'iode, dont le rendement de fission est 10 fois moins important que celui du césium, est supposé réagir avec le césium pour former  $\text{CsI}$  (Cordfunke et Konings [1988, 1993]; Cubicciotti et Sanecki [1978]; Kleykamp [1985]). Cette hypothèse est cependant discutable d'après (Prussin et al. [1988]) car l'iode migre plus vite que le césium, et le césium et l'iode ne sont pas localisés aux mêmes endroits de la pastille combustible. De même, le césium peut réagir avec le tellure pour former  $\text{Cs}_2\text{Te}$ . Le rendement de fission du tellure est beaucoup plus faible que celui du césium (environ 5 fois plus faible (Cordfunke et Konings [1993])). Les principaux éléments susceptibles de réagir avec le césium sont donc le combustible (Fee et Johnson [1978] et Une [1985]), le molybdène et le zirconium de la gaine ou issu de la fission.

- Les uranates de césium :

Le système Cs-U-O est complexe mais est l'un des systèmes ternaire d'oxyde d'uranium le mieux caractérisé (Cordfunke et al. [1975]; Fee et Johnson [1981a, 1978]; Lindemer et Besmann [1981]; Van den Berghe [2001]; Van den Berghe et al. [2002, 2000]). Il comprend un grand nombre de composés d'uranates de césium (VI), tels que  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_4\text{U}_5\text{O}_{17}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_5\text{O}_{16}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  et  $\text{Cs}_2\text{U}_{15}\text{O}_{46}$ . D'autres uranates tels que  $\text{Cs}_2\text{U}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{19}$  ont été mentionnés dans des études du système Cs-U-O mais leur présence n'a pas été confirmée dans le combustible (Cordfunke et al. [1975]). Des phases avec un degré d'oxydation moyen de l'uranium inférieur à 6 telles que  $\text{Cs}_4\text{U}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cs}_2\text{U}_6\text{O}_{18}$  et  $\text{Cs}_2\text{U}_9\text{O}_{27}$  sont connues. L'urate simple de degré V,  $\text{CsUO}_3$ , et de degré IV,  $\text{Cs}_2\text{UO}_3$  n'ont pas été mentionnés.

D'après le diagramme de phase du système Cs-U-O proposé par Lindemer et Besmann [1981] (voir Figure I-2.9),  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$  et  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$  sont les seuls uranates qui ont une connexion directe avec  $\text{UO}_2$  et Cs. Si l'on considère le système combustible-produits de fission à l'équilibre thermodynamique, une telle connexion est nécessaire pour la formation de ces composés. Les calculs thermodynamiques réalisés par Cordfunke et Konings [1990], et par Taylor [2002] à 1200 K, conduisent à la conclusion que ces trois uranates de césium sont les plus

importants dans le combustible.

D'après Taylor [2002],  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  est la phase qui représente le mieux la formation d'uranate de césium dans  $\text{UO}_2$  à des températures inférieures à 2000 K. Au-dessus de cette température,  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  n'est plus stable et les uranates  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$  doivent être considérés.

Par des calculs de thermodynamique Ugajin et al. [1996] montrent que  $\text{UO}_{2\pm x}$  coexiste avec  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  pour un potentiel d'oxygène entre  $-260$  et  $-509$  kJ/mol, et avec  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$  entre  $-209$  et  $-260$  kJ/mol.  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$  est donc stable au contact de  $\text{UO}_2$  dans des conditions plus oxydantes que  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ .

Il faut cependant remarquer que seul  $\text{Cs}_2\text{U}_4\text{O}_{12}$  a été observé une fois dans des conditions un peu particulières, dans un combustible MOX de Réacteur à Neutrons Rapides (RNR) irradié avec une température anormalement élevée de la gaine entre 873 et 973 K (Kleykamp [1985], voir aussi Cordfunke et Konings [1988]; Walker et al. [1996]; Huang et al. [1999]). Walker et al. [1996] concluent que les uranates de césium, s'ils se forment, ne se trouvent pas en quantité significative dans l'espace pastille-gaine des combustibles  $\text{UO}_2$  pour des taux de combustion inférieurs à 80 GWj/t. Cela ne signifie pas pour autant que des uranates de césium ne se forment pas dans le combustible des REP durant les rampes de puissance au cours d'un hypothétique accident de réacteur. Notons que la formation d'uranates de césium est suspectée dans l'espace pastille-gaine des combustibles issus de réacteurs à neutrons rapides (RNR) (Fee et Johnson [1981a,b]; Cordfunke et al. [1986]), et qu'une grande concentration de césium est observée dans cette région pour des combustibles issus de RNR (Phillips et al. [1974]).

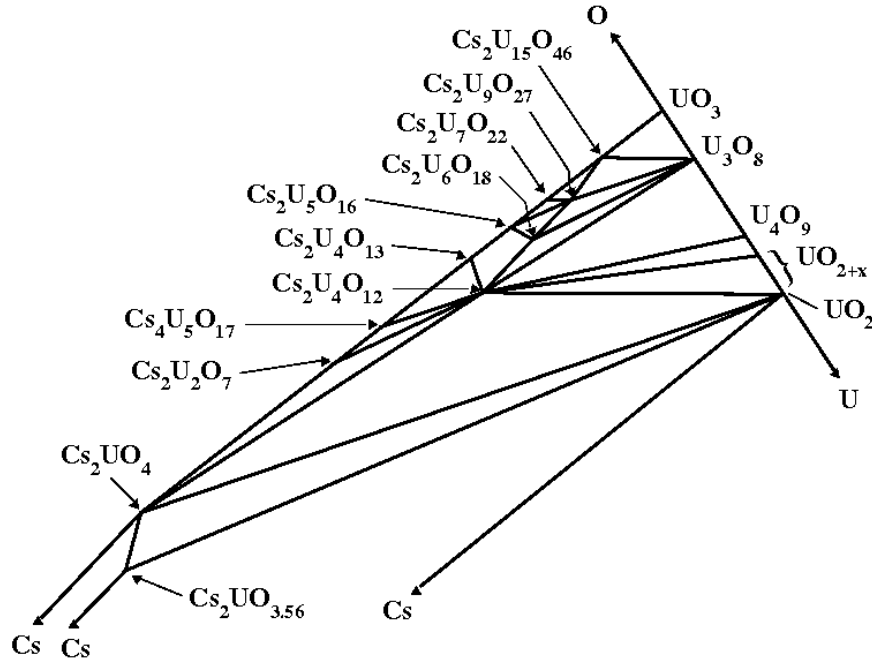
Ugajin et al. [1996] ont montré expérimentalement que dans le système U-Cs-O avec un taux d'oxygène et de césium très élevé (respectivement de 2.6 et 0.2 pour 1 uranium) et une température de 1073 K,  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  coexiste avec  $\text{UO}_{2+x}$  ( $x = 0.0009$ ). De telles quantités d'oxygène et de césium ne peuvent être rencontrées dans le combustible qu'aux joints de grains où l'oxygène et le césium auraient alors ségrégré. Notons que la formation de l'uranate n'est détectable qu'au bout de 240 heures. Cela pourrait expliquer le fait que les uranates de césium n'ont pas été observés expérimentalement dans le combustible.

- Les molybdates de césium

Le molybdène est connu pour avoir une forte affinité avec le césium en présence d'oxygène. Dans le système Cs-Mo-O,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  gazeux peut intervenir pour de larges domaines de température et de conditions oxydo-réductrices. C'est une différence importante avec le système Cs-U-O dans lequel la formation d'uranates de césium gazeux n'a pas été observée. Sous conditions oxydantes, on peut trouver des phases gazeuses de molybdène du type  $(\text{MoO}_3)_n$  avec  $n = 2, 3, 4$  et 5 ou  $\text{MoO}_3$  et  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ .

Plusieurs phases de molybdates de césium ont été étudiées dans la littérature. Taylor [2002] a étudié par des calculs de thermodynamique, les phases  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ . Lindemer et Besmann [1981] ont mentionné une phase riche en césium :  $\text{Cs}_6\text{Mo}_2\text{O}_9$  mais seulement pour de fortes pressions partielles en césium et oxygène et de faibles températures.  $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  a été identifié par Misra et al. [1999] sous différentes formes à haute température, entre 733 et 753 K, entre 773 et 783 K et entre 803 et 973 K. Cependant, les calculs de thermochimie réalisés par Taylor [2002] indiquent que seuls  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  sont stables à 1200 K et à pression atmosphérique. De plus,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , qui possède un large domaine de stabilité (Walle et al. [2005]), est la seule phase stable à 1500 K, tous les autres polymolybdates se décomposent en





**Figure I-2.9** – Diagramme de phase du système Cs-U-O (issu de Lindemer et Besmann [1981]).

$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{MoO}_2$  et une phase vapeur riche en oligomère  $(\text{MoO}_3)_n$ . Ceci est en bon accord avec les observations expérimentales qui montrent que les polymolybdates sont thermiquement instables au-dessus de 1120 K (Lindemer et Besmann [1981]; Cordfunke et Konings [1990]).

- Les zirconates de césium

La formation d'un zirconate de césium dans le combustible peut être due soit à la réaction du césium avec le zirconium produit par la fission de l'uranium 235, soit à la réaction du césium avec le zirconium de la gaine au cours de l'interaction pastille-gaine. Les données sur les zirconates de césium sont beaucoup moins complètes que celles sur les uranates et les molybdates. La phase la mieux caractérisée et la plus stable est  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  pour des températures supérieures à 1000 K (Dash et al. [1996]; Chen et al. [1988]).

Le césium peut former des liaisons entre le combustible et la gaine (Fee et Johnson [1981a,b]). Les expériences de Kleykamp [1985] sur du combustible  $\text{UO}_2$  irradié à un taux de combustion de 41 GWj/t, une puissance linéique d'environ 43 kW/m, et une température au centre de la pastille d'environ 2073 K, montrent la présence de U, Cs et Zr dans l'espace pastille gaine, mais la formation de zirconate de césium n'a pas été démontrée. Ces résultats sont en bon accord avec les expériences de Yagnik et al. [1999]. La formation de  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  ne peut cependant pas être exclue.

Nous décrivons ensuite le comportement des produits de fission en situation accidentelle, et plus particulièrement les cinétiques et les taux de relâchement rencontrés au cours des essais VERCORS et PHEBUS.

## I-3 Comportement du combustible en situation accidentelle

Dans le cadre des expériences analytiques de simulation d'accidents graves de réacteurs, plusieurs programmes ont été mis en place afin d'étudier notamment le comportement du combustible en situation accidentelle de REP, et le relâchement des produits de fission. Nous pouvons citer les programmes français VERCORS, HEVA (8 essais réalisés entre 1983 et 1989), international PHEBUS-PF (comportant 5 essais intégraux réalisés entre 1993 et 1999 à l'IRSN) et étrangers comme HI-VI (13 essais entre 1981 et 1993 réalisés à l'ORNL, USA), CRL (programme canadien conduit par AECL), VEGA (programme japonais comportant 10 essais réalisés entre 1999 et 2004 (Kudo [2005])). Nous présenterons ici plus particulièrement le programme VERCORS dont les essais ont été menés au Laboratoire des Matériaux Actifs (LAMA, CEA, Grenoble), l'interprétation de ces essais a conduit à la mise en place de ce travail de thèse. Nous présenterons également quelques résultats du programme PHEBUS.

### I-3.1 Les essais VERCORS

Le programme VERCORS (Vérification Expérimentale du Relâchement d'un COeur de Réacteur lors d'un accident Sévère), mené dans le cadre d'un accord tripartite CEA, EDF, IRSN, a pour objectifs de quantifier les taux d'émission et les cinétiques de relâchements des produits de fission hors du combustible, de qualifier la nature des aérosols émis (granulométrie et composition chimique), pour différentes températures, différents types d'atmosphères, de combustibles, avec ou sans gainage, et avec des designs variables, dans des conditions représentatives d'un accident grave de réacteur à eau sous pression (Ducros et al. [2001]; Pontillon et al. [2005]). Cela correspond à un accident au cours duquel le combustible est significativement dégradé par une fusion plus ou moins complète du coeur du réacteur. Il fait suite au programme HEVA (Leveque et al. [1994]) également conduit au LAMA dont le champ d'application a été étendu aux hautes températures et à des combustibles plus variés ( $\text{UO}_2$ , MOX, lits de débris pour des taux de combustion élevés).

Les expériences ont été réalisées dans une cellule de haute activité entre 1989 et 2002. Elles consistent en 3 phases expérimentales : entre 1989 et 1994 les essais VERCORS 1 à 6 ont été réalisés sur du combustible  $\text{UO}_2$ , les essais VERCORS HT (haute température) (3 essais) et VERCORS RT (relâchement de transuraniens) (8 essais) ont été menés en alternance entre 1996 et 2002 sur du combustible  $\text{UO}_2$  et MOX sous différentes configurations initiales (intact ou lit de débris). Les séries d'essais HT et RT ont permis de quantifier toute la gamme de volatilité des produits de fission en portant l'échantillon de combustible jusqu'à sa fusion. Les résultats du programme VERCORS apportent des informations relatives aux taux de relâchement dans le cadre de l'évaluation des termes sources de référence pour les REP français, et sont utiles à la validation des modèles semi-empiriques ou mécanistes relatifs au relâchement et au transport des produits de fission, ainsi qu'aux codes de simulation qui utilisent ces modèles (Plumecocq et Guillard [2006]; Veshchunov et al. [2006]).

### 3.1.1 Dispositif et protocole expérimental

Les échantillons sont issus d'un crayon père irradié pendant plusieurs années dans un réacteur EDF. L'échantillon combustible se compose d'un tronçon REP de 3 pastilles dans leur gaine d'origine (voir Annexe A-1) excepté pour les essais RT3 et RT4 pour lesquels le combustible se trouve sous forme de lit de débris afin de simuler la phase avancée d'un accident. Dans la plupart des essais (sauf RT1, RT2 et RT4), l'échantillon est ré-irradié pendant quelques jours dans un réacteur de recherche de type piscine du CEA (SILOE, OSIRIS) afin de reconstituer l'inventaire des produits de fission de courte demi-vie à un niveau de détectabilité par spectrométrie gamma similaire à celui des produits de fission de longues demi-vie provenant de l'irradiation en REP initiale. Cette courte réirradiation effectuée à basse puissance (entre 10 et 20 W/cm) pendant 6 à 10 jours n'occasionne pas de relâchement supplémentaire en pile des gaz de fission. Le but de la faible puissance de réirradiation est d'éviter la diffusion des produits de fission dans le grain ainsi que la modification de la microstructure du combustible (Pontillon et al. [2006]).

Les expériences sont ensuite menées en cellule de haute activité dans un délai le plus court possible après la fin de la ré-irradiation (environ 2 à 3 jours plus tard), après avoir mesuré l'inventaire des produits de fission par spectrométrie gamma. L'échantillon combustible est positionné verticalement dans un four selon diverses configurations. Afin de reproduire les conditions d'un accident grave de réacteur, la température du combustible est augmentée par paliers successifs ; les cinétiques et les taux de relâchement des produits de fission sont mesurés par spectrométrie gamma. Notons que du fait du dispositif expérimental, la température du combustible au cours des essais VERCORS est homogène dans toute la pastille. La boucle expérimentale des essais VERCORS 1 à 6 est représentée en Annexe A-1.

Les essais VERCORS explorent les diverses conditions atmosphériques possibles (milieu réducteur, oxydant, très oxydant, mixte) ainsi que divers dispositifs expérimentaux qui modifient l'accès vapeur/élément combustible. Ce dernier point est important car si les débits gazeux sont comparables, l'accès vapeur/gaine change. Ceci a une influence sur la cinétique d'oxydation de la gaine et donc, sur la cinétique de production d'hydrogène quand la gaine est oxydée par la vapeur d'eau ou par un mélange  $H_2O/H_2$ . La taille du creuset qui entoure le combustible peut avoir une influence sur les cinétiques de relâchement des produits de fission. L'accès vapeur/gaz est quantifiée de 1 à 4 correspondant au 4 types de creusets utilisés (Nicaise [2004]) :

- 1 : creuset haut recouvrant l'intégralité de l'élément combustible ;
- 2 : creuset bas recouvrant seulement le bas de l'élément combustible ;
- 3 : pas de creuset ;
- 4 : injection directe du gaz dans le lit de débris.

Mis à part pour les essais VERCORS 1, 3 et 6 où l'oxydation de la gaine s'est faite pendant la montée en température vers le plateau final, un palier de température intermédiaire (à 1573 K ou 1773 K) est effectué sous atmosphère de vapeur d'eau et d'hydrogène, afin d'oxyder complètement la gaine avant la montée en température vers le plateau final. Pour les essais HT2, HT3 et l'ensemble des essais RT, ce palier intermédiaire est suivi d'une succession de paliers d'une durée de 10 min tous les 373 K à partir de 2273 K ou 2373 K, jusqu'à l'obtention de la "délocalisation" de l'échantillon, c'est à dire la perte de géométrie du crayon.

Les conditions expérimentales des essais VERCORS sont résumées en Annexe A-2.

Les essais n'étant pas toujours réalisés dans des conditions similaires (forme du creuset, durée et température des paliers), il faudra être prudent sur les conclusions tirées des comparaisons entre essais.

### 3.1.2 Résultats des essais VERCORS

Les résultats du programme VERCORS ont permis de quantifier précisément le relâchement des produits de fission ( $\mathcal{PF}$ ) dans les conditions expérimentales étudiées, d'identifier des analogies de comportement entre certains produits de fission, permettant ainsi de les regrouper en 4 classes de volatilité décroissante (Pontillon et al. [2006]) :

- **les  $\mathcal{PF}$  volatils** incluant les gaz de fission, le césium et l'iode, l'antimoine, le tellure, le cadmium, le rubidium et l'argent avec un relâchement très élevé voire quasi-complet pour des températures de l'ordre de 2623 K.
- **les  $\mathcal{PF}$  semi-volatils**, comportant le molybdène, le rhodium, le baryum, le palladium et le technétium qui sont très sensibles aux conditions oxydo-réductrices et qui présentent des taux de relâchement compris entre 50 et 100 % mais avec des redépositions marquées, proches du point d'émission.
- **les  $\mathcal{PF}$  peu volatils** : ruthénium, cérium, strontium, yttrium, europium, niobium, lanthane, avec des relâchements faibles mais significatifs, de l'ordre de 3 à 10 % en moyenne, mais pouvant atteindre 20 à 40 % pour certaines conditions.
- **les  $\mathcal{PF}$  non volatils** : le zirconium et le néodyme qui ne présentent pas de relâchements mesurables par spectrométrie gamma pour les conditions des essais VERCORS.

Nous pouvons également citer la classe des **actinides** qui regroupe l'uranium, le plutonium, le neptunium, l'américium et le curium, qui possèdent chacun un comportement propre. Nous pouvons cependant les séparer en deux catégories. La première inclut l'uranium et le neptunium avec des relâchement pouvant atteindre 10 % et un comportement qui se rapproche de celui des  $\mathcal{PF}$  peu volatils. La seconde classe regroupe le plutonium, l'américium et le curium, avec des taux de relâchement très faibles inférieurs au pourcent.

Il est communément admis que le relâchement des produits de fission suit un double processus : diffusion jusqu'aux joints de grains de produits de fission en solution dans la matrice, ou des précipités lorsque la limite de solubilité est atteinte, puis vaporisation/transfert de masse à la surface des grains. Ce dernier processus est couplé à des aspects de physico-chimie : formation potentielle de composés définis (CsI, molybdates, zirconates, uranates) ou oxydation/réduction des précipités par la phase vapeur d'eau et/ou l'hydrogène, ou les interactions chimiques potentielles avec des éléments extérieurs (absorbants...). Ces réactions chimiques affectent sensiblement la volatilité des produits de fission.

De manière générale, les essais VERCORS montrent que plusieurs paramètres influencent le relâchement global et les cinétiques de relâchement des produits de fission. La température est un paramètre majeur du relâchement des produits de fission hors du combustible ; elle a une forte influence sur les fractions relâchées. Les conditions oxydo-réductrices jouent également un rôle important. La cinétique de relâchement des produits de fission volatils est en particulier accélérée en conditions oxydantes. De plus, le relâchement global des produits de fission est très sensible au potentiel d'oxygène en particulier pour les semi-volatils ; l'effet des conditions oxydo-réductrices est souvent masqué pour les  $\mathcal{PF}$  volatils par les hautes températures des essais. De manière générale, un taux de combustion élevé augmente la cinétique de relâchement

des produits de fissions volatils et semi-volatils et l'amplitude du relâchement des espèces peu volatiles. Le relâchement global de tous les produits de fission est augmenté. La nature du combustible a également une influence sur le relâchement des produits de fission. De manière générale le relâchement est plus élevé dans le MOX, ce qui est certainement dû à la présence d'amas de plutonium où le taux de combustion local est plus élevé. Notons également que le relâchement des produits de fission est également accru lorsque l'on passe d'une géométrie "crayon dégradé" à une géométrie "lits de débris".

Nous détaillons plus particulièrement dans la suite le comportement du césium et du molybdène au cours des essais VERCORS.

### Le césium

Dans les essais VERCORS, le relâchement global du césium est presque total dans tous les essais à partir de VERCORS 6. Pour les essais effectués à plus basse température, le relâchement global dépend de la température finale et de la durée du plateau final correspondant. Par exemple, pour les essais VERCORS 1 et 2, dont les températures en fin d'essai sont comprises entre 2133 K et 2153 K, les relâchements sont compris entre 30 et 40 % alors que pour les essais VERCORS 3, 4, et 5 réalisés à partir du même combustible initial, mais pour lesquels la température en fin d'essai est de 2573 K, les taux de relâchement sont beaucoup plus élevés, respectivement 70 %, 93 % et 93 % pour VERCORS 3, 4 et 5 et dépendent de la durée du plateau à haute température (15 min pour VERCORS 3, et 30 min pour VERCORS 4 et 5). Nous pouvons remarquer que pour les essais mentionnés ci-dessus, le césium et l'iode ont des taux de relâchement globaux très similaires. Le relâchement de ces deux produits de fission est homogène en situation accidentelle et ne dépend pas ou très peu des conditions de l'essai si une température suffisante est atteinte (typiquement 2623 K). Dans ce cas, le relâchement est quasi total. Cette observation est en bon accord avec les études expérimentales post-irradiation de Prussin et al. [1988] sur du combustible  $\text{UO}_2$  irradié en REP. Pour des températures inférieures, le relâchement dépend de la température atteinte, et pour une température donnée, du temps de maintien de cette température.

En revanche en ce qui concerne les cinétiques de relâchement, le comportement du césium est très différent car il dépend fortement des conditions expérimentales. Le césium commence toujours à être relâché au cours du plateau d'oxydation de la gaine, cependant, sa cinétique de relâchement dépend d'un certain nombre de paramètres supplémentaires comme le taux de combustion, les conditions oxydo-réductrices, le type et la géométrie du combustible. Le taux de relâchement au cours du plateau d'oxydation et le taux de relâchement atteint à la fin de ce plateau sont très variables suivant les essais.

Les résultats des essais VERCORS ont permis de montrer que le taux de relâchement du césium est d'autant plus élevé que le taux de combustion est élevé excepté au-delà d'une certaine température à partir de laquelle son relâchement est total (Pontillon et al. [2005]). Une atmosphère oxydante engendre un relâchement de césium plus élevé qu'en atmosphère réductrice et l'effet du taux de combustion semble être moins important que celui de l'atmosphère. Le relâchement commence plus tôt dans un combustible MOX que  $\text{UO}_2$  certainement parce-que la présence d'amas de plutonium engendre un taux de combustion local plus élevé que le taux

de combustion moyen de la pastille. Le relâchement de césium est systématiquement plus élevé dans les essais avec un combustible en géométrie lits de débris qu'en pastille.

### Le molybdène

L'isotope radioactif principal du molybdène, le  $^{99}\text{Mo}$  dont la demi-vie est de 2.7 jours a un impact relativement faible d'un point de vue radiologique et au niveau de la puissance résiduelle induite par cet élément dans le combustible, qui est faible. Cependant, cet élément est très abondant dans le combustible irradié car il possède de nombreux isotopes stables. Il est très important dans le combustible car il est très réactif et peut s'associer chimiquement avec de nombreux produits de fission, en particulier le césium, pour former des composés qui modifient la volatilité des produits de fission (par exemple  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est moins volatil que le césium atomique). Le molybdène est généralement présent dans le combustible sous forme de précipités métalliques (Kleykamp [1985]) où il est associé avec Ru, Rh, Tc, Pd. Il peut également s'oxyder sous forme de  $\text{MoO}_2$  ou  $\text{MoO}_3$ , formes plus volatiles que les précipités métalliques. A partir de ces formes oxydées, il peut former des molybdates en réagissant principalement avec le césium et le baryum.

Les résultats du programme HEVA ont montré que le relâchement global du molybdène est très sensible aux conditions oxydantes. Ces observations sont confirmées par les résultats des essais VERCORS qui montrent que le relâchement du molybdène est d'autant plus élevé que l'atmosphère est oxydante. La température a également un effet sur le taux de relâchement du molybdène hors du combustible, il est plus important pour des températures élevées. La durée du palier d'oxydation peut également avoir une influence sur le taux de relâchement de ce produit de fission. Notons que le faible relâchement de HT3 pourrait être dû à une forme de creuset différente, plus ouverte.

De manière générale, le relâchement du molybdène démarre un peu plus tard que celui des produits de fission volatils. Toutefois, la cinétique de relâchement du molybdène se rapproche de celle des produits de fission volatils en conditions oxydantes (dans VERCORS 5 par exemple).

Nicaise [2004] a cherché à expliquer la différence de relâchement du césium au plateau d'oxydation dans RT1 (20 % à 1773 K) et de VERCORS 5 (60 % à 1573 K) (voir Annexe A-3). Ce résultat remet en cause l'idée d'un relâchement par un mécanisme strictement diffusif. Le relâchement plus faible à une température plus élevée dans RT1 peut provenir selon Nicaise [2004] de deux phénomènes. Une cinétique de destruction de phase séparée contenant le césium ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ) différente, ou bien une résistance différente au transfert de masse du césium vers le volume faisant office d'espace d'échange thermochimique constitué par le réseau des bulles intergranulaires contenant essentiellement des gaz rares. Il suppose que le césium se trouve sous forme d'uranate au début de l'essai et donc la destruction de celui-ci varie selon les conditions oxydo-réductrices. En effet, si l'on considère la destruction de l'uranate sous forme de césium gazeux, de  $\text{UO}_2(\text{s})$  et de molécule de dioxygène, la réaction de destruction est très sensible à l'atmosphère de l'essai. Nous pouvons cependant remarquer que l'historique de température jusqu'au plateau d'oxydation est différente entre les essais RT1 et VERCORS 5. Ceci implique que dans l'essai RT1 les bulles n'ont peut être pas pu s'interconnecter comme dans l'essai VERCORS 5 par exemple.

Dans les essais VERCORS 4, HT1, HT2, HT3, et RT1 (voir Annexe A-3), la cinétique de relâchement du césium a toujours les mêmes caractéristiques : un démarrage au plateau d'oxydation de la gaine avec arrêt vers 20–30 % de relâchement, puis une reprise du relâchement plus rapide pendant la montée vers le plateau haute température. Cette deuxième étape coïncide pour quasiment tous les essais VERCORS avec le démarrage du relâchement du molybdène. La formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est alors envisagée par Nicaise [2004]. La deuxième partie du relâchement observé peut donc être due à la vaporisation du molybdate ou à la destruction de celui-ci avec formation de molybdène métallique, de césium gazeux et de dioxygène gazeux.

Remarquons que dans l'essai VERCORS 5, le césium, le molybdène et l'iode ont des cinétiques de relâchement très similaires (voir Annexe A-3). Cet essai est réalisé en atmosphère oxydante au-delà du plateau d'oxydation de la gaine. Le comportement de ces trois produits de fission pourrait s'expliquer par la formation d'un molybdate de césium qui piège l'iode. A la fin du plateau d'oxydation, il pourrait y avoir vaporisation du molybdate avec relâchement de l'iode piégé sous forme atomique. Une autre hypothèse serait que le relâchement de ces trois éléments est dû à un mécanisme de diffusion atomique similaire dans le grain (diffusion des lacunes d'uranium par exemple) et limitant pour la diffusion de ces trois produits de fission.

Nous pouvons remarquer que les cinétiques de relâchement du césium et du xénon sont semblables dans l'essai VERCORS 4 (voir Annexe A-3), en accord avec les observations expérimentales de Walker et al. [1996]. Ces auteurs montrent à partir de combustible  $\text{UO}_2$  irradié à des taux de combustion compris entre 43 et 52 GWj/t que le relâchement local de ces deux produits de fission est presque identique sauf à proximité de la zone de rim. Le relâchement est plus élevé au centre de la pastille. Ils montrent également que des taux de relâchement similaires sont mesurés pour le césium et le xénon. Un comportement similaire du xénon et du césium dans les essais FPT1 et FPT0 est également observé (Dubourg et al. [2005]). Nous pouvons noter que les cinétiques de relâchement du césium et de l'iode sont très proches sur l'ensemble des essais VERCORS, ce qui peut laisser supposer que ces deux éléments diffusent par le même mécanisme jusqu'aux joints de grains ou alors forment un composé volatil (comme  $\text{CsI}$  par exemple) dans le grain d'où ils sont relâchés hors du combustible. Cette dernière hypothèse est cependant peu probable car ces deux produits de fission ont des rendements de fission très différents (le rendement de l'iode est beaucoup plus faible que celui du césium).

### I-3.2 Les essais PHEBUS

Il peut être intéressant de présenter brièvement quelques résultats issus des essais FPT0 et FPT1 du programme PHEBUS (Schwarz et al. [1999]; Clément et al. [2003]). Contrairement aux essais VERCORS réalisés hors pile, au cours des essais PHEBUS, le combustible est chauffé par les fissions, et sa température est inhomogène radialement et axialement. Des interactions avec les matériaux de structure peuvent se produire et conduisent à la dissolution du combustible et à des géométries dégradées contrairement aux essais VERCORS où la géométrie est intacte. L'évolution de la température du combustible est alors plus proche de celle d'une situation accidentelle dans les essais PHEBUS que dans les essais VERCORS. De fortes augmentations de température se produisent dans les essais PHEBUS au cours de l'oxydation de la gaine. Cependant, les essais PHEBUS peuvent être comparés aux essais VERCORS car les températures maximales atteintes dans le combustible sont similaires (entre 2500 et 2700 K) et maintenues

pendant des durées comparables. De plus, la phase gaz en interaction avec le combustible est un mélange de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2$  dans les deux cas. Pour les deux essais FPT0 et FPT1, la première étape de dégradation du combustible consiste en la rupture de la gaine (Clément et al. [2003]; Jacquemain et Bourdon [2000]), puis il y a dégradation et rupture des barres de contrôle. Avec l'augmentation de température la gaine s'oxyde ensuite, entraînant une forte et rapide augmentation de température. L'augmentation de température est plus faible dans FPT1 ( $T_{max} \simeq 2500\text{ K}$ ) que dans FPT0 ( $T_{max} \simeq 2800\text{ K}$ ) durant l'oxydation. Cela induit des atmosphères différentes durant le pic d'oxydation dans FPT0 et FPT1 ( $\simeq 10\%$   $\text{H}_2\text{O}$  et  $90\%$   $\text{H}_2$  en moles dans FPT0 et  $50\%$  de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $50\%$  de  $\text{H}_2$  dans FPT1). Suite à l'oxydation, le combustible est progressivement chauffé dans les deux tests.

Dans FPT1, un relâchement partiel de césium est observé pour des températures inférieures à  $2300\text{ K}$ . Au-delà de cette température son relâchement est total. Des précipités métalliques sont observés par des mesures par EPMA (Electron Probe MicroAnalysis), mais le molybdène n'y est pas détecté. Il semble donc probable que le molybdène se trouve sous forme oxydée  $\text{MoO}_2$ . D'après Dubourg et al. [2005], du fait de la faible solubilité du césium dans le combustible, il est probable que sa limite de solubilité soit atteinte et qu'il se trouve sous forme de précipité  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  suivant le potentiel d'oxygène.  $\text{MoO}_2$  peut être transporté dans le grain par le réseau formé par l'interconnexion des bulles de gaz. Une partie de l'oxyde de molybdène peut réagir dans les zones froides avec des précipités localisés aux joints de grains pour former des molybdates avec le césium par exemple ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) (Dubourg et al. [2005]). Un mécanisme similaire a été observé dans des crayons de RNR (Tourasse et al. [1992]) où le molybdène n'a pas été détecté au centre de la pastille mais des molybdates ont été trouvés en périphérie. Après rupture de la gaine et avant oxydation significative de celle-ci, du  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  additionnel peut se former. Durant la phase d'oxydation de la gaine, il y a une diminution du potentiel d'oxygène qui conduit à une diminution du domaine de stabilité de  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ . Cela peut conduire à un relâchement de césium gazeux en plus de celui qui provient de la décomposition possible de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ou de la diffusion atomique d'une partie du césium dissous dans la matrice. La décomposition de  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  et de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est en accord avec le fait que aucun relâchement de molybdène n'est observé à la fin de la phase d'oxydation si le molybdène forme une phase oxyde. Puis, en conditions oxydantes comme dans FPT1, après l'oxydation de la gaine,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est vaporisé pour des températures élevées ( $\simeq 2300\text{ K}$ ), conduisant à un relâchement supplémentaire de césium et à un relâchement de molybdène.

Notons que la formation du molybdate,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{s})$ , moins volatile que le césium, est avantageuse d'un point de vue de la sûreté, car elle réduit la volatilité du césium et donc son relâchement, par rapport au césium élémentaire ou au  $\text{CsI}$ . En revanche, la volatilité du molybdène est augmentée avec la vaporisation  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4(\text{s})$  (Cordfunke et Konings [1992]).

Dans FPT0, Dubourg et al. [2005] supposent que le césium et le molybdène se trouvent initialement sous forme d'atomes (ou d'oxydes). Ils diffusent aux joints de grains avant la phase d'oxydation de la gaine. Pour des potentiels d'oxygène suffisamment élevés,  $\text{MoO}_2$  peut se former et également  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  mais probablement en faible quantité. Durant l'oxydation de la gaine, les bulles ne sont pas interconnectées dans FPT0 car le taux de combustion est faible. Cela implique que la vaporisation du molybdène et du césium est atténuée quelle que soit leur forme chimique. Pour des températures plus élevées, les espèces formées peuvent être vaporisées. Il est probable que seule la vaporisation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  dans les zones de températures autour de  $2300\text{ K}$ , ait conduit à l'interconnexion des bulles intragranulaires, et au relâchement



du césium et du molybdène. Toutefois, dans ces conditions, le relâchement devrait être faible. Le relâchement de césium étant de 84 % au cours de l'essai FPT0, le relâchement principal de Cs et Mo ne peut pas s'expliquer par la formation d'un molybdate. Il est probablement dû à la géométrie dégradée du combustible.

## I-4 Motivation de cette étude

Deux interprétations peuvent être envisagées concernant le relâchement du césium hors du combustible  $\text{UO}_2$  :

- Une interprétation "thermochimique" avec volatilisation du césium à partir d'une phase séparée de type uranate, molybdate ou zirconate de césium formée par réaction d'une forme oxydée de césium (par exemple  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) avec  $\text{UO}_2$ , le molybdène ou le zirconium,
- Une interprétation "physique" avec diffusion du césium sous forme atomique dans le grain, accélérée avec la sur-stœchiométrie du combustible (Nicaise [2004]; Brillant [2005]), suivie de son relâchement sous forme atomique aux joints de grains.

Nous avons étudié ces deux voies d'interprétation afin d'apporter des éléments de compréhension qui pourront venir appuyer les études expérimentales ou les codes de calculs pour interpréter le comportement du césium dans le combustible.

### I-4.1 Objectifs

Le comportement du césium, et plus généralement, des produits de fission dans le combustible, dépend fortement de leur solubilité. La fraction de césium insoluble peut précipiter dans le dioxyde d'uranium, alors que la fraction soluble peut diffuser dans le grain.

Nous voulons dans un premier temps étudier la solubilité du césium dans  $\text{UO}_2$ , et les sites du cristal les plus favorables à l'incorporation d'un atome de césium dans la matrice selon la stœchiométrie.

- La fraction de césium insoluble dans la matrice peut s'oxyder et former des oxydes simples tels que  $\text{Cs}_2\text{O}$  (ou  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  et  $\text{CsO}_2$  pour des potentiels d'oxygène élevés). Ces oxydes, s'ils sont stables vis à vis de la décomposition sous forme d'atomes en solution dans la matrice, peuvent précipiter. Ils peuvent former des oxydes ternaires (tels que  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ou  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) par réaction avec  $\text{UO}_2$ , la gaine ou d'autres produits de fission oxydés si la formation de ces phases ternaires est énergétiquement favorisée. Si ces oxydes ternaires sont stables vis à vis de la décomposition sous forme d'atomes en solution dans le cristal, ils précipitent et forment des phases séparées dans le dioxyde d'uranium.

Nous voulons donc étudier la possibilité de formation et la stabilité des oxydes simples de césium et de molybdène dans un premier temps, puis, dans le cas où ces oxydes seraient insolubles dans le dioxyde d'uranium, la stabilité des phases ternaires  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ , ainsi que la stabilité relative des oxydes simples et ternaires. L'importance de l'interdépendance du césium et du molybdène dans le combustible a été soulignée en particulier par Nicaise [2004], Dubourg et al. [2005] dans leur analyse des essais expérimentaux faisant intervenir le molybdate  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

- Dans le cas où cet élément serait soluble dans le dioxyde d'uranium, la fraction de césium solubilisée peut diffuser dans le combustible, et il s'agira alors de déterminer le mécanisme limitant pour la diffusion du césium ainsi que l'énergie de migration associée.

Ces résultats pourraient par exemple permettre d'apporter des éléments d'explication aux cinétiques de relâchement similaires du césium et d'autres produits de fission tels que l'iode ou le xénon dans certains essais expérimentaux, dans le cas d'un mécanisme de diffusion limité par un phénomène identique. La possibilité de formation de phases ternaires de césium pourrait également expliquer certaines cinétiques de relâchement au cours des essais VERCORS. Une meilleure compréhension du comportement du césium dans le combustible irradié permettrait une modélisation plus précise du relâchement du césium en conditions accidentelles.

Des données sur la solubilité, la formation de précipités solides de césium, et la migration du césium dans le dioxyde d'uranium peuvent être apportées par des calculs réalisés à l'échelle atomique.

## I-4.2 Choix de la méthode

Une telle étude nécessite de considérer dans un premier temps les défauts de structure du dioxyde d'uranium présentés plus haut.

Les premières études théoriques sur les défauts de structure et leur diffusion dans le dioxyde d'uranium utilisaient des potentiels empiriques (Catlow et Norgett [1973]; Jackson et al. [1986, 1987]). Dans le cadre de cette méthode, d'autres études ont ensuite permis de déterminer les sites les plus favorables pour l'incorporation des produits de fission dans la matrice combustible ainsi que leur solubilité (Grimes et Catlow [1991]; Nicoll et al. [1997]; Busker et al. [2003]), puis les énergies de migration de certains produits de fission notamment le césium, l'iode, le ruthénium, le krypton, et le xénon (Busker et al. [2000, 2003]; Catlow [1978]). Cependant, l'accord entre les valeurs ainsi calculées et les valeurs expérimentales prête à discussion. Ces premiers travaux importants reposent toutefois sur l'hypothèse que le dioxyde d'uranium est un solide parfaitement ionique, les potentiels interatomiques sont ajustés sur des données expérimentales. En revanche, les calculs *ab initio* ont l'avantage d'être réalisés sans paramètre ajustable.

Les premières études *ab initio*, utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT pour *Density Functional Theory*), sur les défauts de structure et l'incorporation de produits de fission dans le dioxyde d'uranium ont été menées dans l'approximation LDA par Petit [1996]; Petit et al. [1998, 1999] puis plus récemment par Crocombette et al. [2001] sur des cellules utilisant au maximum 24 atomes du fait de la limitation due aux moyens de calculs. Cependant, cette méthode ainsi que les méthodes GGA (Freyss et al. [2005]; Petit [1996]) et GGA avec polarisation de spin ne permettent pas de décrire les propriétés isolantes du dioxyde d'uranium. Il est nécessaire d'introduire les corrélations électroniques entre électrons  $5f$  localisés de l'uranium. Dudarev et al. [1997b] ont montré que l'état isolant de  $UO_2$  est correctement décrit en introduisant ces corrélations par le terme de Hubbard  $U$  dans le cadre de la méthode LDA+ $U$  (Anisimov et al. [1993]). Les résultats obtenus par méthodes *ab initio* sur les énergies de formation de défauts sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que celles calculées par méthodes empiriques, qui peuvent être surestimées par un facteur deux, comme nous le

verrons au chapitre III. Ces écarts sont dus principalement à l'utilisation de charges formelles pour décrire les propriétés de cohésion des oxydes partiellement covalents.

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier les défauts de structure du dioxyde d'uranium, l'incorporation du césium et du molybdène ainsi que la diffusion du produit de fission césium dans le combustible par méthodes *ab initio* basées sur la DFT, dans lesquelles le potentiel d'échange et corrélations est traité avec les approximations GGA et GGA+*U*. Ces méthodes sont décrites au Chapitre II. La prise en compte systématique des effets de corrélation électronique des électrons *5f* de l'uranium constitue un apport original de ce travail. Afin d'améliorer encore la précision des calculs par rapport aux précédentes études théoriques, une supercellule de 96 atomes (soit 8 fois la maille primitive cubique de 12 atomes de  $\text{UO}_2$ ) a été utilisée, et les relaxations atomiques ont été prises en compte dans les calculs d'énergie. L'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans le dioxyde d'uranium a également été traitée par méthode *ab initio* dans les approximations GGA et GGA+*U*. Notons que les principales études *ab initio* antérieures sur le dioxyde d'uranium ont consisté surtout à déterminer des énergies de formations de défauts ou d'incorporation d'un nombre limité de produits de fission dans le combustible, et les études de diffusion sont encore plus rares. Les formes oxydes simples de césium et de molybdène ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ), et les phases ternaires de césium, ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) ont également été étudiées par méthode *ab initio*, ce qui n'avait pas été réalisé auparavant.

## Chapitre II

# Chapitre II

## Méthodologie

### Sommaire

---

<b>II-1 Méthodes ab initio d'étude de la structure électronique . . . . .</b>	<b>40</b>
II-1.1 Introduction . . . . .	40
II-1.2 Équation de Schrödinger . . . . .	40
II-1.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	41
II-1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	42
II-1.5 Approximations du terme d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . . . . .	43
II-1.6 Potentiels périodiques et fonctions de Bloch . . . . .	46
II-1.7 Les pseudopotentiels . . . . .	48
II-1.8 Description succincte du code de calcul VASP . . . . .	53
<b>II-2 Modèle des défauts ponctuels (PDM) . . . . .</b>	<b>56</b>
II-2.1 Introduction . . . . .	56
II-2.2 Énergie libre de formation des défauts . . . . .	57
II-2.3 Défauts extrinsèques (régime ouvert) . . . . .	57
II-2.4 Défauts intrinsèques (régime fermé) . . . . .	59
II-2.5 Concentrations de défauts . . . . .	60
<b>II-3 Méthode NEB (<i>Nudged Elastic Band Method</i>) . . . . .</b>	<b>68</b>
II-3.1 Introduction . . . . .	68
II-3.2 Principe de la méthode NEB . . . . .	69
II-3.3 Résolution du problème . . . . .	70

---

Dans ce chapitre nous rappellerons les bases théoriques des calculs quantiques utilisés dans ce travail. Nous développerons aussi le modèle employé pour traiter la thermodynamique des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium. Nous présenterons enfin les principes de la méthode utilisée pour étudier les diffusions atomiques dans le combustible.

## II-1 Méthodes ab initio d'étude de la structure électronique

### II-1.1 Introduction

Les techniques expérimentales de caractérisation des matériaux sont de plus en plus sophistiquées et permettent d'analyser des cristaux dans des conditions de haute température et de haute pression. Cependant, l'analyse de matériaux comportant des actinides et des produits de fission n'est pas toujours aisée du fait de leur radioactivité ou de leur instabilité vis à vis de l'air. Les études théoriques permettent alors de compléter les données expérimentales et également d'interpréter les phénomènes observés. Dans le cas des études sur le combustible nucléaire, du fait de la complexité et du coût des essais expérimentaux en réacteur nucléaire, les études théoriques sont très utiles à la compréhension des phénomènes de solubilisation et de diffusion des produits de fission dans la matrice combustible. Les calculs de structure électronique constituent un outil de choix pour étudier les propriétés physico-chimiques des matériaux. Les méthodes ab initio permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative à l'aide des équations de la mécanique quantique. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Ce sont les méthodes numériques les plus exactes et fiables en sciences des matériaux tant que la taille du système le permet.

Une méthode ab initio basée sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT pour *Density Functional Theory*) a donc été employée dans cette étude pour calculer l'énergie de l'état fondamental des systèmes étudiés, à l'aide du code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package)(Kresse et Furthmüller [1996]; Kresse et Hafner [1994]).

### II-1.2 Équation de Schrödinger

Les méthodes dites ab initio proposent de résoudre l'équation de Schrödinger (équation (II-1.1)) en utilisant comme données le numéro atomique des atomes constituant le matériau étudié ainsi que leurs coordonnées dans l'espace.

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1.1})$$

où  $\widehat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  est la fonction d'onde, et  $E$  est l'énergie totale du système.

Les valeurs propres de cette équation ne peuvent être calculées de façon exacte que dans le cas des systèmes hydrogénoïdes\*. Dans le cas d'un système polyélectronique, à cause des interactions électroniques, il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger.

\*Les systèmes hydrogénoïdes sont des atomes, ions ou molécules possédant un seul électron

L'un des problèmes principaux de la théorie microscopique de la matière condensée consiste à résoudre cette équation pour un ensemble de particules en interaction : les noyaux, particules lourdes chargées positivement, et les électrons, particules légères chargées négativement (voir équation (II-1.2)).

$$[T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-1.2})$$

L'opérateur Hamiltonien est ici limité aux interactions coulombiennes.  $T_N$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $V_{ee}$  est le potentiel d'interaction électron-électron,  $V_{NN}$  est le potentiel d'interaction noyau-noyau,  $V_{Ne}$  est le potentiel d'interaction noyau-électron,  $\vec{r}$  est la position des électrons, et  $\vec{R}$  est la position des noyaux.

### II-1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), et donc de la différence d'échelle de temps entre mouvements électroniques et nucléaires, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique (voir équation (II-1.3)).

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R}) \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-1.3})$$

où  $\chi(\vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux noyaux et  $\Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position  $\vec{R}$ .

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique (voir équation (II-1.4)). C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (\text{II-1.4})$$

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes (voir équations (II-1.5) et (II-1.6)) :

$$\widehat{H}_{elec} \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-1.5})$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})] \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R}) \Psi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II-1.6})$$

Rappelons que les électrons sont des fermions, particules indiscernables de spin demi-entier ; ils doivent satisfaire au principe d'exclusion de Pauli, ce qui impose à la fonction d'onde électronique d'être antisymétrique dans l'échange de deux électrons quelconques.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui sera présentée ci-après permet de résoudre l'équation (II-1.6) et de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système polyélectronique en considérant les corrélations électroniques à différents niveaux d'approximation.

Dans la suite, nous omettrons l'indice *elec* pour les fonctions propres et valeurs propres de l'équation de Schrödinger électronique.

## II-1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'Hamiltonien non relativiste,  $\widehat{H}$ , d'un système de  $N$  électrons soumis à un potentiel extérieur,  $V_{ext}$  s'écrit :

$$\widehat{H} = T + U + V = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{II-1.7})$$

où  $T$  représente l'opérateur énergie cinétique des électrons,  $U$  est la répulsion coulombienne entre les électrons, et  $V$  est l'interaction des électrons avec le potentiel extérieur qui inclut l'interaction électrostatique avec les noyaux atomiques fixes.

A partir des travaux de Thomas [1927], de Fermi [1928], et de Slater [1960], Hohenberg et Kohn [1964] ont formulé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, plus connue sous le sigle DFT, comme une théorie exacte pour traiter le problème à  $N$  corps. L'ansatz de Kohn et Sham [1965] a permis ensuite, grâce à l'utilisation de fonctionnelles approchées, de calculer concrètement l'état fondamental des systèmes réels.

### Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité repose sur les deux théorèmes suivants établis par Hohenberg et Kohn [1964] :

- 1) Pour tout système de  $N$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur, ce potentiel extérieur est déterminé de façon unique (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Il en résulte que toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont déterminées à partir de  $\rho_0(\vec{r})$ . L'énergie totale, fonctionnelle unique de la densité de charge des particules, s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-1.8})$$

où  $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$  représente l'interaction noyaux-électrons,  $F[\rho(\vec{r})]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  indépendante du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

où  $T[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (c'est à dire la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et corrélation,  $E_{xc}$ . Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$  et de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  ne sont pas connues exactement.



- 2) L'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de la fonctionnelle. La densité qui minimise cette fonctionnelle, est la valeur exacte de la densité à l'état fondamental,  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$\left[ \frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-1.9})$$

Bien que l'expression exacte de la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  ne soit pas connue, le problème peut être résolu en utilisant l'ansatz de Kohn et Sham [1965].

### Ansatz et équations de Kohn et Sham

Cet ansatz suppose que la densité exacte de l'état fondamental du système à  $N$  corps est égale à celle d'un système d'électrons indépendants décrits par des fonctions monoélectroniques  $\Psi_i(\vec{r})$ . Dans ce cas, la densité électronique est donnée par  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$ .

La minimisation de la fonctionnelle de la densité  $E[\rho(\vec{r})]$  par rapport aux fonctions monoélectroniques  $\Psi_i$ , soumises à la contrainte d'orthonormalisation  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , conduit aux équations de Kohn et Sham :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-1.10})$$

où  $V_{Hartree}$  est le potentiel de Hartree,  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et corrélation qui n'est pas connu de façon exacte. Le terme d'échange provient du principe d'exclusion de Pauli selon lequel la fonction d'onde d'un système polyélectronique doit être antisymétrique dans l'échange de deux électrons quelconques.

Les équations de Kohn et Sham permettent de transformer le problème à  $N$  corps en un système d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif moyen dû aux autres électrons. Afin de résoudre ces  $N$  équations à un électron, il faut proposer une expression pour l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  et donc approximer cette fonctionnelle. Les différentes approches seront présentées dans le paragraphe suivant.

Comme les opérateurs qui interviennent dans les équations de Kohn-Sham dépendent de la solution recherchée, ces équations doivent être résolues par méthode auto-cohérente.

## II-1.5 Approximations du terme d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$

### 1.5.1 Approximation Locale de la Densité (LDA)

Dans le cas où la densité électronique varie suffisamment lentement, l'approximation LDA (Local Density Approximation) peut être utilisée. La fonctionnelle d'échange et corrélation peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II-1.11})$$

où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Cela signifie qu'autour de la position  $\vec{r}$ , on suppose que le système réel peut être remplacé par un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\vec{r})$ . Un gaz uniforme d'électrons est un système infini composé d'une densité constante d'électrons immergés dans un milieu isotrope de charge positive assurant l'électronneutralité.

L'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons a pu être calculée avec une grande précision en fonction de la densité, à partir de calculs Monte Carlo quantiques par Ceperley et Alder [1980]. De nombreux travaux ultérieurs en particulier par Vosko et al. [1980], Perdew et Zunger [1981] ont permis d'établir diverses expressions paramétrisées du terme d'échange et corrélation  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ .

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes  $f$  ou  $d$  étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en LDA, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles.

### 1.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) Perdew [1985, 1991] apporte une amélioration par rapport à l'approximation LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel d'échange et corrélation ne dépend que de la densité  $\rho(\vec{r})$ , alors que dans l'approximation GGA, le potentiel  $V_{xc}(\vec{r})$  s'exprime en fonction de la densité électronique locale  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  (voir équation (II-1.12)).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]d\vec{r} \quad (\text{II-1.12})$$

Comme dans le cas de la LDA, de nombreuses formes de fonctionnelles ont été proposées pour la GGA. La plus courante est celle de Perdew et al. [1992]. Nous avons utilisé cette formulation pour calculer le terme d'échange et corrélations en GGA avec le code de calcul VASP.

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules d'incompressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes  $d$  ou  $f$  étroites) sont mal décrits.

### 1.5.3 Approximations LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA)

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin ( $\rho^\sigma$  est différent de  $\rho^{-\sigma}$ , qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non (II-1.13) et (II-1.14)

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} d\vec{r} \quad (\text{II-1.13})$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}, |\nabla \rho^\sigma|, |\nabla \rho^{-\sigma}|) d\vec{r} \quad (\text{II-1.14})$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autres fonctionnelles que celle de Perdew et al. [1992] comme celle de von Barth et Hedin [1972].

### 1.5.4 Approximation LDA+U et GGA+U

Pour les systèmes à orbitales  $d$  ou  $f$  fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par  $U$ , terme de Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode LDA est alors insuffisante et les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott-Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série  $3d$ , de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en LDA.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode LDA, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital  $l$ . Le potentiel effectif monoélectronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales de même valeur de  $l$ . Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Dans nos calculs, les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons  $f$  ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+ $U$  qui combine la méthode DFT (LSDA ou SGGA) avec un Hamiltonien de Hubbard,  $\widehat{H}_{Hubbard}$  (Anisimov et al. [1991]; Liechtenstein et al. [1995]; Dudarev et al. [1997a, 1998]). Nous avons utilisé une version de DFT+ $U$  simple proposée par Dudarev et al. [1998]. Elle est basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\widehat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \widehat{n}_{m,\sigma} \widehat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \widehat{n}_{m,\sigma} \widehat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II-1.15})$$

où  $\widehat{n}_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique  $m$  et de spin  $\sigma$  à un site particulier (ici, les orbitales  $5f$  de l'uranium).  $U$  est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier,  $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$ .  $J$  représente l'énergie d'échange écrantée.  $U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de

l'écrantage,  $J$  est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres  $U$  et  $J$  caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+ $U$  en polarisation de spin (Dudarev et al. [1998, 1997a]) est obtenue :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (\text{II-1.16})$$

Cette fonctionnelle de l'énergie n'est pas invariante par rapport à une transformation unitaire des orbitales. En l'absence de polarisation orbitale, cette équation se réduit au terme  $E_{DFT}$ . Dans la formulation de Liechtenstein et al. [1995], l'opérateur nombre d'électrons est remplacé par la matrice densité  $\rho_{ij}^\sigma$  des électrons  $f$  pour obtenir une fonctionnelle de l'énergie invariante par rotation. Cela conduit à la fonctionnelle (II-1.17).

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{\sigma} \text{Tr}[\rho^\sigma - \rho^\sigma \rho^\sigma] \quad (\text{II-1.17})$$

Le potentiel à un électron,  $V_{ij}^\sigma$ , est donné par la dérivée de la fonctionnelle de l'énergie totale par rapport à la densité électronique, soit en représentation matricielle :

$$V_{ij}^\sigma = \frac{\partial E_{DFT+U}}{\partial \rho_{ij}^\sigma} = \frac{\partial E_{DFT}}{\partial \rho_{ij}^\sigma} + (U - J) \left[ \frac{1}{2} \delta_{ij} - \rho_{ij}^\sigma \right] \quad (\text{II-1.18})$$

où  $\delta_{i,j}$  est le symbole de Kronecker.

Les orbitales  $f$  occupées sont donc stabilisées par le terme  $-(U - J)/2$  et les orbitales  $f$  vides sont destabilisées en énergie par  $(U - J)/2$ . Notons que dans l'approche de Dudarev,  $U$  et  $J$  n'interviennent pas séparément mais par leur seule différence.

## II-1.6 Potentiels périodiques et fonctions de Bloch

Dans un cristal, le potentiel effectif auquel est soumis un électron est périodique :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-1.19})$$

où  $\vec{R}$  est un vecteur translation du cristal avec

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i$$

Les  $n_i$  sont des entiers relatifs et les  $\vec{a}_i$  sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire. Dans l'équation de Kohn-Sham monoélectronique,  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r})$ , l'Hamiltonien  $\widehat{H}$  d'un électron d'un cristal, soumis à un potentiel effectif périodique, est invariant par

translation.  $\widehat{H}$  commute avec l'opérateur translation  $\widehat{T}_{\vec{R}}$  qui transforme  $\vec{r}$  en  $\vec{r} + \vec{R}$ ,  $[\widehat{H}, \widehat{T}_{\vec{R}}] = 0$  et ces deux opérateurs admettent un système commun de fonctions propres :

$$\widehat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad \text{et} \quad \widehat{T}_{\vec{a}_i}\Psi(\vec{r}) = \lambda\Psi(\vec{r}) \quad \text{où } \lambda \text{ est la valeur propre de } \widehat{T}_{\vec{a}_i}.$$

Soit  $N_i$  le nombre total de mailles du cristal dans la direction  $\vec{a}_i$ . Les fonctions d'onde satisfont aux trois conditions périodiques cycliques de Born-Von Karman :

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) \quad (\text{II-1.20})$$

Pour  $N_i$  translations dans la direction  $\vec{a}_i$ ,  $\widehat{T}_{N_i\vec{a}_i}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \lambda^{N_i}\Psi(\vec{r})$ . La condition périodique cyclique impose donc  $\lambda^{N_i} = 1$ , c'est-à-dire  $\lambda = e^{i2\pi p_i/N_i}$ , où  $p_i$  est un entier.

Introduisons les vecteurs du réseau réciproque,  $\vec{a}_i^*$  définis par  $\vec{a}_i\vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{i,j}$ ,

Soit  $\vec{k}$ , un vecteur de l'espace réciproque de composantes  $k_i = p_i/N_i$  sur la base des  $\vec{a}_i^*$ .

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 (p_i/N_i)\vec{a}_i^* \quad (\text{II-1.21})$$

L'opérateur translation  $\widehat{T}_{\vec{R}}$  est le produit des 3 translations selon les vecteurs  $n_i\vec{a}_i$ .

$$\widehat{T}_{\vec{R}} = \widehat{T}_{n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3} = \widehat{T}_{n_1\vec{a}_1} \cdot \widehat{T}_{n_2\vec{a}_2} \cdot \widehat{T}_{n_3\vec{a}_3}$$

On en déduit que :

$$\widehat{T}_{\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = \exp[i(\vec{a}_1\vec{a}_1^*n_1k_1 + \vec{a}_2\vec{a}_2^*n_2k_2 + \vec{a}_3\vec{a}_3^*n_3k_3)]\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R})$$

La relation (II-1.22), qui résulte de la périodicité du potentiel cristallin est appelée **condition de Bloch**.

$$\Psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) \quad (\text{II-1.22})$$

Par translation de vecteur  $\vec{R}$ , la fonction d'onde est multipliée par le facteur de phase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ , valeur propre de l'opérateur translation. La densité de probabilité de présence de l'électron,  $|\Psi(\vec{r})|^2$  est périodique de période  $\vec{R}$ , comme le potentiel effectif.

Ecrivons la fonction d'onde sous la forme du produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  par une fonction  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  :  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ .

d'où  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\Psi(\vec{r})$  et  $\widehat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}\Psi(\vec{r} + \vec{R})$

En utilisant la condition de Bloch, on obtient :

$$\widehat{T}_{\vec{R}}u_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}\Psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Cette relation montre que  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  est une fonction périodique de  $\vec{r}$ , de période  $\vec{R}$ . Ce résultat constitue un énoncé du **théorème de Bloch**.

Les fonctions d'onde des électrons soumis à un potentiel périodique appelées fonctions de Bloch, s'écrivent donc sous la forme :

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{avec} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II-1.23})$$

Rappelons que, selon l'équation (II-1.21), les valeurs du vecteur d'onde  $\vec{k}$  qui satisfont aux conditions cycliques sont quantifiées ; le nombre de valeurs discrètes de  $\vec{k}$  dans une maille élémentaire du réseau réciproque c'est-à-dire dans une Zone de Brillouin, est égal au nombre total de mailles  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  du cristal. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est défini à un vecteur translation  $\vec{G}$  du réseau réciproque près avec :  $\vec{G} = \sum_{i=1}^m m_i \vec{a}_i^*$  où les  $m_i$  sont des entiers relatifs et les  $\vec{a}_i^*$  définissent une maille élémentaire du réseau réciproque. Il suffira de restreindre le domaine de variation de  $\vec{k}$  à la portion irréductible par les opérations de symétrie, de la première zone de Brillouin.

## II-1.7 Les pseudopotentiels

### 1.7.1 Les fondements

Nous pouvons faire la distinction entre deux types d'orbitales : les orbitales de cœur, les plus basses en énergie et les orbitales de valence. Les orbitales de cœur sont peu sensibles à l'environnement, elles ne participent pas à la liaison chimique. Les fonctions d'onde de cœur sont bien localisées autour des sites atomiques et présentent des oscillations rapides. Le nombre de nœuds de leur partie radiale s'exprime en fonction des nombres quantiques principal,  $n$ , et orbital,  $l$ , par  $(n-l-1)$ . Ces orbitales sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes. Les fonctions d'onde des électrons de valence sont beaucoup plus délocalisées dans les régions interstitielles et peuvent être bien représentées, loin des sites atomiques, par un petit nombre d'ondes planes. Elles déterminent les propriétés physico-chimiques du matériau. Toutefois, les fonctions d'onde de valence ne peuvent être correctement décrites *partout* dans l'espace par une superposition d'ondes planes, car celles-ci ne peuvent reproduire correctement le comportement oscillatoire dans la région de cœur. Les pseudopotentiels permettent de remplacer le fort potentiel attractif des noyaux et l'effet d'écran des électrons de cœur, par un potentiel effectif beaucoup plus faible, agissant sur les électrons de valence. Cette approche permet de réduire le problème à la résolution de l'équation de Schrödinger des électrons de valence soumis à un pseudopotentiel à variation douce.

La théorie des pseudopotentiels dans sa formulation initiale (Phillips et Kleinman [1959]) est une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées aux fonctions de cœur (Orthogonalized Plane Waves (OPW)) (Herring [1940]).

Une OPW  $\Phi_k$  est définie par :

$$\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \sum_c b_c \Psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (\text{II-1.24})$$

où la somme s'étend à toutes les fonctions de cœur et les coefficients  $b_c$  sont déterminés par les conditions d'orthogonalisation de  $\Phi_{\vec{k}}$  aux fonctions de cœur  $\Psi_{\vec{k}}^c$  :

$$\langle \Psi_{\vec{k}}^c | \Phi_{\vec{k}} \rangle = 0 \quad (\text{II-1.25})$$

ce qui conduit à  $b_c = - \langle \Psi_{\vec{k}}^c | e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \rangle$

Le second terme de l'expression (II-1.24) implique que  $\Phi_{\vec{k}}$  possède bien une partie oscillatoire dans la région de cœur. Ce terme étant localisé,  $\Phi_{\vec{k}}$  reste proche d'une onde plane dans la région interstitielle.

Écrivons la fonction d'onde exacte d'un état de valence  $\Psi_{\vec{k}}^v$  sous la forme d'une combinaison linéaire d'OPW. Soit  $\Phi_{\vec{k}}^v$  la partie onde plane de ce développement où  $\vec{G}$  désigne les vecteurs translation du réseau réciproque :

$$\Phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \cdot e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$$

En utilisant les résultats précédents de (II-1.24) et (II-1.25), on peut écrire :

$$\Psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \langle \Psi_{\vec{k}}^c | \Phi_{\vec{k}}^v \rangle \Psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (\text{II-1.26})$$

La fonction de valence exacte  $\Psi_{\vec{k}}^v$  est solution de l'équation de Schrödinger pour la valeur propre  $\varepsilon_{\vec{k}}^v$  :

$$\widehat{H}\Psi_{\vec{k}}^v = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right) \cdot \Psi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \cdot \Psi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II-1.27})$$

En substituant la fonction d'onde (II-1.26) dans l'équation (II-1.27), on obtient :

$$\widehat{H}\Phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \Psi_{\vec{k}}^c | \Phi_{\vec{k}}^v \rangle \widehat{H}\Psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v (\Phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \langle \Psi_{\vec{k}}^c | \Phi_{\vec{k}}^v \rangle \Psi_{\vec{k}}^c) \quad (\text{II-1.28})$$

En désignant par  $\varepsilon_{\vec{k}}^c$  les valeurs propres des fonctions de cœur solutions exactes de l'équation de Schrödinger  $\widehat{H}\Psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c \Psi_{\vec{k}}^c$ , l'équation (II-1.28) peut alors s'écrire sous la forme d'une équation de Schrödinger effective à laquelle doit satisfaire  $\Phi_{\vec{k}}^v$ , la partie de la fonction de Bloch qui peut être approximée par une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$(\widehat{H} + \widehat{V}^R)\Phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \Phi_{\vec{k}}^v \quad (\text{II-1.29})$$

L'opérateur  $\widehat{V}^R$  contient les termes associés aux fonctions de cœur centrées sur le site atomique  $\vec{R}$ . Il est défini par :

$$\widehat{V}^R \Psi_{\vec{k}} = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \langle \Psi_{\vec{k}}^c | \Psi_{\vec{k}} \rangle \Psi_{\vec{k}}^c \quad (\text{II-1.30})$$

Le pseudopotentiel est alors défini comme la somme du potentiel cristallin périodique  $V_{eff}$  et de  $\widehat{V}^R$  :

$$\widehat{H} + \widehat{V}^R = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Delta + V^{pseudo} \quad (\text{II-1.31})$$

Les énergies des états de valence étant supérieures à celles des états de cœur,  $\varepsilon_k^v - \varepsilon_k^c$  est positif. Ajouter  $V^R$  à  $V_{eff}$  conduit donc à supprimer partiellement, la partie très attractive de  $V_{eff}$  dans la région de cœur et à obtenir un pseudopotentiel à variation beaucoup plus douce, c'est tout l'intérêt de la théorie des pseudopotentiels. L'équation à résoudre s'écrit donc :

$$\left( \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \right) \Delta + V^{pseudo} \right) \Phi_k^v = \varepsilon_k^v \Phi_k^v \quad (\text{II-1.32})$$

L'expression (II-1.30) montre bien que  $V^R$  et donc  $V^{pseudo}$  ne dépendent pas uniquement de la position  $\vec{r}$  mais de l'énergie des états considérés. Ces potentiels sont dits non-locaux.

La résolution de l'équation monoélectronique (II-1.27) est donc remplacée par la résolution de l'équation (II-1.32), où le potentiel  $V_{eff}$  a été remplacé par le pseudopotentiel non-local  $V^{pseudo}$ . Les valeurs propres  $\varepsilon_k^v$  doivent être identiques dans les deux équations. La pseudofonction d'onde  $\Phi_k^v$  peut être développée sur une base d'ondes planes, elle doit être identique à  $\Psi_k^v$  dans la région interstitielle, au-delà d'un rayon de coupure  $R_c$ . Dans la région de cœur, la pseudofonction varie de façon beaucoup plus douce et ne présente plus les fortes oscillations de  $\Psi_k^v$ .

L'évaluation des éléments de matrice de l'hamiltonien sur une base d'ondes planes est beaucoup plus simple que sur la base de fonctions exactes.

## 1.7.2 Exemples de pseudopotentiels

Il existe plusieurs catégories de pseudopotentiels : les pseudopotentiels à norme conservée (Hamman et al. [1979]), les pseudopotentiels ultra-doux (Vanderbilt [1990]) et les pseudopotentiels "dual-space Gaussian" (Goedecker et al. [1996]). Seuls les pseudopotentiels ultra-doux, et les pseudopotentiels PAW (Projector Augmented Wave) que nous avons utilisés dans le cadre de notre étude, sont inclus dans le code VASP.

### 1) Les pseudopotentiels qui conservent la norme :

Selon la formulation proposée par différents auteurs (Hamann et al. [1979]; Bachelet et al. [1982]; Troullier et Martins [1991]) :

- Les équations de Schrödinger (II-1.27) et (II-1.29) auxquelles satisfont respectivement la fonction d'onde exacte  $\Psi^v$  et la pseudofonction  $\Phi^v$  correspondent à la même valeur propre,  $\varepsilon^v$ , qui est l'énergie de référence du pseudopotentiel.

- Les propriétés de diffusion du site atomique sont conservées en imposant la continuité des dérivées logarithmiques des fonctions radiales d'énergie  $\varepsilon^v$  sur la sphère de rayon  $R_c$  :

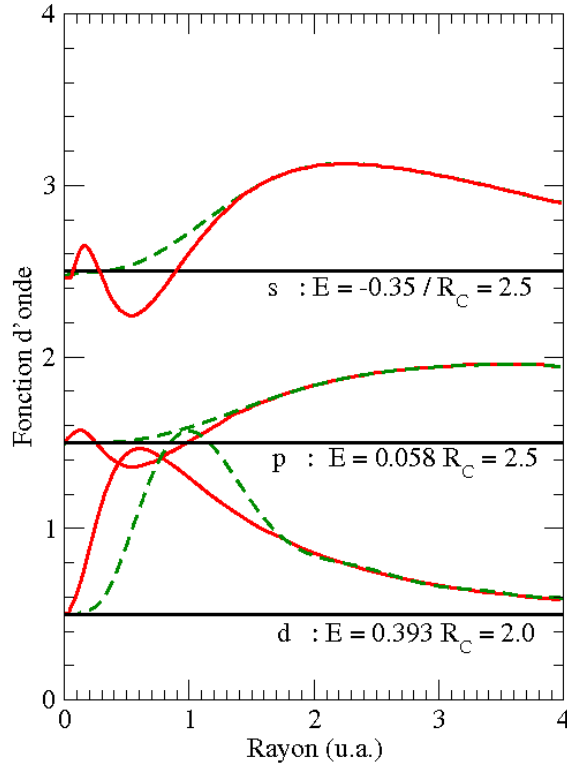
$$\frac{\partial \ln \Psi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = \frac{\partial \ln \Phi^v(\vec{r}, \varepsilon^v)}{\partial r} \Big|_{r=R_c}$$

Les fonctions d'onde sont identiques, comme indiqué sur la figure II-1.1, au-delà du rayon de coupure  $R_c$  :  $\Psi^v(\vec{r}) = \Phi^v(\vec{r})$  pour  $r > R_c$ .



- La conservation de la norme est imposée à la fonction exacte et à la pseudofonction :  $\langle \Phi_k^v(\vec{r}) | \Phi_k^v(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi_k^v(\vec{r}) | \Psi_k^v(\vec{r}) \rangle$ , ce qui impose la même quantité de charge dans la sphère de rayon  $R_c$  pour les deux fonctions.

La conservation de la norme a pour conséquence importante d'assurer la conservation des propriétés de diffusion du site atomique au-delà de  $R_c$ , non seulement pour l'énergie de référence mais également au voisinage de celle-ci.



**Figure II-1.1** – Tracé des pseudo-fonctions d'onde  $4s$ ,  $4p$ ,  $3d$  (en pointillés) par rapport aux fonctions d'onde exactes (en trait plein) pour le cuivre (pseudopotentiel à norme non-conservée).  $R_c$  désigne la rayon de coupure en (u.a.) (Kresse et Furthmüller [2006]).

## 2) Les pseudopotentiels ultradoux :

Les pseudopotentiels qui conservent la norme ont de grandes difficultés à représenter les orbitales de valence localisées des éléments de la deuxième période, des éléments de transition de la série  $3d$ , des lanthanides et actinides. Vanderbilt [1990] a proposé une nouvelle génération de pseudopotentiels dits ultradoux qui ne respectent pas la conservation de la norme. Le rayon de coupure peut être augmenté, ce qui permet de limiter la partie oscillatoire de la fonction d'onde. L'utilisation de potentiels ultradoux permet de réduire l'énergie maximale des ondes planes utilisées par un facteur 2 à 4 pour les métaux de transition et les éléments de la deuxième période.

Dans cette méthode, la non conservation de la norme conduit à un déficit de charge dans les sphères de rayon  $R_c$  qu'il convient de compenser pour obtenir une densité électronique correcte.

3) **La méthode PAW (Projector Augmented Wave) :**

Conçue par Blöchl (Blöchl [1994]), cette méthode combine les principes de base des pseudopotentiels et des méthodes de type ondes planes augmentées linéarisées (Linear Augmented Plane Waves (LAPW)). La méthode PAW a été ensuite développée et introduite dans le code VASP par Kresse et Joubert [1999].

Dans ce paragraphe, pour alléger les notations, nous omettrons les exposants et indices  $v$  et  $\vec{k}$  des fonctions d'onde de valence.

Rappelons que nous travaillons dans deux espaces de Hilbert, celui des fonctions d'onde exactes désignées par  $\Psi$ , et celui des pseudofonctions désignées par  $\Psi^{ps}$ . Soit  $\tau$  la matrice de passage de  $\Psi^{ps}$  à  $\Psi$ .

$$|\Psi\rangle = \tau |\Psi^{ps}\rangle \quad (\text{II-1.33})$$

Comme  $\Psi$  et  $\Psi^{ps}$  coïncident dans la région interstitielle, à l'extérieur de sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour des sites atomiques repérés par  $\vec{R}$ , la transformation  $\tau$  diffère de l'identité par la somme des contributions locales  $\tau_{\vec{R}}$ , celles-ci opèrent uniquement dans la région de volume  $\Omega_{\vec{R}}$  autour du site atomique  $\vec{R}$ .

$$\tau = 1 + \sum_{\vec{R}} \tau_{\vec{R}} \quad (\text{II-1.34})$$

Autour des sites atomiques  $\vec{R}$ , à l'intérieur des sphères de volume  $\Omega_{\vec{R}}$ , les pseudofonctions d'onde et les fonctions d'onde exactes peuvent être développées en ondes partielles  $\phi$  :

$$|\Psi^{ps}\rangle = \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i \quad (\text{II-1.35})$$

$$|\Psi\rangle = \tau |\Psi^{ps}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II-1.36})$$

Il en résulte que :

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (\text{II-1.37})$$

La transformation  $\tau$  étant linéaire, les coefficients  $c_i$  sont des produits scalaires des pseudofonctions d'onde et de fonctions de projection  $\langle p_i |$  localisées dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (\text{II-1.38})$$

Les fonctions de projection doivent satisfaire à la condition suivante dans la région  $\Omega_{\vec{R}}$  :

$$\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle \langle p_i| = 1 \quad (\text{II-1.39})$$

ce qui implique :

$$\langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle = \delta_{i,j} \quad (\text{II-1.40})$$

Finalement, la matrice de la transformation linéaire  $\tau$  s'écrit :

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i \rangle - |\phi_i^{ps} \rangle) \langle p_i | \quad (\text{II-1.41})$$

En utilisant ce résultat, la fonction d'onde exacte  $|\Psi \rangle$  s'exprime en fonction de la pseudofonction  $|\Psi^{ps} \rangle$  par :

$$|\Psi \rangle = |\Psi^{ps} \rangle - \sum_i (|\phi_i \rangle - |\phi_i^{ps} \rangle) \langle p_i | \Psi^{ps} \rangle \quad (\text{II-1.42})$$

Dans l'expression (II-1.42), les ondes partielles  $|\phi_i \rangle$  sont obtenues par intégration radiale de l'équation de Schrödinger pour les énergies atomiques  $\varepsilon_i$  et sont orthogonales aux fonctions de cœur. La pseudo onde partielle  $|\phi_i^{ps} \rangle$  coïncide avec l'onde partielle exacte à l'extérieur de la région de cœur  $\Omega_{\bar{R}}$ . La fonction de projection  $|p_i \rangle$  de chaque onde partielle, localisée dans la région  $\Omega_{\bar{R}}$ , satisfait à la relation (II-1.40).

Comme pour la fonction d'onde, une décomposition en trois termes est obtenue également pour la densité de charge, l'énergie cinétique, l'énergie de Hartree et l'énergie d'échange et corrélations.

La méthode PAW a été testée et comparée aux méthodes LAPW et aux pseudopotentiels ultradoux pour de nombreux systèmes (Blöchl [1994]; Kresse et Joubert [1999]). Ces auteurs ont montré que la méthode PAW est particulièrement bonne pour les oxydes de métaux de transition, lanthanides et actinides, et pour les systèmes magnétiques. Nous avons donc utilisé la méthode PAW pour l'ensemble de nos calculs.

## II-1.8 Description succincte du code de calcul VASP

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le code de calcul VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) développé à l'Université de Vienne par G. Kresse, J. Furthmüller et J. Hafner (Kresse et Hafner [1994]; Kresse et Furthmüller [1996]; Kresse et Furthmüller [1996]). La documentation détaillée et le manuel d'utilisation se trouvent sur le site internet <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>. Ce code est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Plusieurs fonctionnelles de la densité peuvent être utilisées dans le code VASP : la formulation de Mermin [1965], la fonctionnelle d'échange et corrélation de Hedin et Lundquist [1971], de Ceperley et Alder [1980] paramétrisée par Perdew et Zunger [1981]. Les corrections de gradient (GGA) peuvent être introduites par la fonctionnelle de Perdew [1991], de Langreth-Mehl-Hu (Langreth et Mehl [1981]; Hu et Langreth [1985]), de Perdew-Becke. Nous avons utilisé la fonctionnelle de Perdew [1991] pour les calculs GGA.

La méthode est basée sur un formalisme d'ondes planes et de pseudopotentiels. Les pseudopotentiels ultradoux de Vanderbilt (Vanderbilt [1990]) ou la méthode PAW (Blöchl [1994], Kresse et Joubert [1999]) peuvent être utilisés. Cette dernière est plus précise que celle des potentiels ultradoux car les rayons de coupure de cœur sont plus petits et la méthode PAW permet d'obtenir les fonctions d'onde de valence exactes avec tous les nœuds dans la région de cœur. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans nos calculs.

Les pseudopotentiels utilisés dans cette étude correspondent aux configurations de valence  $6s^2 6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$  pour l'uranium,  $2s^2 2p^4$  pour l'oxygène,  $5s^2 5p^6 6s^1$  pour le césium,  $4p^6 5s^2 4d^4$  pour le molybdène et  $4s^2 4p^6 5s^2 4d^2$  pour le zirconium avec des rayons de cœur respectivement de 2.80 Å, 1.52 Å, 2.50 Å, 2.60 Å et 2.50 Å.

La résolution de l'équation de Schrodinger est réalisée pour un nombre discret de points  $\vec{k}$  dans la portion irréductible, par les opérations de symétrie, de la zone de Brillouin. Ces points sont générés par la méthode de Monkhorst et Pack [1976]. L'intégration des états occupés peut être réalisée par la méthode des tétraèdres (Jepsen et Andersen [1971]), avec les corrections de Blöchl et al. [1994], ou par une des méthodes dites d'élargissement qui permettent d'augmenter la convergence par rapport aux nombres de points  $\vec{k}$  (Methfessel et Paxton [1989], ou Fermi-Dirac, ou gaussienne).

Les équations de Kohn-Sham sont résolues par méthode itérative de diagonalisation de matrice. L'algorithme utilisé est basé soit sur la méthode de Davidson (Davidson [1983]) soit sur la méthode des résidus (Wood et Zunger [1985]). Pour mixer la densité de charge au cours des itérations auto-cohérentes, la méthode efficace de Broyden-Pulay (Johnson [1988]; Pulay [1980]) a été utilisée. Les corrections relativistes de couplage spin-orbite, conduisant à des calculs trop lourds sur des mailles de 96 atomes, n'ont pas été introduites dans ce travail.

Les forces agissant sur les ions sont calculées par le théorème de Hellmann-Feynman (Feynman [1939]) comme les dérivées de l'énergie libre par rapport aux positions atomiques. L'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de gradient conjugué ou une méthode quasi-Newton.

L'organigramme simplifié du programme VASP est schématisé à la Figure II-1.2.

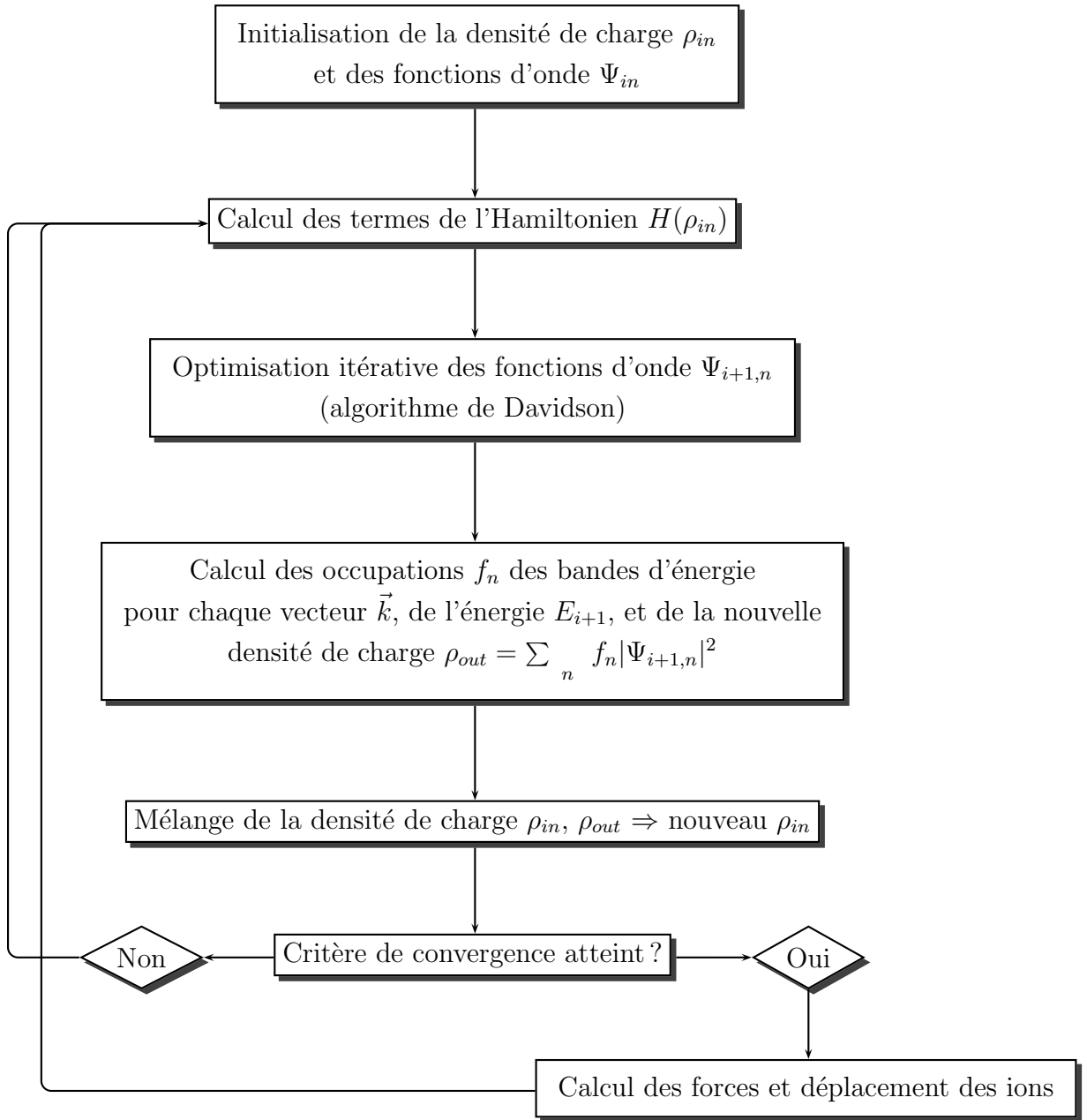


Figure II-1.2 – Organigramme simplifié du programme VASP.

## II-2 Modèle des défauts ponctuels (PDM)

### II-2.1 Introduction

Un cristal consiste en un arrangement ordonné d'atomes. Mais cet état parfaitement ordonné n'existe qu'à 0 K. Lorsque la température augmente, les atomes sont soumis à l'agitation thermique et un certain degré de désordre apparaît. En principe, tout écart à l'arrangement parfait peut être considéré comme un défaut. Lorsque le désordre apparaît localement sur des sites répartis au hasard dans le cristal, les défauts sont dits ponctuels. Dans le combustible nucléaire  $\text{UO}_2$ , il existe des défauts présents lors de la fabrication du combustible et des défauts créés lors de l'irradiation. Nous considérerons ici uniquement les défauts inhérents à la fabrication du combustible ; la prise en compte des défauts d'irradiation, beaucoup plus complexe, dépend du taux de combustion.

Le modèle des défauts ponctuels (ou PDM pour *Point Defect Model*) a été introduit par Matzke [1987] et Lidiard [1966] afin d'analyser les populations de défauts dans  $\text{UO}_{2\pm x}$  ( $x > 0$ ), où  $x$  est la déviation à la stœchiométrie. Ce modèle repose sur l'hypothèse selon laquelle les défauts responsables de la non-stœchiométrie du combustible sont isolés. Bien qu'il soit connu que les atomes d'oxygène interstitiels forment des clusters de défauts (Willis [1965]), le PDM est habituellement utilisé pour étudier la variation de la concentration des défauts ponctuels avec la stœchiométrie ou la pression partielle d'oxygène et la température. L'hypothèse des défauts isolés n'est cependant pas si éloignée de la réalité car dans le combustible après irradiation une cicatrisation des défauts est observée, ce qui induit une diminution de la concentration en défauts.

Les défauts de structure majoritairement présents dans le solide  $\text{UO}_2$  sont les défauts de Schottky, les paires de Frenkel, les lacunes, les interstitiels, et les bilacunes. Il existe deux grandes classes de défauts cristallins : les défauts n'impliquant ni le départ ni l'incorporation d'un atome au cristal sont appelés intrinsèques, alors que les défauts impliquant le départ ou l'introduction d'un atome sont dits extrinsèques. Ainsi, la diffusion chimique et la conduction ionique ne peuvent s'expliquer que par la présence de défauts intrinsèques, alors que la conductivité électronique peut varier en fonction des défauts extrinsèques créés par dopage.

Parmi les défauts intrinsèques on peut citer les paires de Frenkel d'oxygène ou d'uranium notées  $PF_U$  ou  $PF_O$  et les défauts de Schottky notés  $S$ . Ces derniers peuvent être considérés comme des défauts intrinsèques car ils ne modifient pas la charge du cristal. Au contraire, les lacunes d'uranium ou d'oxygène (notées  $V_U$  ou  $V_O$ ), les bilacunes (notées  $DV$  pour *divacancy* en anglais) et les interstitiels d'oxygène ou d'uranium (notés  $I_U$  ou  $I_O$ ) sont des défauts extrinsèques. Ces définitions sont liées aux définitions d'un régime ouvert (défauts extrinsèques) et d'un régime fermé (défauts intrinsèques).

## II-2.2 Énergie libre de formation des défauts

L'énergie libre de formation d'un défaut se définit comme la variation d'énergie libre entre le système avec et sans défaut :

$$\Delta G^F = \Delta E^F + P\Delta V^F - T\Delta S^F \quad (\text{II-2.1})$$

où  $\Delta E^F$  est la variation d'énergie totale (incluant les potentiels chimiques),  $\Delta S^F$  est la variation d'entropie de vibration, et  $\Delta V^F$  est la variation de volume due à l'introduction du défaut dans le système. Comme la concentration en défaut est faible dans un cristal non-irradié, la variation de volume est faible. Lorsqu'un défaut est introduit, la variation de la contribution vibrationnelle a deux origines distinctes : la matrice défectueuse a un nombre différent de modes de vibration par rapport au cristal parfait, et les fréquences des modes restants peuvent changer en présence du défaut. Cependant, cette contribution est connue pour être faible et sera négligée. Nous nous intéresserons donc uniquement aux termes d'énergies calculés,  $\Delta E^F$ .

## II-2.3 Défauts extrinsèques (régime ouvert)

Lorsque les défauts modifient la stœchiométrie du combustible (défauts extrinsèques) les énergies de formation de défauts sont généralement évaluées par rapport aux potentiels chimiques des espèces atomiques. Les énergies de formation de défauts extrinsèques, dépendent donc de la référence atomique choisie pour le calcul de l'énergie d'un atome isolé. Une convention peut être l'atome isolé infiniment loin du cristal. Cette convention n'a pas été choisie ici car elle soulève deux problèmes. D'une part, l'énergie des atomes isolés est assez mal reproduite par les calculs de DFT. Cela introduit alors une erreur importante dans les calculs des énergies de formation de défauts qui ne vient pas du système étudié mais de la référence choisie. D'autre part, l'atome isolé choisi comme référence conduit à la description d'un processus de formation des défauts qui n'est pas physique. En effet, un atome d'oxygène qui pénètre dans le cristal pour former un interstitiel par exemple, ne provient pas d'une phase constitué d'atomes d'oxygène isolés. C'est pourquoi, l'état de référence choisi pour l'oxygène et l'uranium correspond aux éléments dans leur état standard, soit la molécule de dioxygène et l'uranium  $\alpha$ .

Les équations de formation de défauts extrinsèques sont les suivantes :



où  $\circlearrowleft$  représente le cristal parfait,  $E_{V_O}^F$ ,  $E_{I_O}^F$ ,  $E_{V_U}^F$ ,  $E_{I_U}^F$  et  $E_{DV}^F$  sont respectivement les énergies de formation d'une lacune et d'un interstitiel d'oxygène, d'une lacune et d'un interstitiel d'uranium, et d'une bilacune O-U.

L'énergie libre de formation des défauts d'oxygène peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_{V_O, I_O}^F = E_{V_O, I_O}^{N\pm 1} - E_{\circlearrowleft}^N \pm \mu_O \quad (\text{II-2.2})$$

avec

$$\begin{aligned}\mu_O &= \frac{1}{2}\mu_{O_2} = \frac{1}{2} \left[ \mu_{O_2}^\circ + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[ E_{O_2} + kT \ln (f(T)) + kT \ln \left( \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \right]\end{aligned}\quad (\text{II-2.3})$$

où  $E_{V_O, I_O}^{N\pm 1}$  est l'énergie interne du système comportant une lacune ou un interstitiel de type oxygène,  $E_{\mathcal{O}}^N$  est l'énergie du système idéal, sans défauts,  $N$  est le nombre d'atomes de la maille,  $\mu_O$  est le potentiel chimique de l'oxygène,  $\mu_{O_2}$  et  $\mu_{O_2}^\circ$  sont respectivement le potentiel chimique et le potentiel chimique de référence de la molécule de dioxygène, et  $E_{O_2}$  l'énergie totale de la molécule de dioxygène. Cette dernière énergie peut être obtenue par des calculs de DFT.  $P_{O_2}$  est la pression partielle d'oxygène et  $P^\circ$  est la pression de référence ( $P^\circ = 1$  bar). Les deux derniers termes de l'équation (II-2.3) impliquent une dépendance non négligeable de l'énergie libre de formation de défauts oxygène en fonction de la température et de la pression.

De la même manière que pour l'oxygène, l'énergie libre de formation des défauts d'uranium s'écrit :

$$E_{V_U, I_U}^F = E_{V_U, I_U}^{N\pm 1} - E_{\mathcal{U}}^N \pm \mu_U \quad (\text{II-2.4})$$

où  $E_{V_U, I_U}^{N\pm 1}$  est l'énergie interne du système comportant une lacune ou un interstitiel de type uranium et  $\mu_U$  est le potentiel chimique de l'uranium.

Les potentiels chimiques de l'uranium et de l'oxygène ne sont pas indépendants et doivent satisfaire à la condition d'équilibre (II-2.5) avec la matrice  $\text{UO}_2$  :

$$\mu_U + 2\mu_O = G_{\text{UO}_2}^F \simeq E_{\text{UO}_2}^F \quad (\text{II-2.5})$$

Cela signifie que les énergies libres de formation des défauts uranium dépendent également de la température et de la pression partielle d'oxygène.

La bilacune, défaut composé d'une lacune d'oxygène et d'une lacune d'uranium est également un défaut extrinsèque puisqu'il n'y a pas conservation du rapport  $O/U$ . Pour déterminer l'énergie de formation d'une bilacune il existe deux cas de figure. Soit on considère que les défauts simples constitutifs de la bilacune peuvent interagir. L'énergie de formation d'une bilacune,  $E_{DV}^F$ , s'écrit alors selon l'équation (II-2.6).

$$E_{DV}^F = E_{DV}^{N-2} - E_{\mathcal{O}}^N + \frac{1}{2}E_{O_2} + E_U \quad (\text{II-2.6})$$

Soit on fait l'hypothèse que les défauts simples constitutifs de la bilacune n'interagissent pas, l'énergie de formation s'écrit comme une somme d'énergie de formation de défauts isolés (voir équation (II-2.7)). C'est l'hypothèse utilisée dans le modèle des défauts ponctuels.

$$E_{DV}^F = E_{V_U}^{N-1} + E_{V_O}^{N-1} - 2E_{\mathcal{O}}^N + \frac{1}{2}E_{O_2} + E_U \quad (\text{II-2.7})$$

où  $E_U$  est l'énergie totale de l'uranium- $\alpha$ .



## II-2.4 Défauts intrinsèques (régime fermé)

Les défauts composés tels que les paires de Frenkel et les défauts de Schottky ne modifient pas la stœchiométrie du combustible. Nous sommes dans le cas d'un régime fermé. Comme pour la bilacune, il existe deux façons d'étudier ces défauts composés. Soit l'on considère que les défauts simples constitutifs du défaut composé peuvent interagir, soit on fait l'hypothèse que les défauts simples constitutifs des défauts composés sont isolés (pas d'interaction entre les défauts).

### 2.4.1 Défauts composés en interaction

Lorsque l'on considère que les défauts peuvent interagir, les équations de formation des défauts composés sont les suivantes :



où  $E_{PF_O}^F$ ,  $E_{PF_U}^F$  et  $E_S^F$  sont respectivement les énergies de formation d'une paire de Frenkel d'oxygène et d'uranium et d'un défaut de Schottky.

Les énergies de formation de défauts composés associées à ces réactions sont les suivantes :

$$E_{PF_{O,U}}^F = E_{PF_{O,U}}^N - E_{\circlearrowleft}^N \quad (\text{II-2.8})$$

où  $E_{PF_{O,U}}^N$  est l'énergie interne du système comportant une paire de Frenkel de type oxygène ou uranium.

$$E_S^F = E_S^{N-3} - E_{\circlearrowleft}^N + E_{UO_2} \quad (\text{II-2.9})$$

$E_S^{N-3}$  est l'énergie interne du système comportant un défaut de Schottky et  $E_{UO_2}$  est l'énergie interne par formule  $UO_2$ .

L'étude des énergies de formation de défauts composés avec et sans interaction permet de calculer l'énergie de liaison des défauts.

### 2.4.2 Modèle des défauts ponctuels (défauts isolés)

Dans l'hypothèse où les défauts simples constitutifs des défauts composés n'interagissent pas les uns avec les autres, les équations associées à la création de défauts composés sont les suivantes :



Les énergies de formation de ces défauts peuvent donc être calculées comme une somme des énergies de défauts isolés (voir équations (II-2.10), (II-2.11)) :

$$E_{PF_{O,U}}^F = E_{V_{O,U}}^{N-1} + E_{I_{O,U}}^{N+1} - 2E_{\emptyset}^N \quad (\text{II-2.10})$$

$$E_S^F = E_{V_U}^{N-1} + 2E_{V_O}^{N-1} - 3\frac{N-1}{N}E_{\emptyset}^N \quad (\text{II-2.11})$$

L'expression (II-2.11) implique forcément que les atomes qui ont été ôtés de la maille sont placés à la surface du cristal (régime fermé) puisque l'on n'introduit pas les énergies des atomes d'oxygène et d'uranium isolés. Cette hypothèse est plus proche de la réalité expérimentale du combustible que si l'on considère un régime ouvert (atomes placés à l'infini).

Le modèle des défauts ponctuels (PDM) permet d'étudier la variation de la concentration des défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $x$  et de la température.

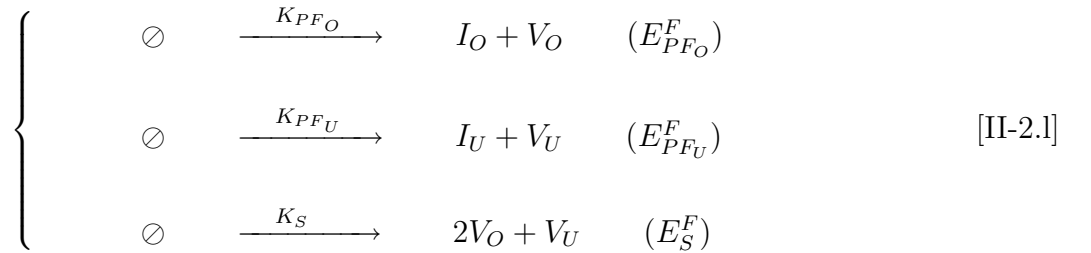
## II-2.5 Concentrations de défauts

### 2.5.1 Définition de la concentration de défauts

La concentration de défaut est définie comme le nombre de défauts présents divisé par le nombre de sites disponibles pour ce défaut. Par exemple si l'on définit  $N_O$  comme le nombre total de sites oxygène dans le cristal parfait et  $n_{V_O}$  le nombre de lacunes d'oxygène, la concentration en lacunes d'oxygène est  $[V_O] = \frac{n_{V_O}}{N_O}$ .

### 2.5.2 Équations de formation de défauts

Nous pouvons déterminer les concentrations de défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie à partir des réactions de formation de défauts à l'équilibre thermodynamique dans le cadre du PDM (voir système d'équations (II-2.1)).



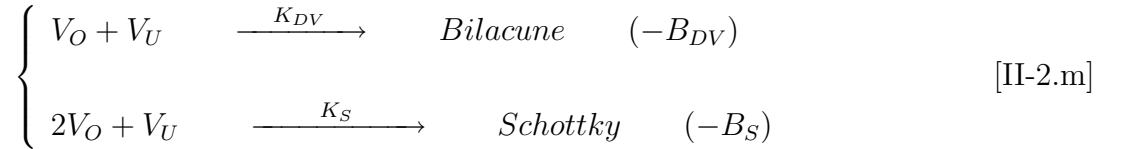
où  $K_{PF_O}$ ,  $K_{PF_U}$  et  $K_S$  sont les constantes des réactions de formation respectivement d'une paire de Frenkel d'oxygène, d'uranium, et d'un défaut de Schottky.

Ce système d'équations mène aux expressions ci-après qui permettent d'exprimer les concentrations de défauts en fonction des énergies de formation de défauts.

$$\begin{cases} [I_O][V_O] &= \exp(-\beta E_{PF_O}^F) \\ [I_U][V_U] &= \exp(-\beta E_{PF_U}^F) \\ [V_O]^2[V_U] &= \exp(-\beta E_S^F) \end{cases} \quad (\text{II-2.12})$$

où  $\beta = 1/kT$ , avec  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

Les concentrations de défauts composés (bilacunes et défauts de Schottky) peuvent être déterminées à partir des équations qui définissent les énergies de liaison des défauts composés (voir système d'équations (II-2.m)).



où  $B_{DV}$  et  $B_S$  sont respectivement les énergies de liaison d'une bilacune et d'un défaut de Schottky.

Le système d'équations (II-2.m) mène aux expressions ci-après qui permettent d'exprimer les concentrations de défauts composés en fonction des énergies de liaison des défauts.

$$\begin{cases} \frac{[DV]}{[V_O][V_U]} &= \exp(+\beta B_{DV}) \\ \frac{[S]}{[V_O]^2[V_U]} &= \exp(+\beta B_S) \end{cases} \quad (\text{II-2.13})$$

Pour résoudre le système de 3 équations à 4 inconnues (II-2.12) il existe deux méthodes. Soit on fait des hypothèses sur les concentrations en défauts pour chaque domaine de stœchiométrie, soit on établit une quatrième équation à partir de la définition de l'écart à la stœchiométrie (méthode plus précise).

### 2.5.3 Détermination des concentrations de défauts simples par des approximations pour chaque domaine de stœchiométrie

Il est connu expérimentalement que les défauts oxygène sont majoritaires devant les défauts uranium quelle que soit la température et la stœchiométrie. A partir d'hypothèses faites sur les concentrations de défauts selon les domaines de stœchiométrie, nous pourrons

déterminer les concentrations de défauts en fonction des énergies de formation de défauts, de l'écart à la stœchiométrie  $x$ , et de la température.

- Dans  $\text{UO}_{2-x}$  :

Nous pouvons faire l'hypothèse que dans l'oxyde sous-stœchiométrique,  $\text{UO}_{2-x}$ , la lacune d'oxygène est le défaut dominant et est responsable de l'écart à la stœchiométrie  $x$ .

La concentration en lacunes d'oxygène est donnée par :

$$[V_O] = \frac{n_{V_O}}{N_O} \quad (\text{II-2.14})$$

où  $n_{V_O}$  est le nombre de lacunes d'oxygène et  $N_O$  le nombre total de sites oxygène (occupés ou vacants).

Soit  $n_O$  le nombre d'atomes d'oxygène et  $n_U$  le nombre d'atome d'uranium. Alors on a :

$$2 - x = \frac{n_O}{n_U} \quad (\text{II-2.15})$$

Or, le nombre d'atomes d'oxygène,  $n_O$ , est égal au nombre total de sites O diminué du nombre de lacunes anioniques.

$$2 - x = \frac{N_O - n_{V_O}}{n_U} \quad (\text{II-2.16})$$

$$2 - x = \frac{\frac{N_O}{n_U} - \frac{n_{V_O}}{n_U}}{\frac{N_O}{n_U}} = \frac{1 - [V_O]}{\frac{n_U}{N_O}} \quad (\text{II-2.17})$$

Dans la structure  $\text{UO}_2$  de type  $\text{CaF}_2$ , il y a deux fois plus de sites oxygène que de sites uranium  $N_O = 2N_U$ . Et si l'on suppose que tous les sites uranium sont occupés par les atomes d'uranium nous pouvons écrire que  $n_U = N_U$ .

D'où :

$$2 - x = 2(1 - [V_O]) \quad (\text{II-2.18})$$

et

$$[V_O] = \frac{x}{2} \quad (\text{II-2.19})$$

Cela donne les concentrations de défauts ci-après :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 [V_O] = \frac{x}{2} \\
 [I_O] = \left(\frac{2}{x}\right) \exp(-\beta E_{PF_O}^F) \\
 [V_U] = \left(\frac{2}{x}\right)^2 \exp(-\beta E_S^F) \\
 [I_U] = \left(\frac{x}{2}\right)^2 \exp(-\beta(E_{PF_U}^F - E_S^F)) \\
 [bilacune] = [V_O][V_U] \exp(+\beta B_{DV}) = \left(\frac{2}{x}\right) \exp[-\beta(E_S^F - B_{DV})] \\
 [S] = [V_O]^2 [V_U] \exp(+\beta B_S) = \exp[-\beta(E_S^F - B_S)]
 \end{array} \right. \quad (\text{II-2.20})$$

• Dans  $\text{UO}_2$  :

Dans l'oxyde stœchiométrique il y a autant de lacunes d'oxygène que d'atomes d'oxygène interstitiel. Or, dans la structure de type fluorine de  $\text{UO}_2$ , il y a deux fois plus de sites oxygène (tétraédriques) que de sites interstitiels (octaédriques). Donc, d'après notre définition de la concentration des défauts, la concentration en oxygène interstitiel est deux fois plus grande que celle en lacune d'oxygène. Et nous obtenons le système d'équations de concentrations de défauts en fonction de  $x$  et de  $T$  ci-après.

$$\left\{ \begin{array}{l}
 2[V_O] \simeq [I_O] = \sqrt{2} \exp(-\beta E_{PF_O}^F/2) \\
 [V_U] = \frac{1}{[V_O]^2} \exp(-\beta E_S^F) = 2 \exp[-\beta(E_S^F - E_{PF_O}^F)] \\
 [I_U] = [V_O]^2 \exp(-\beta(E_{PF_U}^F - E_S^F)) = \frac{1}{2} \exp[-\beta(E_{PF_O}^F + E_{PF_U}^F - E_S^F)] \\
 [DV] = [V_O][V_U] \exp(+\beta B_{DV}) = \sqrt{2} \exp[-\beta(E_S^F - \frac{E_{PF_O}^F}{2} - B_{DV})] \\
 [S] = \exp[-\beta(E_S^F - B_S)]
 \end{array} \right. \quad (\text{II-2.21})$$

- Dans  $\text{UO}_{2+x}$  :

En sur-stœchiométrie, le défaut oxygène majoritairement responsable de l'écart à la stœchiométrie est l'interstitiel d'oxygène. Nous faisons donc l'approximation que  $[I_O] \simeq x$  et nous obtenons le système d'équations de concentrations de défauts suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} [I_O] \simeq x \\ [V_O] = \frac{1}{x} \exp(-\beta E_{PF_O}^F) \\ [V_U] = \frac{1}{[V_O]^2} \exp(-\beta E_S^F) = x^2 \exp[-\beta(E_S^F - 2E_{PF_O}^F)] \\ [I_U] = [V_O]^2 \exp(-\beta(E_{PF_U}^F - E_S^F)) = \frac{1}{x^2} \exp[-\beta(2E_{PF_O}^F + E_{PF_U}^F - E_S^F)] \\ [DV] = [V_O][V_U] \exp(\beta B_{DV}) = x \exp[-\beta(E_S^F - E_{PF_O}^F - B_{DV})] \\ [S] = \exp[-\beta(E_S^F - B_S)] \end{array} \right. \quad (\text{II-2.22})$$

Les concentrations en défauts en fonction de  $x$  et de  $T$  peuvent être reliées aux énergies de formation des défauts en fonction de  $x$  et de  $T$ , appelées énergies apparentes de formation de défauts,  $E_X^{F\text{ app}} = -kT \text{Ln}[X]$ , où  $[X]$  est la concentration en défaut de type  $X$ . Les expressions des énergies apparentes de formation des défauts  $E_{app}^F$ , sont regroupées dans le Tableau II-2.1. Afin d'alléger les notations l'exposant  $F$  des énergies de formation de défauts a été omis dans le Tableau II-2.1.

Stœchiométrie	$\text{UO}_{2-x}$	$\text{UO}_2$	$\text{UO}_{2+x}$
$E_{I_O}^{F\text{ app}}$	$E_{PF_O} + kT \text{Ln}( x /2)$	$\frac{E_{PF_O}}{2} - \frac{1}{2}kT \text{Ln}(2)$	$-kT \text{Ln}(x)$
$E_{V_O}^{F\text{ app}}$	$-kT \text{Ln}( x /2)$	$\frac{E_{PF_O}}{2} + \frac{1}{2}kT \text{Ln}(2)$	$E_{PF_O} + kT \text{Ln}(x)$
$E_{V_U}^{F\text{ app}}$	$2kT \text{Ln}\left(\frac{ x }{2}\right) + E_S$	$E_S - E_{PF_O} - kT \text{Ln}(2)$	$E_S - 2E_{PF_O} - 2kT \text{Ln}(x)$
$E_{DV}^{F\text{ app}}$	$E_S - B_{DV} + kT \text{Ln}\left(\frac{ x }{2}\right)$	$E_S - \frac{E_{PF_O}}{2} - B_{DV} - \frac{1}{2}kT \text{Ln}(2)$	$E_S - E_{PF_O} - B_{DV} - kT \text{Ln}(x)$
$E_S^{F\text{ app}}$	$E_S - B_S$	$E_S - B_S$	$E_S - B_S$

**Tableau II-2.1** – Expressions permettant de déterminer les valeurs de  $E_{defaut}^{F\text{ app}}$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie ( $x$ ) et de la température.

Cette méthode de calcul des énergies apparentes de formation des défauts, basée sur un nombre d'hypothèses important n'est pas très précise. Une autre méthode consiste à introduire une quatrième équation de concentration de défauts en fonction de  $x$  qui conduit à la résolution d'un système de quatre équations à quatre inconnues, présenté dans le paragraphe suivant.

### 2.5.4 Détermination des concentration de défauts simples par résolution d'un polynôme de degré 3 en $[V_O]$

La définition de l'écart à la stœchiométrie  $x$  et la conservation du nombre d'atomes impliquent la relation suivante :

$$2 + x = \frac{n_O}{n_U} = \frac{N_O + n_{I_O} - n_{V_O} - n_{DV} - 2n_S}{N_U + n_{I_U} - n_{V_U} - n_{DV} - n_S}$$

Si nous faisons l'hypothèse que les concentrations en bilacunes et en défauts de Schottky sont négligeables devant les autres concentrations de défauts nous obtenons l'égalité ci-après.

$$2 + x = \frac{N_O + n_{I_O} - n_{V_O}}{N_U + n_{I_U} - n_{V_U}} = \frac{N_O}{N_U} \cdot \frac{1 + \frac{n_{I_O}}{N_O} - \frac{n_{V_O}}{N_O}}{1 + \frac{n_{I_U}}{N_U} - \frac{n_{V_U}}{N_U}}$$

où  $n_O$  et  $n_U$  sont respectivement le nombre total d'atomes d'oxygène et d'uranium.  $N_O$  et  $N_U$  représentent le nombre de sites respectivement oxygène et uranium total dans le cristal parfait, et  $n_{I_O}$  et  $n_{I_U}$  correspondent au nombre d'atomes d'oxygène et d'uranium dans des sites interstitiels.

Si l'on pose  $X = \frac{n_{I_O}}{N_O} - \frac{n_{V_O}}{N_O}$  et  $-Y = \frac{n_{I_U}}{N_U} - \frac{n_{V_U}}{N_U}$  on a alors :

$$2 + x = \frac{N_O}{N_U} \frac{1 + X}{1 - Y}$$

Si  $X$  et  $Y$  sont proches de zéro, un développement limité au premier ordre peut être utilisé.

d'où :

$$2 + x \simeq \frac{N_O}{N_U} (1 + X + Y) = \frac{N_O}{N_U} \left( 1 + \frac{n_{I_O}}{N_O} - \frac{n_{V_O}}{N_O} - \frac{n_{I_U}}{N_U} + \frac{n_{V_U}}{N_U} \right)$$

Or, dans la structure  $UO_2$  idéale il y a deux fois plus de sites oxygène que de sites uranium ( $N_O = 2N_U$ ). Nous avons défini la concentration en défauts ponctuels comme le nombre de défauts présents divisé par le nombre de sites disponibles pour le défaut considéré. Nous arrivons donc à la relation suivante :

$$2 + x = 2 \left( 1 + \frac{1}{2}[I_O] - [V_O] - [I_U] + [V_U] \right)$$

d'où

$$2[V_U] + [I_O] = 2[I_U] + 2[V_O] + x \quad (\text{II-2.23})$$

L'équation (II-2.23) et le système d'équations (II-2.12) conduisent au système de quatre équations à quatre inconnues (II-2.24).

$$\begin{cases} \begin{matrix} [V_O][I_O] \\ [V_U][I_U] \end{matrix} & = \exp(-\beta E_{PF_0}^F) \\ \begin{matrix} [V_O]^2[V_U] \\ 2[V_U] + [I_O] \end{matrix} & = \exp(-\beta E_S^F) \end{cases} = \begin{cases} \exp(-\beta E_{PF_U}^F) \\ \exp(-\beta E_S^F) \end{cases} \quad (II-2.24)$$

En remplaçant les concentrations de défauts par leurs expressions en fonction de la température dans la dernière équation et en faisant l'approximation que  $[I_U]$  est négligeable devant les autres concentrations en défauts, nous obtenons l'équation (II-2.26). Nous vérifierons plus tard cette hypothèse.

$$2 \frac{\exp(-\beta E_S^F)}{[V_O]^2} + \frac{\exp(-\beta E_{PF_0}^F)}{[V_O]} = 2[V_O] + x \quad (II-2.25)$$

$$2 \exp(-\beta E_S^F) + [V_O] \exp(-\beta E_{PF_0}^F) = 2[V_O]^3 + x[V_O]^2 \quad (II-2.26)$$

La résolution de ce polynôme du troisième degré en  $[V_O]$  permet d'étudier l'évolution des concentrations de défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie à une température donnée.

## 2.5.5 Les limites du modèle PDM

Comme nous le verrons dans la chapitre suivant, les énergies de formation de défauts calculées sont en bon accord avec les fourchettes expérimentales mais ne reproduisent pas toujours le fait que les interstitiels d'oxygène sont majoritaires en sur-stœchiométrie. Cela est dû au fait que seule l'énergie de formation d'une paire de Frenkel d'oxygène a été mesurée directement expérimentalement. Les autres énergies ont été déterminées à partir d'expériences de diffusion analysées dans le cadre du modèle des défauts ponctuels. Les coefficients de diffusion de l'uranium et de l'oxygène ont été mesurés expérimentalement et leur variation en fonction de la stœchiométrie est également connue (Matzke [1987]). Si l'on suppose que les défauts ponctuels sont responsables de l'écart à la stœchiométrie et de la diffusion, la variation des coefficients de diffusion avec la stœchiométrie va suivre la variation de concentration des défauts ponctuels. On peut alors déduire les énergies de formation des défauts ponctuels en écrivant les équations de concentrations de défauts en fonction des énergies de formation de défauts pour chaque domaine de stœchiométrie.

Pour reproduire le fait que la paire de Frenkel d'oxygène est le défaut majoritaire à la stœchiométrie il faut que les énergies de formation de défauts respectent la condition suivante :

$$\frac{[V_O][I_O]}{[V_U][I_U]} > 1$$



Soit :

$$\exp(\beta(-E_{PF_O}^F + E_{PF_U}^F)) > 1$$

$$-E_{PF_O}^F + E_{PF_U}^F > 0$$

D'où

$$\boxed{E_{PF_U}^F > E_{PF_O}^F} \quad (\text{II-2.27})$$

De plus, à la stœchiométrie on a  $x = 0$ . La relation  $2[V_U] + [I_O] = 2[I_U] + 2[V_O] + x$  devient  $2[V_U] + [I_O] = 2[I_U] + 2[V_O]$ .

Or, nous avons vu qu'à la stœchiométrie  $2[V_O] = [I_O]$  donc  $[V_U] = [I_U]$

Nous avons donc :

$$[V_U]^2 = \exp(-\beta E_{PF_U}^F)$$

$$[V_U] = \exp\left(-\frac{\beta E_{PF_U}^F}{2}\right)$$

$$\text{Or } [V_O]^2[V_U] = \exp(-\beta E_S^F) \text{ et } [V_O] = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{\beta E_{PF_O}^F}{2}\right)$$

D'où

$$\frac{1}{2} \exp(-\beta E_{PF_O}^F) \exp\left(-\frac{\beta E_{PF_U}^F}{2}\right) = \exp(-\beta E_S^F)$$

Or nous avons vu que la condition  $E_{PF_U}^F > E_{PF_O}^F$  doit être remplie pour que les défauts oxygène soient majoritaires quelle que soit la stœchiométrie et la température.

Donc

$$\frac{1}{2} \exp(-\beta E_{PF_O}^F) \exp\left(-\frac{\beta E_{PF_O}^F}{2}\right) > \exp(-\beta E_S^F)$$

$$\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{3\beta E_{PF_O}^F}{2}\right) > \exp(-\beta E_S^F)$$

$$-Ln2 - \frac{3\beta E_{PFO}^F}{2} > -\beta E_S^F$$

$$\frac{Ln2}{3\beta} + \frac{E_{PFO}^F}{2} < \frac{E_S^F}{3}$$

Aux températures usuelles rencontrées en réacteur en fonctionnement normal et accidentel, le terme  $\frac{Ln2}{3\beta}$  est de l'ordre du centième d'électronvolt, et est négligeable devant les énergies de formation de défauts d'un défaut de Schottky et d'une paire de Frenkel d'oxygène. La deuxième condition d'applicabilité du modèle PDM est donc :

$$\boxed{\frac{E_{PFO}^F}{2} < \frac{E_S^F}{3}} \quad (\text{II-2.28})$$

Dans les chapitres suivants, les expressions présentées dans le Tableau II-2.1 ont été utilisées pour calculer les énergies de formation apparentes des défauts. Les courbes de concentration de défauts en fonction de la température et de la stœchiométrie ont été obtenues par résolution du polynôme de degré 3 en  $[V_O]$ . Les limites du PDM seront illustrées par la discussion des résultats au chapitre III.

## II-3 Méthode NEB (*Nudged Elastic Band Method*)

### II-3.1 Introduction

Un problème important en physique de la matière condensée et en chimie théorique est le calcul des états de transition dans les phénomènes de diffusion ou dans les réactions chimiques par exemple.

La méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) permet de déterminer les points de col et les chemins de plus basse énergie en diffusion ou entre des réactants et des produits connus. Cette méthode peut être utilisée en conjonction soit avec des calculs de structure électronique, en particulier des calculs de DFT basés sur les ondes planes (Uberuaga et al. [2000]; Windl et al. [1999]; Stumpf et al. [1999]; Shen et al. [2000]), soit avec des potentiels empiriques. Elle permet de déterminer la barrière de migration la plus probable en construisant une suite d'images intermédiaires du système permettant de passer de la configuration initiale à la configuration finale. Des forces de rappel sont établies entre les images adjacentes de façon à reproduire une sorte de ruban élastique (*elastic band*).

La méthode NEB a été utilisée ici afin d'étudier l'aspect diffusif de l'oxygène, de l'uranium et du césium dans le combustible, et déterminer leur énergie de migration. Connaissant deux configurations initiale et finale d'énergies minimales, on cherche à établir le chemin de plus

basse énergie reliant ces configurations. Plus précisément, nous voulons déterminer l'énergie de col minimale pour passer d'un minimum à l'autre, c'est à dire l'énergie de migration de l'atome. Notons qu'il peut exister plusieurs chemins physiques avec des cols différents.

## II-3.2 Principe de la méthode NEB

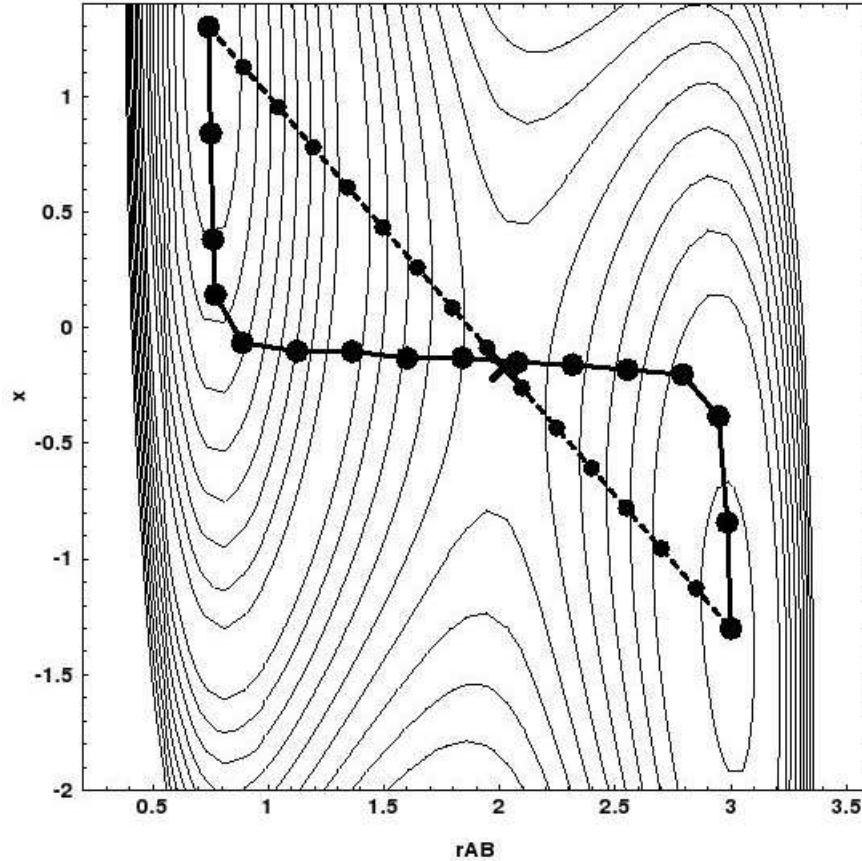
Cette méthode consiste à optimiser un certain nombre d'images intermédiaires le long du chemin de réaction. Chaque image est relaxée de manière à se trouver dans l'état dont l'énergie est la plus faible possible, en restant à équidistance des images voisines. Cette contrainte dans l'optimisation se fait en ajoutant des forces de rappel entre images adjacentes le long du ruban, et en projetant la composante de la force due au potentiel perpendiculairement au ruban.

Le chemin reliant les états initiaux et finaux est le chemin de plus basse énergie appelé MEP (pour *Minimum Energy Path*). Pour chaque point le long du chemin, la force agissant sur les atomes est dirigée seulement le long du chemin. L'énergie est stationnaire pour tous les degrés de liberté perpendiculaires. Les maxima du MEP sont les points de col de la surface d'énergie potentielle. Le MEP comporte souvent un ou plusieurs minima en plus des minima aux états initiaux et finaux. Ils correspondent à des configurations intermédiaires stables. Le MEP comportera alors au moins deux maxima, chacun correspondant à un point de col. En supposant qu'une population de Boltzmann est atteinte pour les configurations intermédiaires metastables, la barrière de diffusion est déterminée par le plus haut point de col. Ceci suggère d'avoir une estimation de la forme du chemin de plus faible énergie suffisamment bonne pour déterminer le point col de plus haute énergie et avoir une estimation précise de la barrière.

Plusieurs méthodes différentes ont été proposées pour déterminer les MEP et les points selle (Jonsson et al. [1998]; McKee et Page [1993]; Henkelman et al. [2000a]). Les méthodes pour déterminer les cols impliquent forcément de maximiser une fonction par rapport à un degré de liberté et de la minimiser par rapport à tous les autres degrés de liberté. La difficulté étant de déterminer le degré de liberté à maximiser. La méthode NEB est efficace pour déterminer le MEP entre un état initial et final donné (Jonsson et al. [1998]; Mills et Jonsson [1994]; Mills et al. [1995]). Le chemin de plus basse énergie est trouvé en construisant plusieurs images du système, typiquement entre 3 et 20, entre l'état initial et l'état final. Une force de rappel entre les images adjacentes est ajoutée pour assurer la continuité du chemin, simulant un ruban élastique. Une optimisation du ruban, impliquant la minimisation de la force agissant sur les images, amène le ruban au MEP (voir Figure (II-3.1)).

Une caractéristique essentielle de la méthode NEB, qui la distingue des autres méthodes de type "ruban élastique" (Gillilan et Wilson [1992]; Elber et Karplus [1987]; Czerminski et Elber [1990]), est une projection des forces qui assure que les forces de rappel n'interfèrent pas avec la convergence du ruban élastique vers le MEP, et qui assure également que la force réelle qui correspond au gradient de l'énergie, n'affecte pas la distribution des images le long du MEP. Il est nécessaire d'estimer la tangente au chemin pour chaque image et chaque itération durant la minimisation, afin de décomposer la force réelle et la force de rappel en composantes parallèles et perpendiculaires au chemin. Seule la composante perpendiculaire de la force réelle, et la composante parallèle de la force de rappel sont incluses. Cette projection des forces est appelée "nudging". Les forces de rappel contrôlent uniquement l'espacement des images le long du ruban. Lorsque ce schéma de projection n'est pas utilisé, les forces de rappel ont tendance à

empêcher le ruban de suivre un MEP incurvé, et la force réelle le long du chemin provoque le glissement des images des régions de hautes énergies vers les minima, réduisant ainsi la densité d'images là où elles sont le plus utiles. Dans la méthode NEB, une telle compétition n'existe pas entre les forces réelles et les forces de rappel. Les forces de rappel peuvent être modifiées par plusieurs ordres de grandeur sans affecter la position d'équilibre du ruban.



**Figure II-3.1** – Le chemin linéaire direct entre la configuration initiale et finale est représenté en traits pointillés. Le MEP obtenu par la méthode NEB avec 16 images sur un ruban élastique, est la ligne en trait plein. Les points sur cette ligne représentent les 16 images (Jonsson et al. [1998]).

### II-3.3 Résolution du problème

Un ruban élastique comportant  $N + 1$  images peut être décrit par l'ensemble des coordonnées  $\vec{R}_i$  des images  $[\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N]$ . Où les points  $\vec{R}_0$  et  $\vec{R}_N$  sont fixes et donnés par les minima énergétiques correspondant aux états initiaux et finaux. Les  $N - 1$  images intermédiaires sont ajustées par l'algorithme d'optimisation. Dans la méthode NEB, la force totale agissant sur une image est la somme de la force de rappel le long de la tangente locale  $\vec{F}_i^S|_{\parallel}$ , et

de la force réelle perpendiculaire à la tangente locale  $-\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp}$  (voir équation(II-3.1)).

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^S|_{\parallel} - \nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} \quad (\text{II-3.1})$$

avec

$$\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} = \nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \hat{\tau}_i \quad (\text{II-3.2})$$

$E$  est l'énergie du système, fonction de toutes les coordonnées atomiques, et  $\hat{\tau}_i$  est le vecteur unitaire de la tangente locale à la trajectoire pour l'image  $i$ . La force de rappel s'exprime selon l'équation (II-3.3).

$$\vec{F}_i^S|_{\parallel} = k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|)\hat{\tau}_i \quad (\text{II-3.3})$$

où  $k$  est la constante de force de rappel. Un algorithme d'optimisation de type algorithme de Verlet est alors utilisé pour déplacer les images selon la force de l'équation (II-3.1). Les images convergent sur le MEP avec un espacement équidistant si la constante de force est la même pour toutes les images. Aucune des images ne coïncide exactement avec le point de col et l'énergie de ce dernier doit être estimée par interpolation.

### Amélioration de l'estimation de la tangente

Henkelman et Jonsson [2000] ont présenté une méthode améliorée pour estimer la tangente au ruban élastique à chaque image. Cette méthode permet d'éliminer un problème qui intervient dans les systèmes où la force parallèle au MEP est très grande devant la force de rappel perpendiculaire au MEP (Jonsson et al. [1998]). Dans de telles situations, des "bosses" peuvent se former sur le ruban élastique et empêchent la convergence du MEP.

Alors que la méthode NEB donne une représentation discrète du MEP, l'énergie du col doit être obtenue par interpolation. Quand l'énergie de la barrière est faible par rapport à la longueur du MEP, peu d'images se trouvent au voisinage du point de col, et l'interpolation peut être imprécise. Henkelman et al. [2000b] ont apporté une amélioration à la méthode NEB qui améliore la description précise du point de col.

### Méthode NEB "climbing image" ("image "grimpeuse")

Cette méthode, appelée CI-NEB, est légèrement différente de la méthode NEB classique. L'information sur la forme du MEP est conservée, mais une convergence plus rigoureuse du point de col est aussi obtenue. Cette amélioration n'est pas plus coûteuse en temps de calcul. Après quelques itérations avec la méthode NEB classique, l'image de plus haute énergie  $i_{max}$  est identifiée. La force sur cette image n'est pas donnée par l'équation (II-3.1) mais par l'équation (II-3.4).

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i_{max}})|_{\parallel} = -\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i_{max}}) \cdot \hat{\tau}_{i_{max}} \cdot \hat{\tau}_{i_{max}} \quad (\text{II-3.4})$$

C'est la force totale due au potentiel dont la composante le long du ruban élastique a été changée de signe pour faire "grimper" l'image vers les plus hautes énergies. L'image de plus haute énergie n'est pas affectée par la force de rappel.

Qualitativement, l'image "grimpeuse" se déplace sur la surface d'énergie potentielle vers les plus hautes énergies le long du ruban élastique et vers les plus faibles énergies perpendiculairement au ruban. Les autres images du ruban servent à définir le degré de liberté pour lequel une maximisation de l'énergie est faite. Si la méthode CI-NEB converge, l'image "grimpeuse" converge vers le point de col. Comme toutes les images sont relaxées simultanément, cette méthode n'est pas plus coûteuse que la méthode classique.

## Chapitre III

# Chapitre III

## Le dioxyde d'uranium : défauts ponctuels, diffusion

### Sommaire

---

<b>III-1 Le dioxyde d'uranium sans défaut</b> . . . . .	<b>74</b>
III-1.1 Description générale et études antérieures . . . . .	75
III-1.2 Résultats de la présente étude . . . . .	80
III-1.3 Conclusion . . . . .	85
<b>III-2 Les défauts de structure du dioxyde d'uranium</b> . . . . .	<b>86</b>
III-2.1 Introduction . . . . .	86
III-2.2 Les énergies de formation de défauts . . . . .	86
III-2.3 Conclusion . . . . .	97
<b>III-3 Auto-diffusion de l'oxygène dans <math>\text{UO}_2</math></b> . . . . .	<b>98</b>
III-3.1 Introduction . . . . .	98
III-3.2 Méthode . . . . .	99
III-3.3 Calcul des énergies de migration de l'oxygène . . . . .	100
III-3.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène . . . . .	106
III-3.5 Conclusion . . . . .	110
<b>III-4 Auto-diffusion de l'uranium</b> . . . . .	<b>111</b>
III-4.1 Introduction . . . . .	111
III-4.2 Méthode . . . . .	112
III-4.3 Énergie de migration de l'uranium via un mécanisme lacunaire . . . . .	113
III-4.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium . . . . .	115
III-4.5 Conclusion . . . . .	116
<b>III-5 Conclusion du Chapitre</b> . . . . .	<b>117</b>

---



La maîtrise des propriétés thermophysiques et thermochimiques du dioxyde d'uranium est d'intérêt majeur pour la conception du combustible nucléaire afin de mieux contrôler ses performances. Le combustible nucléaire  $\text{UO}_2$  a une structure cristallographique de type fluorine qui permet d'accommoder une forte concentration de défauts, il présente une large gamme de non-stœchiométrie à hautes températures pouvant aller de  $\text{UO}_{1.65}$  à  $\text{UO}_{2.25}$  à 2773 K par exemple (Olander [1976]; Matzke [1981]). La sous-stœchiométrie existe uniquement à hautes températures (au-dessus de 1300 K) alors que l'oxyde sur-stœchiométrique existe aussi à basses températures. Ces défauts de structure sont essentiellement causés par l'irradiation du combustible en réacteur, et peuvent être déjà présents lors de l'élaboration du matériau. Ils ont une influence sur les propriétés mécaniques du dioxyde d'uranium, et jouent un rôle important dans les propriétés de transport atomique et électronique, et les propriétés thermodynamiques du combustible. De plus, ils sont à l'origine des diffusions atomiques dans le combustible. Ils peuvent piéger les produits de fission et jouer un rôle crucial dans la migration de ces derniers dans la pastille de combustible, et dans leur relâchement en condition accidentelle.

Compte tenu de la difficulté et de la complexité des études expérimentales, en particulier dans les conditions extrêmes de l'industrie nucléaire, les études *ab initio* constituent un outil de choix dans la prévision des propriétés des matériaux et la compréhension des mécanismes élémentaires.

Nous avons d'abord étudié la structure idéale du dioxyde d'uranium par différentes approximations de DFT afin de valider l'approche théorique choisie sur des propriétés connues dans la littérature : propriétés structurales, de cohésion, de conductivité électrique, et magnétiques. Nous nous sommes ensuite intéressés aux aspects énergétiques des défauts de structure dans le dioxyde d'uranium en fonction de la stœchiométrie et de la température, ainsi qu'à leur diffusion dans  $\text{UO}_{2\pm x}$ . Ces résultats sont indispensables à l'étude ultérieure du comportement du produit de fission césium dans le combustible, qui sera présentée dans le chapitre IV.

## III-1 Le dioxyde d'uranium sans défaut

Après avoir brièvement rappelé quelques propriétés physico-chimiques connues du dioxyde d'uranium, nous ferons une mise au point des études *ab initio* antérieures basées sur la DFT et utilisant différents niveaux d'approximations : LDA (Petit [1996]; Crocombette et al. [2001]), GGA (Petit [1996]; Freyss et al. [2005]), fonctionnelles hybrides (Kudin et al. [2002]; Prodan et al. [2006]), corrections d'auto-interaction (Svane et al. [2000]), DFT+ $U$  (Dudarev et al. [1997a]; Laskowski et al. [2004]; Yun et al. [2005]). Nous présenterons ensuite les résultats de notre étude et nous comparerons les résultats obtenus par les différentes méthodologies aux valeurs expérimentales. Ceci nous permettra d'analyser la pertinence des différentes approximations dans la prévision des diverses observables physiques.

### III-1.1 Description générale et études antérieures

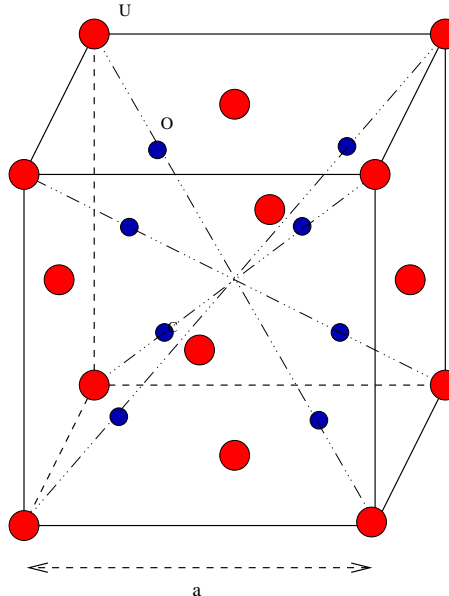
#### 1.1.1 Structure, propriétés de cohésion, de conductivité électrique, et propriétés magnétiques de $\text{UO}_2$

##### Structure

Dans les conditions normales de température et de pression, le dioxyde d'uranium cristallise dans la structure cubique de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Le réseau de Bravais est cubique à faces centrées (c.f.c.), la maille élémentaire contient une formule  $\text{UO}_2$ . Les positions atomiques sont  $(0\ 0\ 0)$  pour l'atome d'uranium et  $\pm a/4(1\ 1\ 1)$  pour les atomes d'oxygène, où  $a$  est le paramètre de maille cubique ( $a_{\text{exp}} = 5.47\ \text{\AA}$ ) (voir Tableau III-1.1).

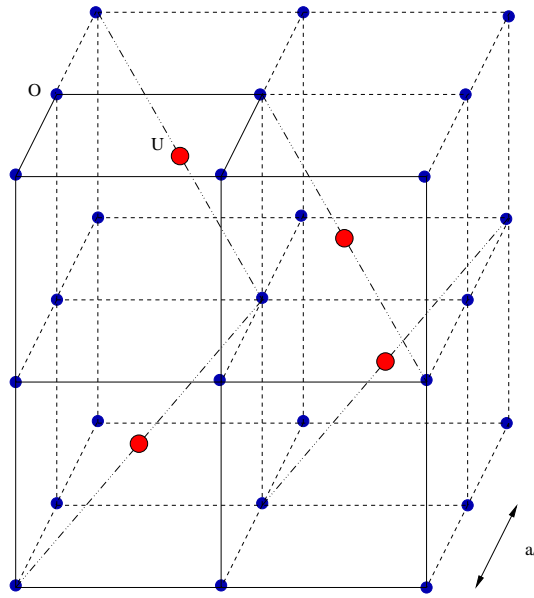
Cette structure peut être décrite comme suit :

- le sous-réseau des atomes d'uranium est c.f.c, les atomes d'oxygène occupent tous les sites tétraédriques, les sites octaédriques (centre du cube et les milieux des arêtes) sont inoccupés (voir Figure III-1.1).



**Figure III-1.1** – Maille cubique de  $\text{UO}_2$ . Représentation du réseau uranium (grandes sphères rouges). Les atomes d'oxygène sont représentés par les petites sphères bleues.

- le sous-réseau formé par les atomes d'oxygène est cubique simple de paramètre de maille  $a/2$ . Les atomes d'uranium occupent le centre d'un cube sur deux ne possédant pas de face commune (voir Figure III-1.2).



**Figure III-1.2** – Structure cristallographique de  $\text{UO}_2$ . Représentation du sous-réseau cubique des atomes d'oxygène (petites sphères bleues). Les atomes d'uranium sont représentés par les grandes sphères rouges.

$a_{\text{eq}}$ (Å) †	$B$ (GPa) ‡	$E^{\text{coh}}$ (eV) §	$\mu$ ( $\mu_{\text{B}}$ ) *	bande interdite (eV) ♣
5.47	207	22.31	1.74	1.8

†Pascal [1967] ; ‡Martin [1989] ; §Brooks et Kelly [1983] ;

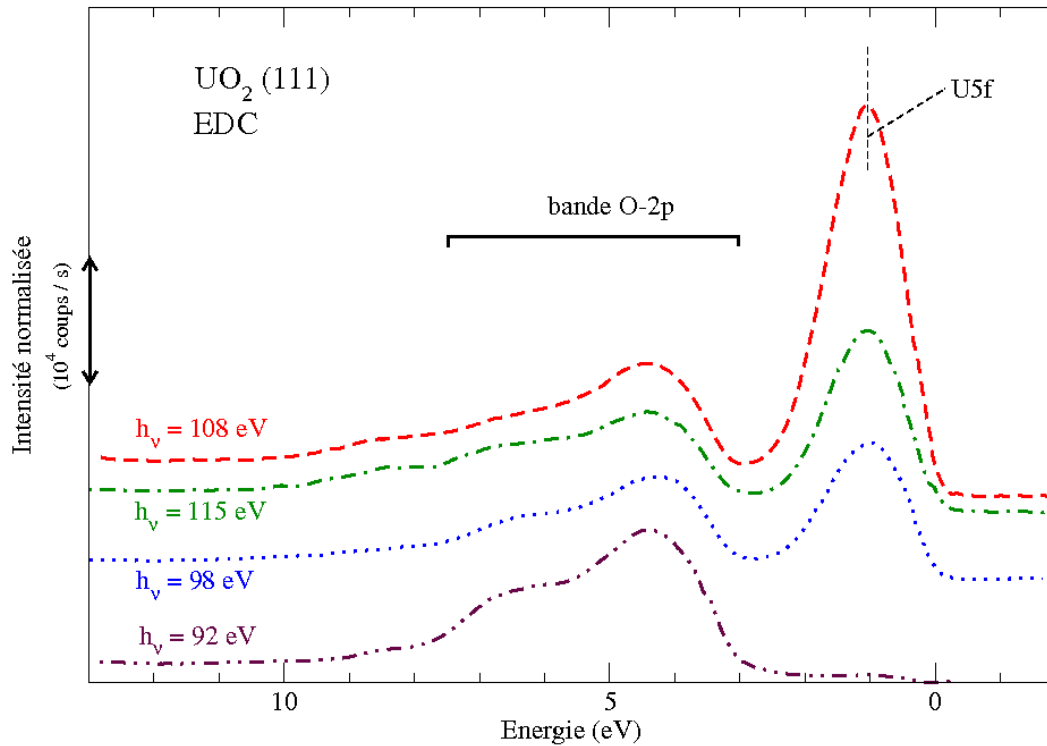
\*Faber Jr et al. [1975], Faber Jr et Lander [1976] ; ♣Schoenes [1980]

**Tableau III-1.1** – Résultats expérimentaux.  $a_{\text{eq}}$  est le paramètre de maille à l'équilibre,  $B$  est le module d'incompressibilité,  $E^{\text{coh}}$  l'énergie de cohésion et  $\mu$  le moment magnétique du dioxyde d'uranium.

### Propriétés physico-chimiques

Pour des températures inférieures à la température de Néel de 30.8 K, ce qui correspond au cadre des calculs ab initio, le dioxyde d'uranium est un isolant électrique antiferromagnétique (Schoenes [1978, 1980]; Faber Jr et al. [1975]; Faber Jr et Lander [1976]) possédant une bande interdite d'environ 2 eV observée dans les spectres optiques (voir Tableau III-1.1).

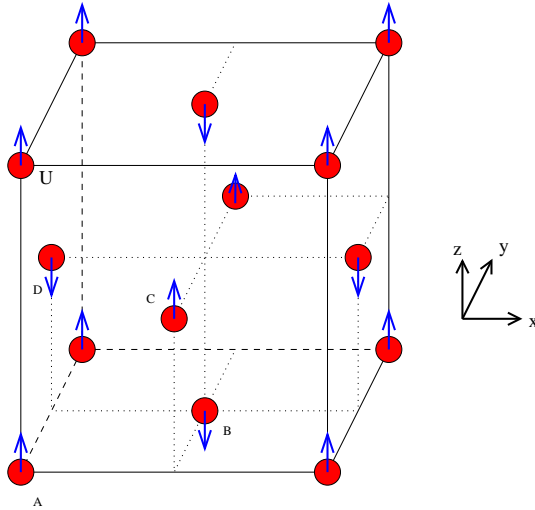
Les spectres de photoémission (Veal et Lam [1974]; Cox et al. [1987]; Verbist et al. [1974]) montrent que la densité d'états occupés est caractérisée par la présence d'une bande étroite d'états  $5f$  de l'uranium, de largeur inférieure à 2 eV, située au-dessus de la bande O-2p, de largeur  $\simeq 4.5$  eV (voir Figure III-1.3). Les études spectroscopiques des états vides par BIS (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy) (Baer et Schoenes [1980]) et par spectroscopie d'absorption de RX près du seuil (Petiau et al. [1986]) ont montré l'existence d'états  $f$  vides.



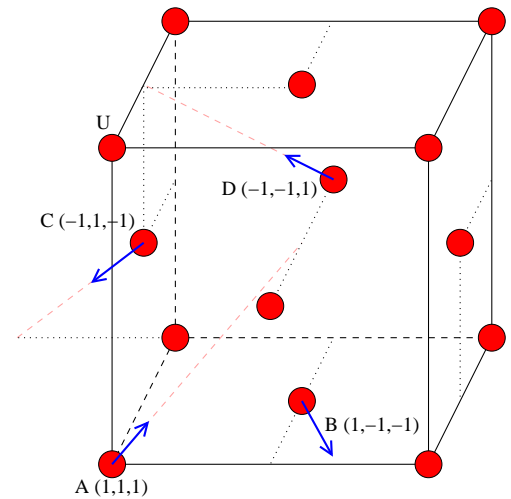
**Figure III-1.3** – Spectre de photoémission de  $\text{UO}_2$  (Cox et al. [1987]).

La structure magnétique de  $\text{UO}_2$ , obtenue par diffraction de neutrons (Frazer et al. [1965]; Cracknell et M.R.Daniel [1967]) puis par étude des pics magnétiques par diffraction de RX (Collins et al. [1995]) correspond à la structure  $1\text{-k}$  illustrée sur la Figure III-1.4. Cette structure antiferromagnétique est caractérisée par une alternance de plans ferromagnétiques XZ, de polarisations opposées, dans laquelle les moments magnétiques des atomes d'uranium, de valeur  $1.74 \mu_B$ , sont ordonnés dans la direction cristallographique  $[001]$ . L'ordre précis des moments magnétiques a ensuite fait l'objet de débats et des structures magnétiques non colinéaires  $2\text{-k}$  où les moments sont alignés selon les directions  $[110]$  (Faber Jr et al. [1975]; Faber Jr et Lander [1976]) et  $3\text{-k}$  où les moments pointent dans les directions  $[111]$ , ont été proposées sur la base de plusieurs expériences de diffraction de neutrons (Burlet et al. [1986]; Caciuffo et al. [1999]). Ces structures magnétiques non colinéaires sont associées à des distorsions des atomes du sous-réseau oxygène, de type Jahn-Teller dynamique, dues à un fort couplage électron-phonon. La structure  $3\text{-k}$  représentée sur la Figure III-1.5 est compatible avec l'interprétation des études de RMN (Ikushima et al. [2001]) et avec les calculs de gradient de champ électrique (Laskowski et al. [2004]). Dans notre étude, seule la structure  $1\text{-k}$  a été considérée, ce qui est tout à fait justifié car l'énergie calculée de la structure  $3\text{-k}$  est seulement d'environ  $0.2 \text{ mRy}$  (soit  $2.72 \text{ meV}$ ) plus stable que celle de la structure  $1\text{-k}$  (Laskowski et al. [2004]).

L'uranium est un actinide léger dont les orbitales  $5f$  sont localisées, bien que beaucoup plus délocalisées que celles des actinides lourds. La description par des calculs *ab initio* des électrons  $f$  de l'uranium et des propriétés isolantes du dioxyde d'uranium est délicate, et il convient de choisir judicieusement les approximations de calcul, comme décrit au paragraphe suivant.



**Figure III-1.4** – Structure cristallographique antiferromagnétique  $1\text{-k}$  de  $\text{UO}_2$ . Seuls les atomes d'uranium sont représentés. Les moments magnétiques des atomes d'uranium sont ordonnés dans la direction  $[001]$  (flèches bleues).



**Figure III-1.5** – Structure cristallographique antiferromagnétique  $3\text{-k}$  de  $\text{UO}_2$ . Seuls les atomes d'uranium sont représentés. Les moments magnétiques des atomes d'uranium sont ordonnés dans la direction  $[111]$  (flèches bleues).

### 1.1.2 Études ab initio antérieures

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, il existe plusieurs niveaux d'approximations de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les plus usuelles sont l'approximation locale de la densité (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), les approximations LDA et GGA avec correction par le terme de corrélation de Hubbard  $U$  pour la description des électrons  $5f$  de l'uranium (LDA+ $U$  et GGA+ $U$ ). Il est également possible de décrire les propriétés magnétiques du système en introduisant dans les calculs la polarisation de spin.

#### Approximation locale de la densité (LDA)

De manière générale, l'approximation locale de la densité donne des résultats en accord raisonnable avec les données expérimentales pour la valeur du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion du système. Cependant, la valeur du paramètre de maille est le plus souvent sous-estimée, l'énergie de cohésion et le module d'incompressibilité sont surestimés par rapport aux valeurs expérimentales (voir Tableau III-1.2).

En ce qui concerne les propriétés de conduction électrique du dioxyde d'uranium, l'approximation LDA, qui ne tient pas compte des forts effets de corrélations des électrons  $5f$  localisés de l'uranium, décrit systématiquement  $\text{UO}_2$  comme un oxyde métallique (Petit et al. [1996]; Crocombette et al. [2001]). Notons que Kudin et al. [2002] ont montré que même en introduisant la polarisation de spin dans l'approximation LDA (LSDA), le dioxyde d'uranium est un métal ferromagnétique avec un paramètre de maille sous-estimé ( $5.28 \text{ \AA}$ ) par rapport à l'expérience.

### Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour l'étude du dioxyde d'uranium, l'approximation GGA qui apporte une correction de gradient supplémentaire par rapport à la LDA conduit à un paramètre de maille plus proche de la valeur expérimentale que l'approximation LDA (Freyss et al. [2005]; Petit [1996]) (voir Tableau III-1.2). L'état fondamental de  $\text{UO}_2$  reste cependant celui d'un métal ferromagnétique comme l'ont montré Kudin et al. [2002] en utilisant la fonctionnelle PBE (Perdew et al. [1996, 1997]) SGGA.

### Fonctionnelles hybrides et approximations LDA+U et GGA+U

L'utilisation de la méthode LDA+U (Dudarev et al. [1997a]) , de corrections d'auto-interaction ou de fonctionnelles hybrides (Kudin et al. [2002]; Prodan et al. [2006]) ont permis de décrire l'état fondamental de  $\text{UO}_2$  comme un isolant antiferromagnétique à 0 K contrairement aux méthodes LSDA et SGGA qui prédisent un état métallique ferromagnétique.

Ainsi, en utilisant la méthode LDA+U (Anisimov et al. [1993]), Dudarev et al. [1997b] ont correctement décrit  $\text{UO}_2$  (avec  $U = 4.5 \text{ eV}$  et  $J = 0.54 \text{ eV}$ ) comme un isolant antiferromagnétique, de bande interdite 1.1 eV, un peu plus faible que la valeur expérimentale, avec un moment magnétique de  $1.92 \mu_B$  et une valeur du paramètre de maille plus proche de la valeur expérimentale que celle obtenue en LDA.

Les fonctionnelles hybrides combinent l'interaction d'échange non locale de type Hartree-Fock qui corrige le terme d'auto-interaction, avec les fonctionnelles d'échange-corrélation de la LSDA ou SGGA. En utilisant une fonctionnelle hybride (Perdew et al. [1997]), Kudin et al. [2002] ont obtenu pour  $\text{UO}_2$  un paramètre proche de la valeur expérimentale et un caractère isolant antiferromagnétique pour le matériau avec une bande interdite de 2.6 eV, un peu supérieure à la valeur expérimentale.

Une étude des structures antiferromagnétiques colinéaires et non colinéaires par la méthode FPLAPW LDA+U avec couplage spin-orbite (Laskowski et al. [2004]) prédit également un état antiferromagnétique isolant avec une largeur de bande interdite comprise entre 0.6 eV et 2 eV (respectivement pour  $U = 2.04 \text{ eV}$  et  $U = 5.44 \text{ eV}$  et  $J = U/5$ ). Le moment magnétique total calculé par Laskowski et al. [2004] est assez peu sensible à la valeur de  $U$  choisie et est en bon accord avec la valeur expérimentale de  $1.74 \mu_B$ .

	Petit et al. [1996]		Freyss et al. [2005]	Crocombette et al. [2001]	Dudarev et al. [1997b]	Expérience
	LDA	GGA	GGA	LDA	GGA+U	
$a_{eq}$ (Å)	5.25	5.27	5.40	5.24	5.36	5.47 †
B (GPa)	261	252	194	252	221	207 ‡
$E^{coh}$ (eV)	22.17	18.64	24.6	-	28.4	22.31 §
Propriétés de conduction	métal	métal	métal	métal	isolant $E_g = 1.1$	isolant $E_g = 1.8$

†Pascal [1967], ‡Martin [1989], §Brooks et Kelly [1983]

**Tableau III-1.2** – Résultats de la littérature.  $E_g$  est la largeur de la bande interdite.

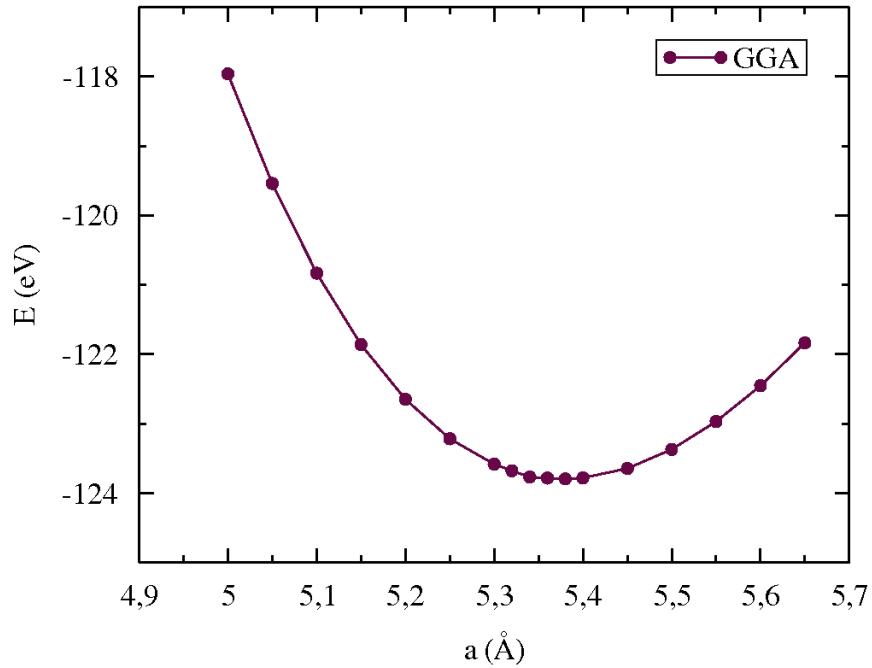
## III-1.2 Résultats de la présente étude

Nous avons utilisé la méthode PAW (Kresse et Joubert [1999]) implémentée dans le code VASP (Kresse et Furthmüller [1996]; Kresse et Furthmüller [1996]) et décrite au chapitre II. Bien que la maille élémentaire de la structure fluorine, de nature c.f.c. contienne une seule formule  $\text{UO}_2$ , nous avons travaillé sur la maille cubique de paramètre  $a$  contenant 12 atomes. En effet, cette cellule est la plus petite permettant d'étudier l'état standard antiferromagnétique  $1\text{-k}$  de  $\text{UO}_2$  dans le cadre d'un calcul en polarisation de spin. Les calculs ont été réalisés sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 400 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est basé sur une grille de  $16 \times 16 \times 16$  points  $\mathbf{k}$ . Les critères de convergence de l'énergie et des moments magnétiques ont été fixés respectivement à  $10^{-3}$  eV et  $0.01 \mu_B$ . L'optimisation de la structure a été réalisée avec la condition que toutes les forces résiduelles soient inférieures à  $0.01$  eV/Å. Dans l'approximation GGA+ $U$ , le potentiel GGA en polarisation de spin (Perdew et al. [1992]) est augmenté d'un terme de Hubbard pour décrire le caractère quasiautomique des orbitales  $5f$  localisées. Les électrons  $5f$  localisés ont un potentiel qui dépend du spin et de l'orbitale, alors que les autres orbitales plus délocalisées sont considérées comme étant bien décrites dans l'approximation SGGA. Nous avons utilisé la forme de GGA+ $U$  invariante par rotation (Dudarev et al. [1998]) avec les termes comptés deux fois moyennés sphériquement. Dans cette approximation, nous avons fait varier  $U - J$  noté  $U$  dans la suite afin de simplifier l'écriture.

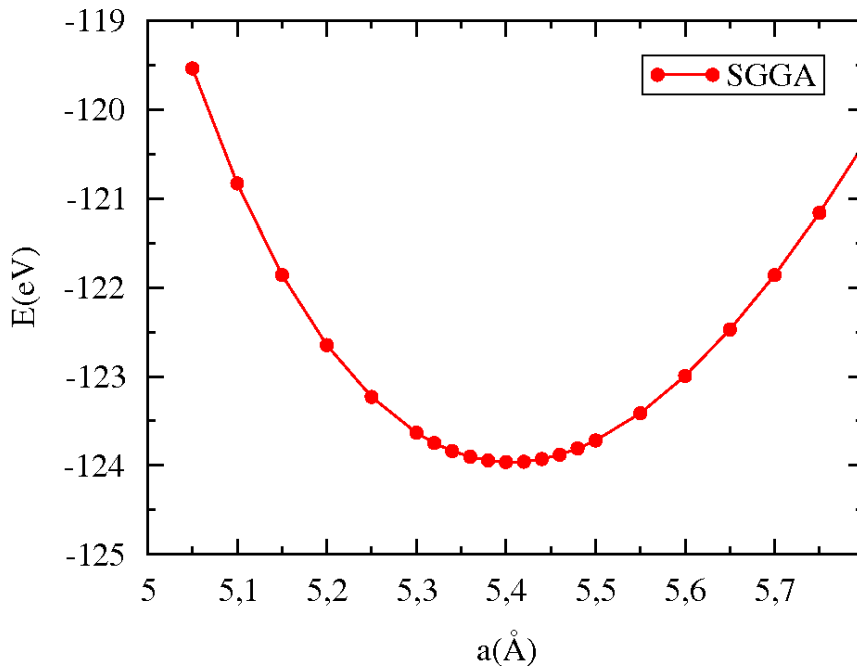
La structure à l'équilibre du dioxyde d'uranium a été déterminée en calculant l'énergie totale pour différents paramètres de maille et en ajustant les valeurs calculées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (Birch [1947]). Trois séries de calculs ont été réalisées en utilisant différentes fonctionnelles (GGA, GGA en polarisation de spin, et GGA+ $U$  pour différentes valeurs du potentiel de corrélation  $U$ ). L'énergie totale a été calculée en fonction du paramètre de maille pour au moins 20 valeurs de  $a$ , comme indiqué sur les Figures III-1.6 à III-1.8. Ces courbes ont permis de déterminer les valeurs du paramètre de maille à l'équilibre,  $a$  et du module de rigidité,  $B$ , à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan au troisième ordre (voir équation (III-1.1)). Les résultats obtenus pour  $a$  et  $B$  sont regroupés dans le Tableau III-1.3.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ B'_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{III-1.1})$$

où  $B_0$  est le module de rigidité du cristal,  $B'_0$  est la dérivée de  $B_0$  par rapport à la pression à température constante :  $B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$ .  $B_0$  est la valeur de  $B$  lorsque  $P = 0$ ,  $V_0$  la valeur du volume  $V$  lorsque  $P = 0$ . et  $E_0$  est la valeur de l'énergie du système  $E$  lorsque  $P = 0$ .

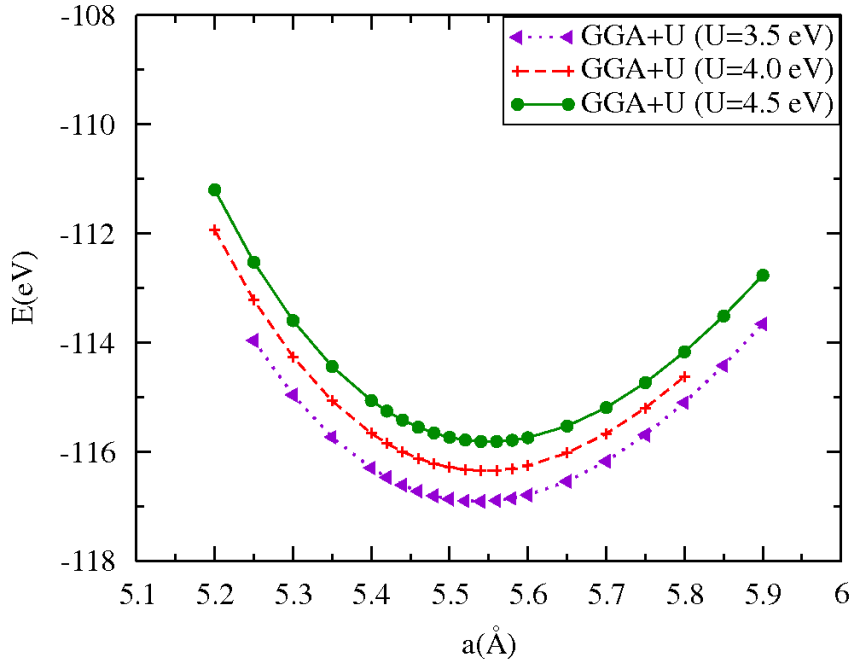


**Figure III-1.6** –  $E = f(a)$  : méthode GGA sans polarisation de spin. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan)



**Figure III-1.7** –  $E = f(a)$  : méthode GGA avec polarisation de spin. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan)





**Figure III-1.8** –  $E = f(a)$  : méthode GGA+U. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan)

Afin de comparer l'énergie de cohésion de  $\text{UO}_2$  calculée aux données expérimentales, une correction doit être apportée sur les énergies des atomes isolés. En effet, les énergies atomiques de référence calculées par le code VASP, sont relatives aux atomes isolés sans polarisation de spin et moyennées sphériquement. Il faut donc corriger ces énergies par la contribution de la polarisation de spin des atomes isolés. Les énergies des atomes d'uranium et de l'oxygène, calculées en polarisation de spin, sont soustraites à l'énergie de  $\text{UO}_2$  donnée par VASP, ce qui permet d'obtenir les énergies de cohésion ( $E^{\text{coh}}$ ) de  $\text{UO}_2$  à 0 K dans les différentes approximations de DFT (III-1.2) (voir Tableau III-1.3).

$$E_{\text{UO}_2}^{\text{coh}} = E_{\text{UO}_2}^{\text{VASP}} - E_{\text{U}_{\text{isolé}}}^{\text{VASP}} - 2 * E_{\text{O}_{\text{isolé}}}^{\text{VASP}} \quad (\text{III-1.2})$$

où  $E_{\text{UO}_2}^{\text{VASP}}$  est l'énergie totale de  $\text{UO}_2$  donnée par VASP, et  $E_{\text{U}_{\text{isolé}}}^{\text{VASP}}$  et  $E_{\text{O}_{\text{isolé}}}^{\text{VASP}}$  sont respectivement les énergies de référence des atomes d'uranium et d'oxygène calculées en polarisation de spin avec le code de calcul VASP.

La comparaison des résultats calculés avec ceux obtenus par l'expérience (voir Tableau III-1.3) nous permet de conclure que la méthode avec correction de gradient donne une meilleure description du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et du module de rigidité de  $\text{UO}_2$  que la méthode LDA. La correction de gradient corrige partiellement la trop forte cohésion et le trop faible paramètre de maille obtenus en LDA. Nous pouvons remarquer que les valeurs du paramètre de maille et de l'énergie de cohésion obtenues en GGA+U sont plus proches des valeurs expérimentales que celles calculées en GGA (Gupta et al. [2007]). L'effet du paramètre  $U$  conduit à des valeurs du paramètre de maille légèrement supérieures et à des énergies de cohésion légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. Notons que les calculs du module

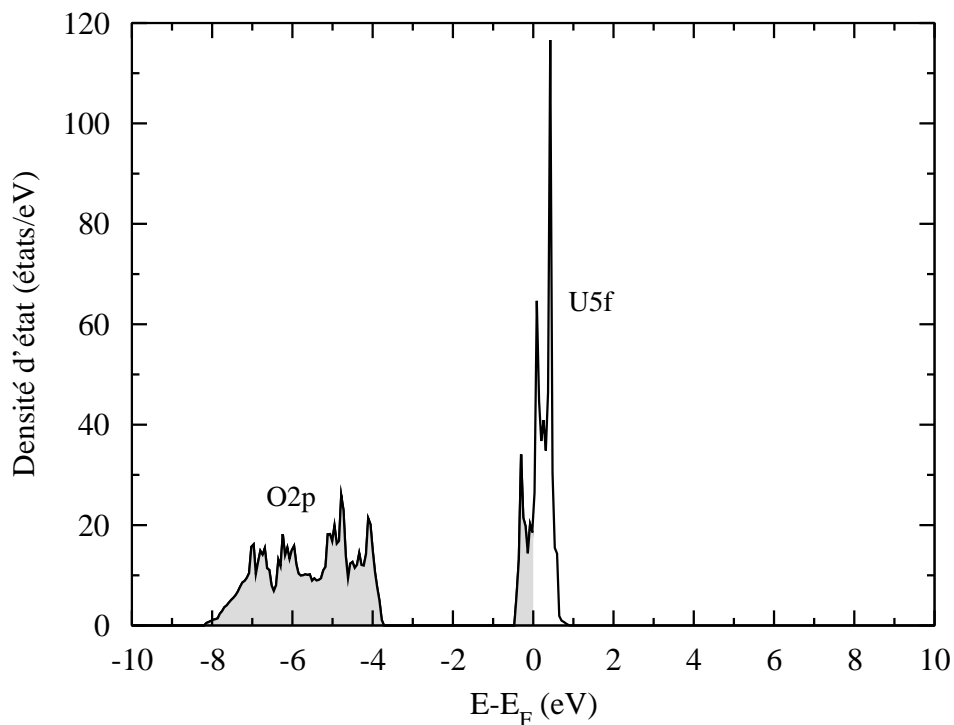
de rigidité donnent des résultats proches des données expérimentales avec les méthodes GGA+ $U$  et GGA sans polarisation de spin.

Paramètre \ méthode	GGA+ $U$			SGGA	GGA	Expérience
	3.5	4.0	4.5	-	-	-
U	3.5	4.0	4.5	-	-	-
$a_{\text{eq}}$ (Å)	5.50	5.52	5.56	5.40	5.38	5.47
$V_{\text{eq}}$ (Å <sup>3</sup> )	166	168	172	157	156	164
$E^{\text{coh}}$ (eV/UO <sub>2</sub> )	21.90	21.71	21.62	23.62	23.58	22.31
bande interdite (eV)	1.6	1.8	2.2	0	0	1.8
$B$ (GPa)	209	209	209	188	209	207
$\mu^{\text{spin}}$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	1.94	1.94	1.94	1.44	-	1.74

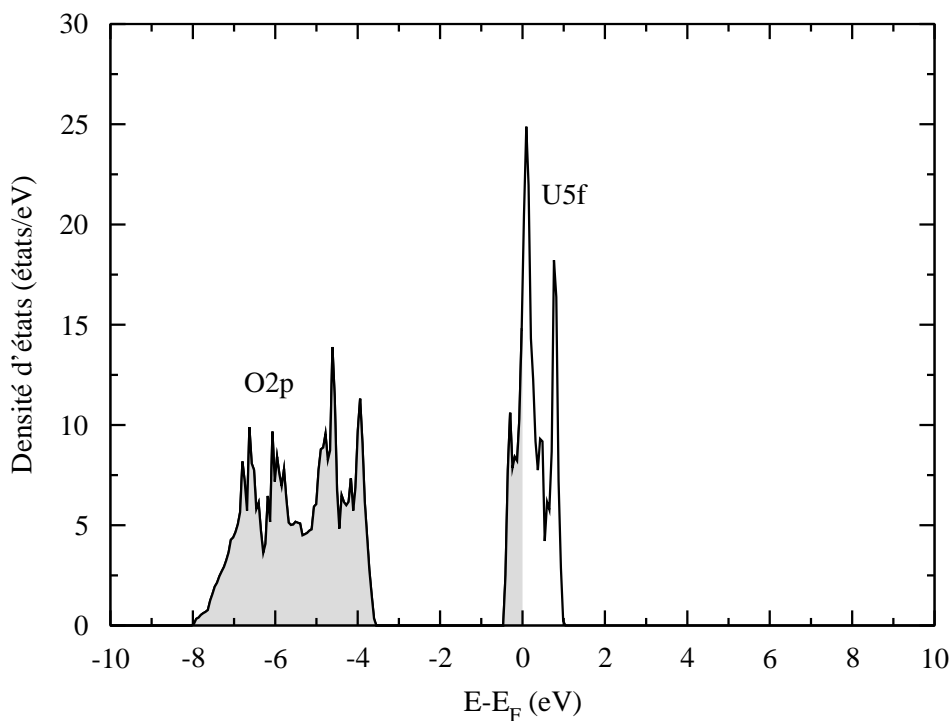
**Tableau III-1.3** – Comparaison des résultats de nos calculs ab initio aux valeurs expérimentales.

Dans le cadre de l'approximation GGA avec ou sans polarisation de spin, la densité d'états représentée sur les Figures III-1.9 et III-1.10 est composée, par ordre d'énergies croissantes, d'un ensemble de 6 bandes liantes d'environ 4.5 eV de largeur, associées aux orbitales O-2*p* en interaction principalement avec les états U-*d* et plus faiblement hybridées avec les états U-*s,p,f*. Ces 6 bandes, entièrement remplies par 12 électrons, sont séparées par une large bande interdite, des bandes *f* et *d* de l'uranium. Ces dernières sont occupées par les 2 électrons externes du composé, sur un total de 14 électrons de valence, et le niveau de Fermi est situé au bas des bandes *f* étroites de l'uranium, hybridées avec les états *d* plus délocalisés, dans une région de forte densité d'états, conférant ainsi un caractère métallique au composé.

La Figure III-1.11 montre que l'introduction du terme de corrélation  $U$  conduit à l'éclatement des bandes *f*, une bande *f* de largeur  $\simeq 1.5$  eV se sépare énergétiquement, par une bande interdite de l'ordre de 2 eV, du massif formé par les 6 autres bandes *f* fortement hybridées avec les bandes U-*d*. La bande *f* isolée par une bande interdite du reste du massif est entièrement occupée par les 2 électrons externes ce qui confère au matériau un caractère isolant. Le terme de corrélation  $U$  conduit à l'ouverture d'une bande interdite dont la largeur augmente avec la valeur de  $U$  (voir Tableau III-1.3). La valeur expérimentale de la bande interdite est obtenue pour  $U = 4.0$  eV. Cette valeur est voisine de celle utilisée par Dudarev et al. [1997a] et Laskowski et al. [2004], ainsi que des données expérimentales (Schoenes [1987]; Kotani et Yamazaki [1992]). Les densités d'états calculées en GGA+ $U$  sont en bon accord avec les spectres de photoémission (Veal et Lam [1974]; Verbist et al. [1974]; Cox et al. [1987]) représentés sur la Figure III-1.3, en ce qui concerne la largeur des bandes liantes majoritairement O-2*p*, et la présence d'une bande étroite U-5*f* située juste au-dessous du niveau de Fermi. La nature des états inoccupés U-*f* et U-*d* est compatible avec les résultats expérimentaux : spectres optiques (Schoenes [1978]), spectres de rayonnement de freinage (Baer et Schoenes [1980] Chauvet et Baptist [1982]) et spectres d'absorption des rayons X près du seuil (Petiau et al. [1986]). Toutefois l'interprétation détaillée de ces spectres concernant les états vides, nécessite la prise en compte des états excités du solide et des termes de couplage spin-orbite, ignorés dans nos calculs.

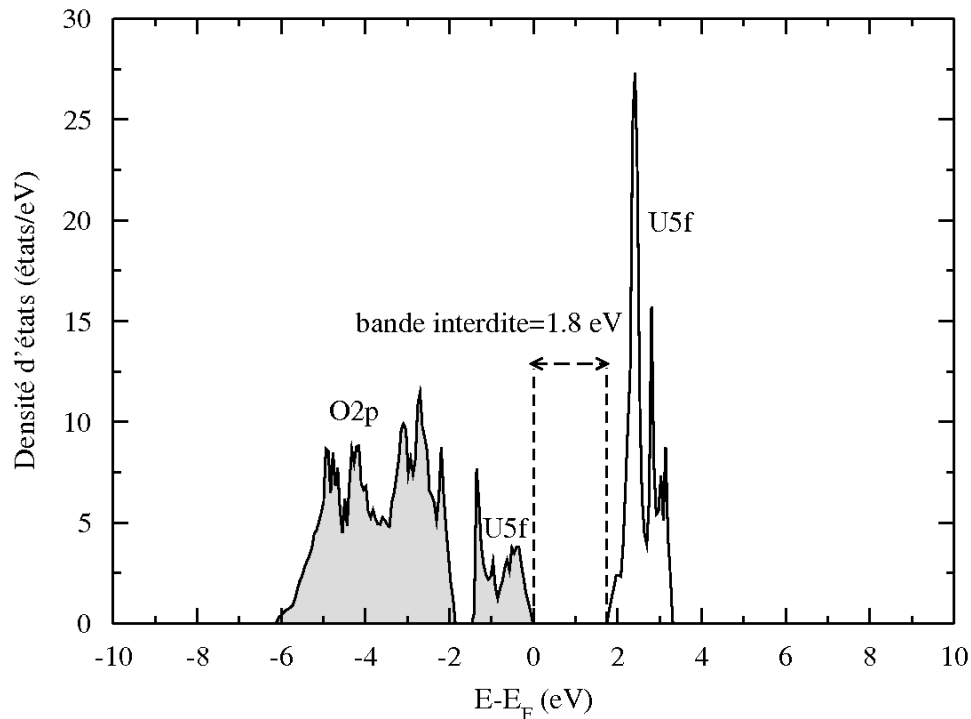


**Figure III-1.9** – Courbe de densité d'états de  $\text{UO}_2$  dans l'approximation GGA sans polarisation de spin. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi est prise pour origine.



**Figure III-1.10** – Courbe de densité d'états de  $\text{UO}_2$  dans l'approximation GGA en polarisation

de spin. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi est prise pour origine.



**Figure III-1.11** – Courbe de densité d'états de UO<sub>2</sub> dans l'approximation GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV). Les états occupés sont représentés en gris.

### III-1.3 Conclusion

Pour conclure sur les différentes méthodes de calcul, l'approximation GGA sans le terme  $U$  apporte des résultats en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux pour le paramètre de maille, le moment magnétique et le module d'incompressibilité. L'approximation GGA+ $U$  permet d'améliorer encore l'accord de ces grandeurs aux valeurs expérimentales, et surtout elle permet de mieux décrire les électrons  $5f$  de l'uranium et les propriétés d'isolant antiferromagnétique du dioxyde d'uranium. La suite de notre étude sur les aspects énergétiques et la diffusion des défauts dans le dioxyde d'uranium et des produits de fission césium et molybdène sera réalisée dans les approximations GGA, moins coûteuse en temps CPU, et GGA+ $U$  (avec  $U = 4.0$  eV), qui permet de reproduire la valeur expérimentale de la bande interdite. Pour l'étude des défauts dans UO<sub>2</sub>, l'influence de la polarisation de spin (SGGA) a été étudiée. Nous nous attacherons à montrer dans la suite de ce travail que le choix de la fonctionnelle joue un rôle important sur les valeurs énergétiques (énergies de formation des défauts, énergies d'incorporation des produits de fission, barrières de migration).

## III-2 Les défauts de structure du dioxyde d'uranium

### III-2.1 Introduction

Les propriétés de transport à la fois atomiques et électroniques, ainsi que les propriétés thermodynamiques du dioxyde d'uranium sont fortement influencées par les écarts à la stœchiométrie, causés par la présence de défauts ponctuels. Ces défauts peuvent provoquer un gonflement du solide, et constituent des sites d'incorporation pour les produits de fission. Les défauts ont un impact direct sur les propriétés thermomécaniques (conductivité thermique), structurales, et cinétiques (transport, diffusion) du dioxyde d'uranium, particulièrement sous irradiation.

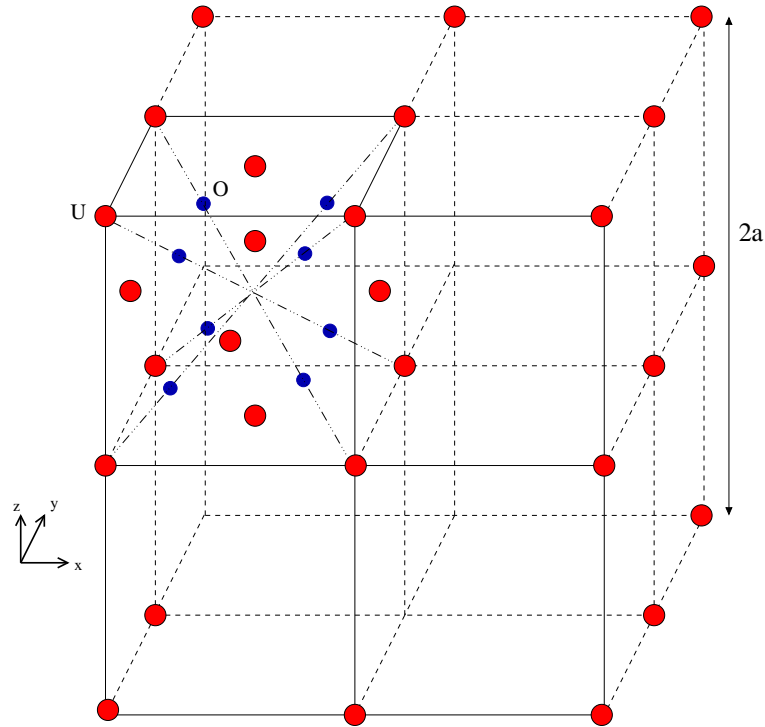
Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, les premières études théoriques réalisées pour déterminer les énergies de formation de défauts dans le combustible sont basées sur des potentiels empiriques (Catlow [1973, 1977]; Jackson et al. [1986, 1987]), elles mènent à des résultats qui diffèrent des valeurs expérimentales (Matzke [1987]). Ceci est dû principalement à l'utilisation de potentiels empiriques et de charges formelles pour décrire les propriétés de cohésion des oxydes partiellement covalents. Plus récemment, des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, utilisés pour calculer les énergies de formation de défauts dans  $\text{UO}_2$  (Petit et al. [1998]; Crocombette et al. [2001]; Freyss et al. [2005]), ont conduit à des résultats en meilleur accord avec les énergies expérimentales. Ces calculs ont cependant été réalisés dans les approximations LDA ou GGA sur des cellules d'une taille maximale de 24 atomes. Nous avons montré que la méthode  $\text{GGA}+U$ , comparée aux méthodes LDA et GGA, est la seule permettant de reproduire le caractère isolant du dioxyde d'uranium. Nous avons donc effectué des calculs en  $\text{GGA}+U$  pour déterminer les énergies de formation de défauts dans  $\text{UO}_2$  à partir d'une supermaille de 96 atomes pour minimiser les interactions entre défauts dues à la périodicité de la maille. Les énergies de formation de défauts ont également été calculées dans les approximations GGA et SGGA afin de comparer les différentes approximations. De plus, lorsque nous avons réalisé ce travail, aucune étude théorique permettant de comparer l'impact des différentes approximations GGA, SGGA et  $\text{GGA}+U$  sur les énergies de formation de défauts dans  $\text{UO}_2$ , n'avait encore été réalisée.

Les défauts ponctuels ont été étudiés dans un premier temps dans le cadre du modèle des défauts ponctuels présenté au chapitre II, l'évolution des concentrations de défauts en fonction de la stœchiométrie et de la température a notamment été considérée. Puis les interactions entre défauts simples constitutifs des défauts composés ont été prises en compte. Rappelons que les défauts étudiés au cours de ce travail sont les lacunes et interstitiels d'uranium et d'oxygène ( $V_U$ ,  $I_U$ ,  $V_O$ ,  $I_O$ ), les paires de Frenkel d'uranium et d'oxygène ( $PF_U$ ,  $PF_O$ ), les bilacunes ( $DV$ ) et les défauts de Schottky ( $S$ ).

### III-2.2 Les énergies de formation de défauts

Comme pour les calculs sur  $\text{UO}_2$ , l'énergie totale a été calculée avec la méthode PAW (Kresse et Joubert [1999]) implémentée dans VASP (Kresse et Furthmüller [1996]; Kresse et

Furthmüller [1996]) sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 480 eV, sur une maille cubique  $2a \times 2a \times 2a$ , contenant 32 formules  $\text{UO}_2$ , soit 96 atomes (voir Figure III-2.1). L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de  $4 \times 4 \times 4$  points  $\mathbf{k}$ . L'énergie est obtenue avec une précision de  $10^{-3}$  eV. La convergence a été obtenue à volume constant avec relaxation des ions et sans modification de la forme de la cellule. Dans le cadre des calculs introduisant le spin, l'état standard antiferromagnétique  $1-\mathbf{k}$  de  $\text{UO}_2$  a été choisi. Pour les calculs dans l'approximation GGA+ $U$ , le paramètre  $U$  a été fixé à 4 eV. Le paramètre de maille est celui calculé à l'équilibre pour  $\text{UO}_2$  dans chacune des trois approximations de DFT, soit  $a = 5.38 \text{ \AA}$ ,  $a = 5.40 \text{ \AA}$ ,  $a = 5.52 \text{ \AA}$ , respectivement pour les approximations GGA, SGGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0 \text{ eV}$ ).



**Figure III-2.1** – Supercellule cubique de 96 atomes, de paramètre de maille  $2a$  utilisée pour le calcul des énergies de formation de défauts. Les atomes (U : grandes sphères rouges, et O : petites sphères bleues) sont représentés en totalité uniquement dans le cube supérieur gauche.

### 2.2.1 Défauts ponctuels isolés

Si l'on fait l'hypothèse que les défauts n'interagissent pas les uns avec les autres (modèle des défauts ponctuels), alors les énergies de formation de défauts déterminées dans les approximations GGA, SGGA et GGA+ $U$  à partir des équations (II-2.2), (II-2.4) (II-2.10), (II-2.11) et (II-2.7) sont celles du Tableau III-2.1, calculées par rapport à la molécule de dioxygène et à l'uranium dans la phase  $\alpha$  (Gupta et al. [2007]).

Quelle que soit la fonctionnelle utilisée, le défaut le plus stable est l'interstitiel d'oxygène. Son énergie de formation est même négative, ce qui signifie que le composé  $\text{UO}_2$  est instable

Étude \ Défaits	$V_U$	$V_O$	$I_U$	$I_O$	$PF_O$ (PDM)	$PF_U$ (PDM)	$S$ (PDM)	$DV$ (PDM)
Présente étude $a = 5.38 \text{ \AA}$ GGA (96 atomes)	4.0	6.1	6.0	-2.5	3.6	10.0	5.2	10.1
Présente étude $a = 5.40 \text{ \AA}$ SGGA (96 atomes)	4.4	6.1	6.5	-2.6	3.5	10.9	5.5	10.5
Présente étude $a = 5.52 \text{ \AA}$ GGA+ $U$ (96 atomes)	6.0	5.6	8.2	-1.6	4.0	14.2	7.2	11.6
Geng et al. [2008] LSDA+ $U$ (96 atomes)	9.1	7.5	8.2	<b>-2.2</b>	5.4	17.2	10.6	-
Iwasawa et al. [2006] GGA+ $U$ (96 atomes)	8.4	4.5	4.7	-0.4	4.0	13.1	5.8	-
Freyss et al. [2005] $a = 5.40 \text{ \AA}$ GGA (12 atomes)	5.1	6.1	7.5	-2.6	3.5	12.6	6.0	-
Freyss et al. [2005] $a = 5.40 \text{ \AA}$ GGA (24 atomes)	4.8	6.1	7.0	-2.5	3.6	11.8	5.6	-
Crocombette [2001] $a = 5.24 \text{ \AA}$ LDA (24 atomes)	3.3	6.7	7.3	-2.9	3.8	10.6	5.8	-
Matzke [1987] Expérience	-	-	-	-	3.0 à 4.0	9.5	6 à 7	-

**Tableau III-2.1** – Énergies de formation de défauts (eV) déterminées au cours de notre étude et des travaux antérieurs. La référence est  $U_\alpha$  et  $O_2$ .

en présence d'oxygène gazeux (les atomes d'oxygène s'incorporant dans les sites interstitiels de la structure fluorine). Ce résultat est en bon accord avec le fait que  $UO_2$  s'oxyde au contact de l'air pour des températures aussi faibles que 393 K (Matzke [1987]). Tous les autres défauts ont des énergies de formation positives. Nos calculs montrent une plus grande stabilité des paires de Frenkel d'oxygène par rapport aux paires de Frenkel d'uranium et aux défauts de Schottky, en bon accord avec les résultats expérimentaux de Matzke [1987] et les études de DFT antérieures (Geng et al. [2008]; Iwasawa et al. [2006]; Freyss et al. [2005]; Crocombette et al. [2001]). De plus, les énergies de formation des paires de Frenkel d'oxygène et des défauts de Schottky sont dans les bornes expérimentales bien que les calculs semblent surestimer les énergies de formation des paires de Frenkel d'uranium par rapport à l'expérience. Nous pouvons cependant remarquer que la valeur expérimentale de l'énergie de formation de la paire de Frenkel d'uranium proposée par Matzke [1987] a été déterminée indirectement. En effet, elle a été estimée à partir de l'énergie de formation de la paire de Frenkel d'oxygène et des énergies d'activation d'auto-diffusion de

l'oxygène et de l'uranium en faisant l'hypothèse que les défauts oxygène sont dominants et que que les défauts sont isolés les uns des autres (PDM). Nous pouvons également remarquer que les énergies de formation des paires de Frenkel d'oxygène issues de données expérimentales sont déduites de mesures du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique en utilisant le modèle PDM. Ainsi, Murch et Catlow [1987] et Hutchings [1987] proposent, à partir de mesures expérimentales, des énergies de formation, respectivement de 4.1 et 4.6 eV pour la paire de Frenkel d'oxygène. Nos résultats sont en accord avec ces valeurs.

Les énergies de formation de défauts comportant un site uranium ( $I_U$ ,  $V_U$ ,  $DV$ ,  $S$ ) sont très sensibles aux approximations faites pour décrire l'état fondamental du dioxyde d'uranium. Plus particulièrement, la prise en compte des effets de polarisation de spin modifie principalement les énergies de formation des défauts uranium. Ce résultat n'est pas surprenant car le magnétisme est gouverné par la polarisation de spin des orbitales  $5f$  de l'uranium partiellement remplies. L'ajout du potentiel de Hubbard ( $U$ ) renforce cet effet puisque le moment magnétique de chaque ion uranium devient plus important. En revanche, les fonctionnelles utilisées ont moins d'influence sur les énergies de formation des défauts oxygène ( $I_O$ ,  $V_O$ ). Ce résultat était attendu car la polarisation de spin ainsi que le terme de Hubbard n'affectent pas directement les atomes d'oxygène qui ont un moment magnétique quasi nul, et des orbitales de valence qui ne sont pas très localisées près du noyau. L'approximation de calcul utilisée a un impact indirect sur les défauts oxygène.

Les résultats obtenus dans l'approximation GGA+ $U$  par Iwasawa et al. [2006] ont été réalisés avec relaxation du volume total de la maille alors que dans la présente étude, nous avons introduit les relaxations atomiques en présence de défauts en supposant le cristal infini, c'est à dire à volume total constant. Les variations relatives de volume calculées par Iwasawa et al. [2006] sont faibles dans le cas des défauts oxygène et conduisent à une valeur de l'énergie de formation de la paire de Frenkel d'oxygène identique à la notre. Dans le cas des défauts uranium, les variations volumiques de Iwasawa et al. [2006] sont importantes ( $\simeq 2\%$ ) et l'énergie de formation de la paire de Frenkel d'uranium est 1.1 eV plus faible que la notre. Notons de plus que les énergies de références de ces auteurs sont différentes des nôtres pour l'étude des défauts extrinsèques.

D'autres références atomiques peuvent être utilisées pour les atomes d'oxygène et d'uranium afin de déterminer les énergies de formation des défauts. Jackson et al. [1987], et Grimes et Catlow [1991], Petit [1996], ont choisi comme état de référence les atomes à l'infini et au repos. Afin de comparer nos résultats aux calculs semi-empiriques de Jackson et al. [1987] (méthode Mott-Littleton), nous avons déterminé les énergies de formation de défauts avec les atomes isolés pris comme référence (voir Tableau III-2.2). Les énergies des atomes isolés d'uranium et d'oxygène ont été déterminées en plaçant un atome isolé dans une cellule vide de grande taille. Nous pouvons noter que le changement de référence des atomes modifie l'ordre de stabilité des défauts. En effet, avec les atomes isolés pris comme références atomiques, les interstitiels d'uranium et d'oxygène sont les deux défauts les plus stables dans  $\text{UO}_2$ . Bien que les valeurs de nos énergies de formation de défauts soient très différentes de celles déterminées par Jackson et al. [1987], généralement surestimées par rapport à notre étude, cette conclusion est en bon accord avec leurs travaux. Par méthode ab initio LDA, Petit [1996] trouve que le défaut le plus stable dans  $\text{UO}_2$  est l'interstitiel d'oxygène, ce qui est en bon accord avec nos résultats. Cependant, l'ordre de stabilité des défauts de Petit [1996] diffère par rapport à notre étude et celle de Jackson et al. [1987]. Nous pouvons remarquer que les énergies de formation des



paires de Frenkel sont indépendantes de la référence atomique choisie car il y a conservation du nombre d'atomes du cristal. L'énergie de formation d'un défaut de Schottky est également indépendante des références atomiques car le rapport O/U est conservé. En revanche, le calcul des autres types de défauts fait intervenir les références pour l'oxygène et l'uranium. Nous pouvons alors remarquer que les énergies varient fortement selon la référence atomique choisie. C'est pourquoi le choix des références atomiques est primordial.

Étude \ Défauts	$V_U$	$V_O$	$I_U$	$I_O$	$PF_O$	$PF_U$	$S$	$DV$
Présente étude GGA (96 atomes)	10.9	8.9	-0.9	-5.3	3.6	10.0	5.2	19.8
Présente étude SGGA (96 atomes)	11.3	8.9	-0.4	-5.4	3.5	10.9	5.5	20.2
Présente étude GGA+U (96 atomes)	12.9	8.4	1.3	-4.4	4.0	14.2	7.2	21.3
Petit [1996] LDA-ASA (24 atomes)	19.13	10.05	11.47	-3.25	5.89	22.08	14.50 à 14.88	-
Jackson et al. [1987] potentiels empiriques	80.2	16.9	-60.8	-12.2	4.8	19.4	11.3	-

**Tableau III-2.2** – Énergies de formation de défauts (eV) dans le cadre du PDM. La référence atomique est l'atome isolé (U, O).

Pour les raisons évoquées au chapitre II, nous utiliserons dans la suite les atomes d'oxygène et d'uranium dans leur état standard ( $O_2$  et  $U_\alpha$ ) comme référence atomique.

Durant l'irradiation, la stœchiométrie du combustible nucléaire  $UO_2$  n'est pas constante. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, elle varie avec le taux de combustion et la température. La concentration en défauts dans le combustible n'est donc pas constante vis à vis de l'écart à la stœchiométrie  $x$  et de la variation de température. Nous avons donc étudié l'évolution des concentration en défauts dans  $UO_2$  en fonction de la température et de la stœchiométrie à partir des énergies de formation de défauts calculées, en se plaçant dans l'hypothèse du PDM.

## 2.2.2 Évolution des défauts avec la stœchiométrie et la température

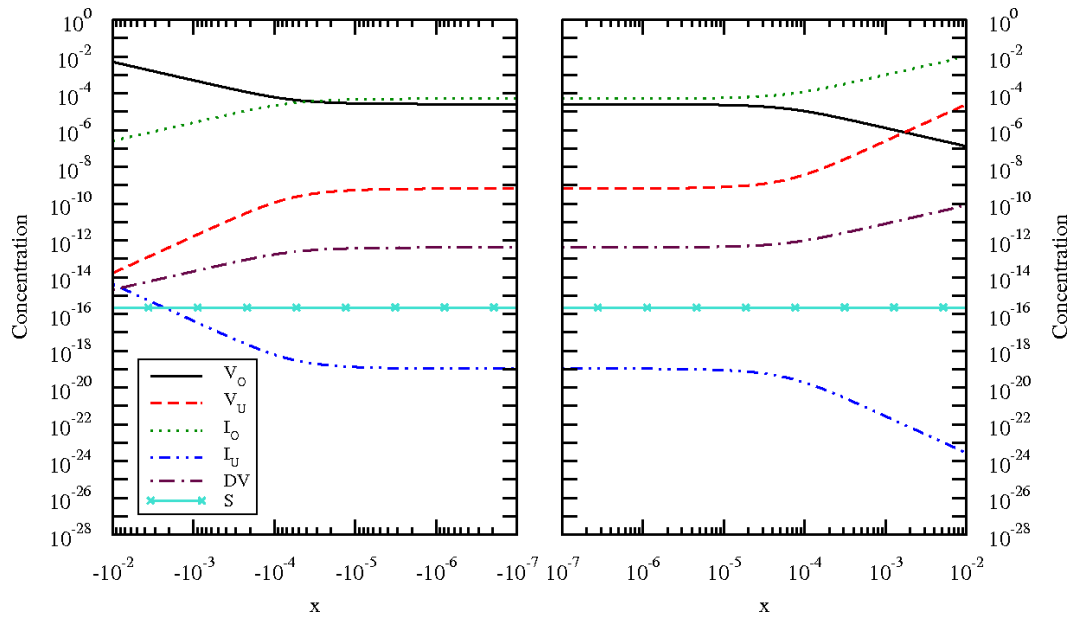
En faisant l'hypothèse que les défauts simples constitutifs des défauts composés n'interagissent pas les uns avec les autres, nous pouvons étudier l'évolution des concentrations de défauts en fonction de la stœchiométrie et de la température (comme expliqué au Chapitre II). Nous avons tracé l'évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœ-

chiométrie  $x$  pour une température  $T = 1700$  K, choisie pour comparer nos résultats à ceux de Crocombette et al. [2001] et Freyss et al. [2005]. Cette température peut être rencontrée dans un combustible irradié au centre de la pastille en transitoires de puissance ou en situation accidentelle. Nous avons étudié l'évolution des concentrations de défauts en fonction de  $x$  à partir des énergies de formation de défauts calculées dans les approximations GGA, SGGA et GGA+ $U$  (voir Figures III-2.3, III-2.4 et III-2.5).

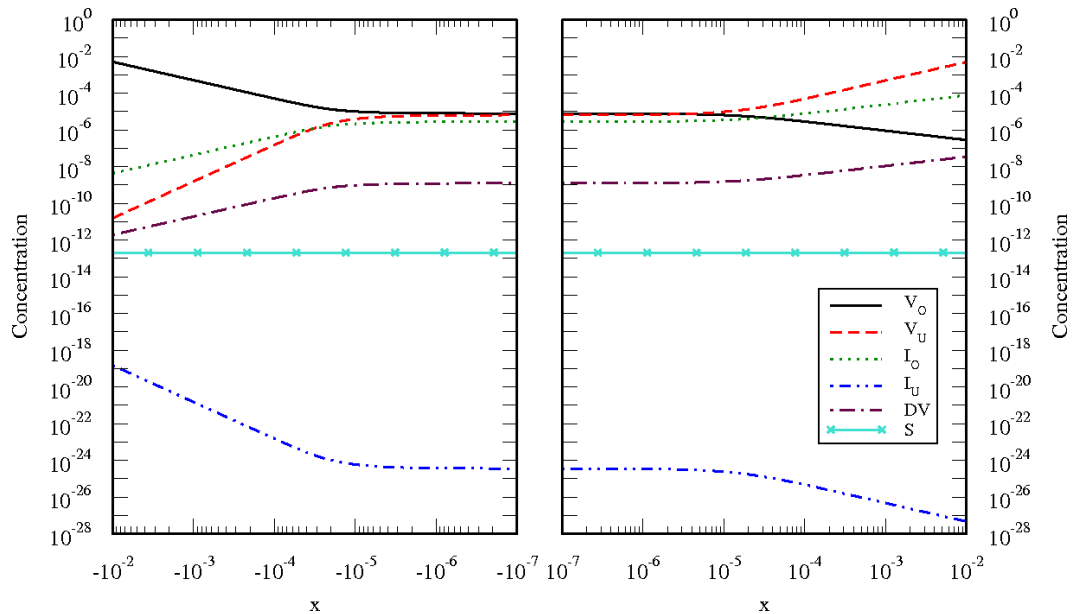
Dans le domaine de déviation à la stœchiométrie considéré, les concentrations en uranium interstitiel, en défauts de Schottky et en bilacunes, sont négligeables par rapport à la concentration des autres défauts, quelle que soit la fonctionnelle utilisée (voir Figure III-2.3). Les hypothèses émises au chapitre II ( $[I_U]$ ,  $[DV]$  et  $[S]$  négligeables) sont donc vérifiées. Nous ne représenterons plus dans la suite la concentration en interstitiel d'uranium.

Nos résultats montrent que dans le domaine sous-stœchiométrique, le défaut majoritaire est la lacune d'oxygène jusqu'au voisinage de la stœchiométrie où les concentrations en interstitiel et lacune d'oxygène sont équivalentes. En sur-stœchiométrie, la nature du défaut majoritaire est sensible à la fonctionnelle utilisée. En GGA, la lacune d'uranium est majoritaire pour  $x > 10^{-5}$ , alors qu'en SGGA la concentration en interstitiel d'oxygène est majoritaire jusqu'à  $x \simeq 10^{-4}$ . Au-delà de cette composition les lacunes d'uranium sont prépondérantes. Nous retrouvons le même comportement que dans l'étude en GGA de Freyss et al. [2005]. Dans l'approximation GGA+ $U$ , les interstitiels d'oxygène sont majoritaires jusqu'à  $x \simeq 10^{-2}$ , valeur au-delà de laquelle les lacunes d'uranium se trouvent en concentration plus importante. Notons qu'en LDA, la lacune d'oxygène est majoritaire en sous-stœchiométrie mais la lacune d'uranium est le défaut dominant en sur-stœchiométrie (Crocombette et al. [2001]). Dans le dioxyde d'uranium, les résultats expérimentaux de Matzke [1987] montrent que les défauts oxygène sont majoritaires devant les défauts uranium quelle que soit la stœchiométrie du combustible, comme en témoignent les courbes de concentration de défauts de la Figure III-2.2. L'approximation GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) représente donc mieux le comportement des défauts dans le combustible que les autres approximations de DFT. La valeur de  $x \simeq 10^{-2}$  correspondant dans ce cas à la limite de validité du modèle PDM. Le même type de comportement est observé à  $T = 1200$  K, température moyenne du combustible en fonctionnement normal de réacteur à eau sous pression (voir Figure III-2.6). Les concentrations de défauts à cette température sont cependant plus faibles qu'à 1700 K, et la limite de validité du PDM dans l'approximation GGA+ $U$  est  $x = 10^{-3}$ .

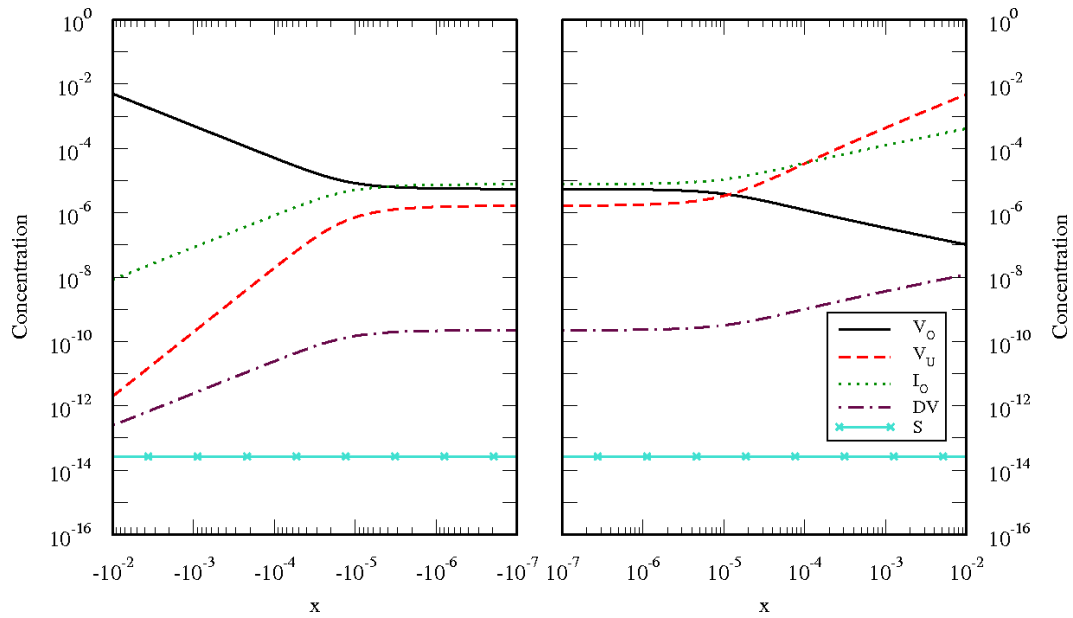
Les énergies de formation de défauts calculées sont en bon accord avec les fourchettes expérimentales mais ne reproduisent pas toujours le fait que les interstitiels d'oxygène sont majoritaires en sur-stœchiométrie. Ceci est dû au fait que la première condition d'applicabilité du modèle ( $E_{PF_U} > E_{PF_O}$ ) est toujours vérifiée quelle que soit l'approximation de calcul (GGA, SGGA, GGA+ $U$ ) (Freyss et al. [2005], Crocombette et al. [2001]), mais la deuxième condition ( $\frac{E_{PF_O}}{2} < \frac{E_S}{3}$ ) n'est vérifiée que dans les méthodes SGGA et GGA+ $U$ . Dans ces cas, nous observons qu'à 1700 K l'interstitiel d'oxygène n'est majoritaire en sur-stœchiométrie que pour  $x < 10^{-4}$  dans l'approximation SGGA, pour  $x < 10^{-2}$  dans l'approximation GGA+ $U$ , et pour  $x < 10^{-4}$  dans l'approximation GGA (Freyss et al. [2005]). Pour les valeurs de  $x$  plus élevées, le modèle utilisé n'est plus valable car nous avons fait l'hypothèse que les défauts n'interagissent pas les uns avec les autres. Or, pour des valeurs de  $x$  élevées, la concentration en défauts est telle que les défauts oxygène interagissent et forment des clusters (Murray et Willis [1990]) qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.



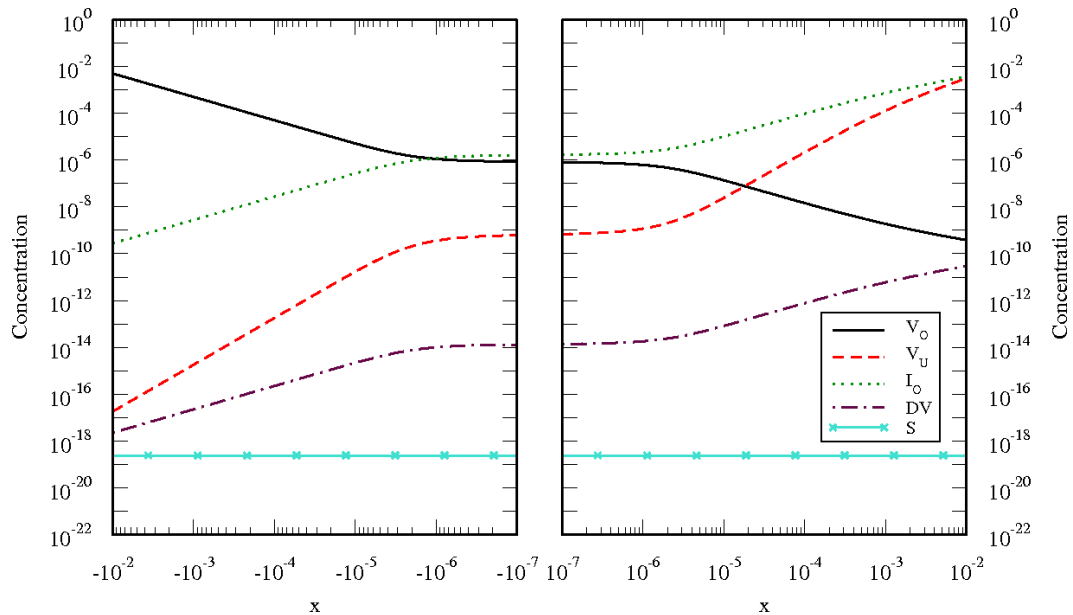
**Figure III-2.2** – Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminées à partir des données de Matzke [1987] pour  $T = 1700$  K.



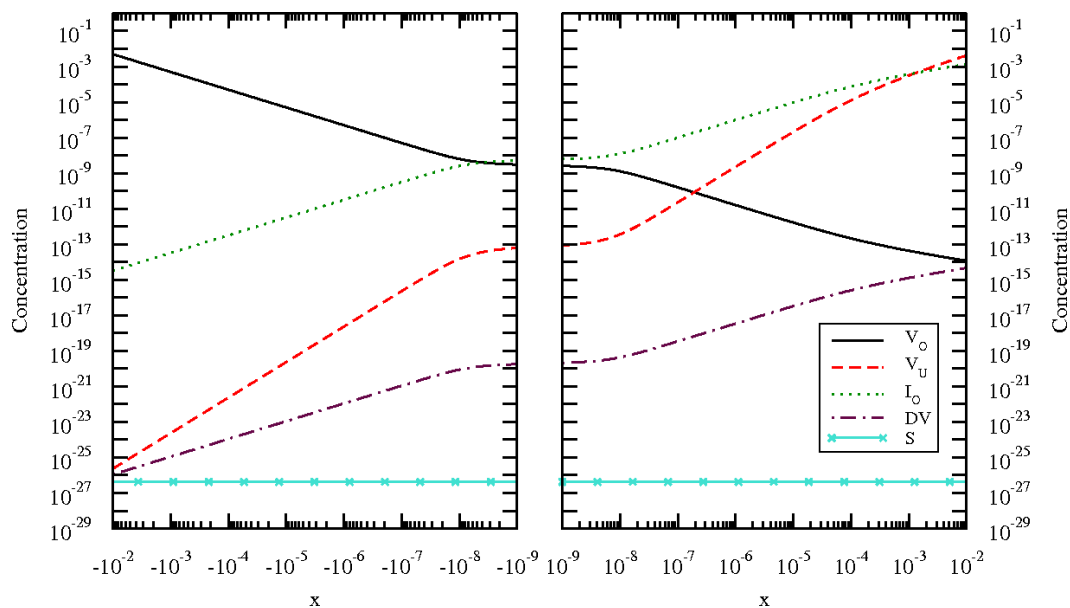
**Figure III-2.3** – Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour  $T = 1700$  K.



**Figure III-2.4** – Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude GGA en polarisation de spin (SGGA) pour  $T = 1700$  K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations.



**Figure III-2.5** – Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) pour  $T = 1700$  K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations.



**Figure III-2.6** – Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) pour  $T = 1200$  K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations.

Afin d'étudier les interactions entre défauts, nous avons ensuite déterminé les énergies de formation de défauts en supposant que les défauts simples constitutifs des défauts composés peuvent interagir les uns avec les autres.

### 2.2.3 Étude des interactions entre défauts

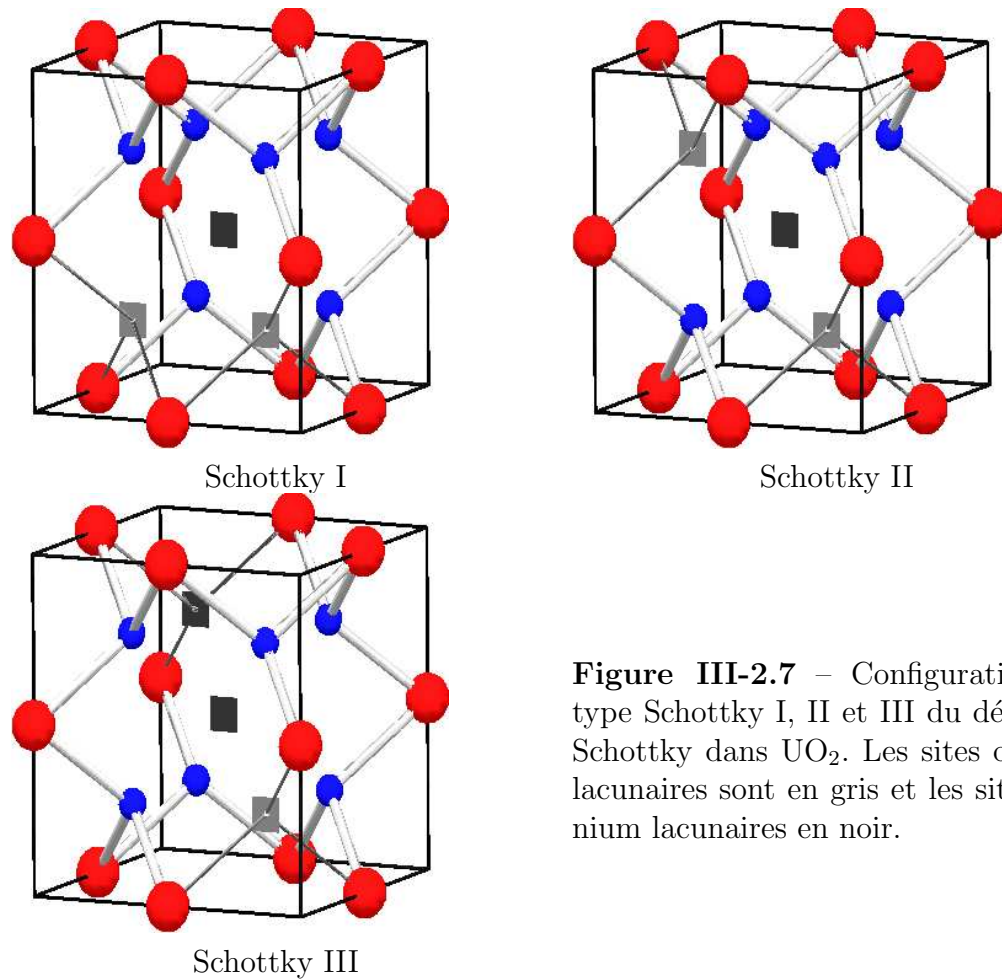
Les énergies de formation des paires de Frenkel, des défauts de Schottky et des bilacunes ont été déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  pour différentes distances ou différents angles entre les défauts afin d'étudier l'influence des interactions entre défauts simples constitutifs des défauts composés. Pour les paires de Frenkel nous avons déterminé les énergies de formation de défauts lorsque les deux défauts simples sont aussi loin que possible compte tenu de la périodicité de la maille ( $PF_U$  (loin)) et en plus proches voisins ( $PF_U$  (près)), ainsi que pour une distance intermédiaire ( $PF_U$  (moyen)) (voir Tableau III-2.3). Pour la bilacune, nous avons déterminé les énergies de formation de défauts lorsque les défauts sont les plus éloignés possible (en tenant compte de la périodicité du réseau) (bilacune (loin)) et en plus proches voisins (bilacune (près)) (voir Tableau III-2.4). Les défauts de Schottky ont été étudiés pour 3 configurations différentes, notées Schottky I, Schottky II, Schottky III, correspondant à des angles entre les deux axes  $V_O-V_U$  respectivement de  $70.5^\circ$ ,  $180^\circ$ , et  $109.5^\circ$  (voir Figure III-2.7) et dans le cas où les défauts sont les plus éloignés possible (Schottky (loin)).

Défaut	Distance $V_X - I_X$ ( $2a$ )
$PF_U$ (près)	0.25
$PF_U$ (moyen)	0.56
$PF_U$ (loin)	1.03
$PF_O$ (près)	0.217
$PF_O$ (moyen)	0.65
$PF_O$ (loin)	1.08

**Tableau III-2.3** – Distances entre défauts isolés des paires de Frenkel, dans la maille  $UO_2$  en unités  $2a$  ( $a = 5.38 \text{ \AA}$  en GGA et  $5.52 \text{ \AA}$  en GGA+ $U$ ).

Défaut	Angle ( $^\circ$ )	Distance ( $2a$ )
Schottky I	70.5	-
Schottky II	180	-
Schottky III	109.5	-
Schottky (loin)	131.5	-
bilacune (près)	-	0.22
bilacune (loin)	-	0.65

**Tableau III-2.4** – Angles formés par les défauts simples des défauts de Schottky et distances entre défauts simples des bilacunes étudiés dans la maille cubique de paramètre  $2a$  de  $UO_2$  ( $a = 5.38 \text{ \AA}$  en GGA et  $5.52 \text{ \AA}$  en GGA+ $U$ ).



**Figure III-2.7** – Configurations de type Schottky I, II et III du défaut de Schottky dans  $\text{UO}_2$ . Les sites oxygène lacunaires sont en gris et les sites uranium lacunaires en noir.

Les énergies de formation de défauts calculées sont regroupées dans le Tableau III-2.5. Les résultats montrent que les énergies de formation de défauts sont d'autant plus élevées que les défauts sont éloignés les uns des autres, ce qui montre qu'il existe dans tous les cas une interaction attractive entre défauts. La paire de Frenkel d'oxygène ne se forme pas lorsque les deux défauts sont en proches voisins. En effet, l'atome d'oxygène en position interstitielle retourne dans le site oxygène de la maille idéale lors de la relaxation de la maille. Cela signifie que l'atome d'oxygène interstitiel revient dans le site oxygène vacant sans aucune barrière d'énergie à franchir, et donc, dans une telle géométrie la paire de Frenkel d'oxygène n'existe pas dans  $\text{UO}_2$ . Pour les paires de Frenkel d'uranium, les bilacunes et les défauts de Schottky, les différences d'énergies entre les différentes configurations de défauts peuvent être supérieures à 2.5 eV. Ces résultats montrent que les défauts ponctuels peuvent interagir fortement selon leurs positions respectives. Si l'on compare les énergies de formation de défauts calculées dans le cadre du modèle des défauts ponctuels (Tableau III-2.1), à celles calculées en supposant que les défauts peuvent interagir, nous pouvons conclure que dans l'approximation GGA, les différences d'énergies sont faibles (0.3 eV au maximum) sauf pour la paire de Frenkel d'uranium ( $\simeq 1$  eV). Cela signifie que mis à part pour la paire de Frenkel d'uranium, la taille de la cellule utilisée pour les calculs en GGA est suffisante pour représenter des défauts isolés. En revanche, dans l'approximation GGA+ $U$ , les différences d'énergies sont plus élevées ( $> 1$  eV) et peuvent atteindre jusqu'à 4 eV. Dans cette approximation, les interactions atomiques sont telles que la taille de la cellule n'est pas suffisamment importante pour empêcher les interactions entre défauts.

Défaut	$E_{\text{defaut}}^F$ en GGA (eV)	$E_{\text{defaut}}^F$ en GGA+U (eV)
$PF_U$ (près)	6.25	0
$PF_U$ (moyen)	8.69	-
$PF_U$ (loin)	9.04	10.21
$PF_O$ (près)	0.00	0.00
$PF_O$ (moyen)	3.55	-
$PF_O$ (loin)	3.76	2.80
Schottky I	4.28	-
Schottky II	4.11	-
Schotky III	4.07	1.50
Schotky (loin)	4.90	5.88
bilacune (près)	9.33	6.21
bilacune (loin)	9.82	8.75

**Tableau III-2.5** – Énergie de formation des défauts composés en interaction déterminées en GGA et GGA+U.

### III-2.3 Conclusion

Les deux défauts les plus favorables (d'un point de vue purement énergétique) dans la matrice  $UO_2$  sont l'interstitiel d'oxygène et la paire de Frenkel d'oxygène. On peut remarquer que l'énergie de formation d'un oxygène dans un site interstitiel est négative. Ceci signifie que l'atome d'oxygène est plus stable en position interstitielle dans  $UO_2$  que dans la molécule de dioxygène. Ce résultat est en bon accord avec le fait que le dioxyde d'uranium s'oxyde facilement à l'air.

La concentration des défauts dans le combustible dépend à la fois des énergies de formation de défaut et de l'équilibre thermodynamique des défauts selon la stœchiométrie. A partir des équations de formation des défauts dans le dioxyde d'uranium et des résultats expérimentaux de Matzke [1987], nous avons montré que le défaut majoritaire est la lacune d'oxygène dans  $UO_{2-x}$ , la lacune et l'interstitiel d'oxygène (c'est à dire la paire de Frenkel d'oxygène) dans  $UO_2$ , et l'interstitiel d'oxygène dans  $UO_{2+x}$ .

Notre étude par des calculs ab initio sur les énergies de formation de défauts dans le dioxyde d'uranium a permis de mettre en évidence que l'approximation de calcul GGA+U ( $U = 4.0$  eV) donne des résultats en bon accord avec l'expérience (Matzke [1987]) pour la description de l'évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie dans le cadre du modèle des défauts ponctuels. En revanche, les approximations GGA et GGA avec polarisation de spin sont en bon accord avec les résultats expérimentaux en sous-stœchiométrie mais à la stœchiométrie et en sur-stœchiométrie le défaut majoritaire est la lacune d'uranium alors que le modèle expérimental prévoit une prédominance de l'interstitiel d'oxygène. Il sera donc intéressant pour l'étude de la diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium de réaliser les calculs ab initio dans l'approximation GGA+U.



## III-3 Auto-diffusion de l'oxygène dans $\text{UO}_2$

### III-3.1 Introduction

Pour les problèmes de sûreté il est important de connaître le processus d'oxydation du dioxyde d'uranium. En effet, des défaillances dans le système de sûreté du réacteur peuvent conduire à une entrée d'air qui oxyde rapidement le combustible, ou alors une rupture de la gaine qui entoure le combustible peut entraîner une oxydation sous vapeur d'eau du circuit primaire. La structure du combustible est alors modifiée, ce qui va avoir en particulier une influence sur sa conductivité thermique et le relâchement des produits de fission. Dans ce contexte, l'étude de la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium est d'intérêt majeur car elle est une étape importante de l'oxydation du combustible. Aronson et al. [1957] ont montré que la première étape de l'oxydation de  $\text{UO}_2$  en  $\text{U}_3\text{O}_8$  est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium. De plus, le gradient radial de potentiel d'oxygène dans la pastille combustible après irradiation dépend de la diffusion de l'oxygène dans la pastille. La diffusion des produits de fission est sensible au potentiel d'oxygène. Par ailleurs, les études fondamentales des propriétés de diffusion de l'oxygène dans  $\text{UO}_2$ , sont utiles dans les applications technologiques telles que le frittage, le fluage, le retraitement du combustible.

Les études expérimentales réalisées sur la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium sont nombreuses et donnent des résultats qui diffèrent considérablement selon les études en raison de la nature des échantillons et/ou des techniques de mesures différentes (Auskern et Belle [1961]; Marin et Contamin [1969]; Contamin et al. [1972]; Matzke [1987]; Roberts [1969]). De même, en ce qui concerne les études théoriques, les résultats sont relativement dispersés (Jackson et al. [1987, 1986]; Catlow [1977]). Marin et Contamin [1969] et Sabioni et al. [2000] ont montré que les joints de grains ne jouent pas un rôle important dans la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde stœchiométrique. En effet, les coefficients de diffusion mesurés sont similaires sur des échantillons polycristallins et monocristallins. Le mécanisme de diffusion prépondérant de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium est donc la diffusion intragranulaire. Nous avons donc étudié la diffusion intragranulaire de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium par des calculs ab initio en utilisant les méthodes GGA et GGA+U. Les résultats de cette étude sont présentés ici et comparés aux précédentes études théoriques et expérimentales.

Afin de déterminer un chemin de migration de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium, nous devons déterminer l'énergie minimale nécessaire à l'atome pour passer d'une configuration stable à une autre. Cette énergie est l'énergie de migration de l'atome notée  $E^{mig}$ . Plus l'énergie de migration est faible et plus la diffusion de l'atome est facilitée. Cependant, la probabilité qu'un atome de migrer d'un site à l'autre dépend fortement de la température et de la concentration en défauts dans le combustible.

Nous avons dans une première approche déterminé les énergies de migration de l'oxygène via un mécanisme lacunaire, puis via un mécanisme interstitiel sur des cellules de 12 et 96 atomes dans les approximations GGA et GGA+U ( $U = 4.0 \text{ eV}$ ). Nous avons ensuite déterminé les énergies de migration de l'oxygène en fonction de la stœchiométrie du combustible.

### III-3.2 Méthode

Les calculs ont été effectués avec le code de calcul VASP avec la méthode PAW sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 480 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin été réalisé sur une grille de  $11 \times 11 \times 11$  points  $k$  pour les mailles de 12 atomes, et de  $4 \times 4 \times 4$  points  $k$  pour les mailles de 96 atomes. Pour les calculs dans l'approximation GGA+ $U$ , le paramètre  $U$  a été fixé à 4.0 eV. Le paramètre de maille utilisé est le paramètre de maille à l'équilibre calculé pour  $\text{UO}_2$  en GGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV), respectivement 5.38 et 5.52 Å.

Dans la structure c.f.c., la diffusion de l'oxygène peut se faire soit par un mécanisme lacunaire, soit par un mécanisme interstitiel. Pour une diffusion via les lacunes d'oxygène, il existe plusieurs chemins de migration non équivalents possibles. L'atome peut diffuser dans les directions [100], [110] ou [111] du cristal  $\text{UO}_2$  (voir Figure III-3.1). Nous avons donc étudié ces 3 types de diffusion lacunaires sur des cellules de 11 et 95 atomes en GGA et GGA+ $U$ , afin de déterminer la direction de diffusion la plus favorable énergétiquement. Cela nous a permis d'étudier les effets de la taille de la cellule sur les énergies de migration des lacunes d'oxygène. Pour les 3 directions de diffusion considérées, l'atome d'oxygène est déplacé de sa position initiale vers sa position finale, et le point de col est supposé être situé au milieu de la droite joignant les deux positions. Les calculs ont été réalisés avec la méthode NEB, en introduisant 3 configurations intermédiaires entre les positions finale et initiale pour les cellules de 11 atomes en GGA, et 1 configuration intermédiaire pour les cellules de 11 atomes en GGA+ $U$  et de 95 atomes.

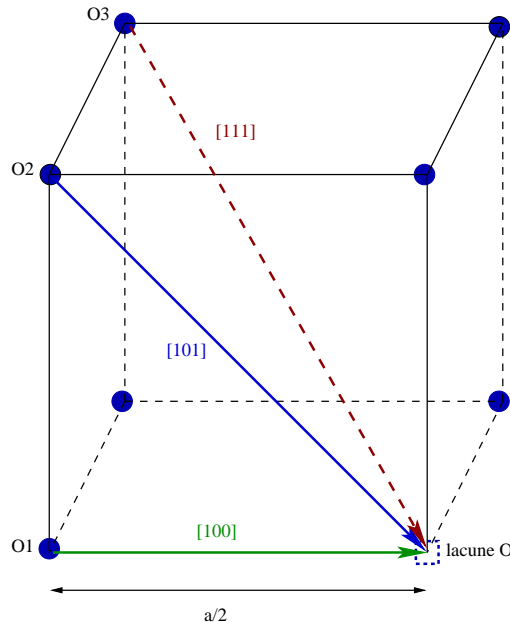
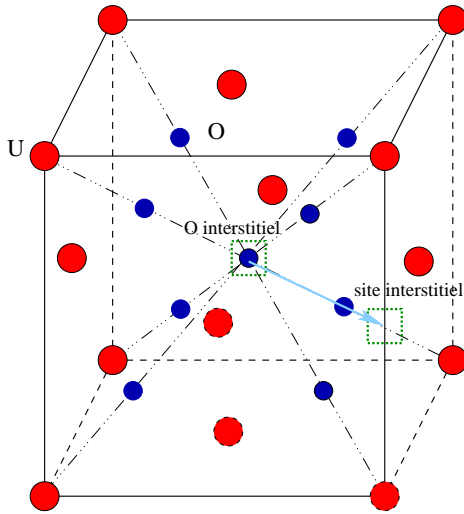


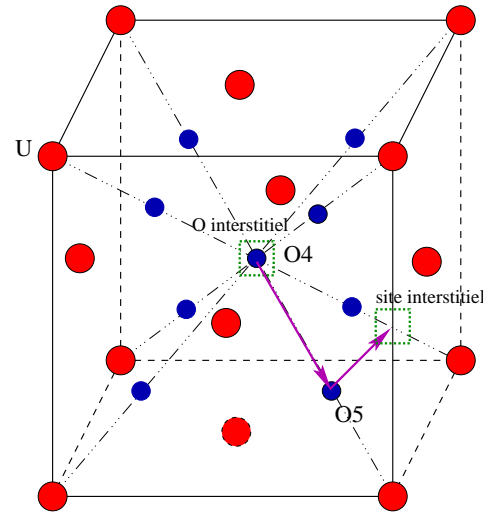
Figure III-3.1 – Mécanismes de diffusion lacunaires de l'oxygène.

Pour la diffusion via les sites interstitiels, deux mécanismes ont été considérés. L'atome d'oxygène en position interstitielle migre directement vers un autre site interstitiel voisin (voir figure III-3.2), ou simultanément avec un atome d'oxygène du réseau (mécanisme de migration combiné voir Figure III-3.3). De la même manière que pour le mécanisme lacunaire, le mécanisme le plus favorable a été déterminé avec la méthode NEB, en introduisant une configuration

intermédiaire entre les positions initiale et finale, à partir de cellules de 13 puis de 97 atomes afin de déterminer plus précisément l'énergie de migration car les interactions entre défauts dues à la périodicité du réseau sont plus faibles pour des cellules de grandes tailles.



**Figure III-3.2** – Mécanisme direct de diffusion de l'oxygène par les sites interstitiels.



**Figure III-3.3** – Mécanisme de diffusion interstitiel de deux oxygènes combinés.

### III-3.3 Calcul des énergies de migration de l'oxygène

#### 3.3.1 Mécanisme de diffusion lacunaire

Les résultats de notre étude en GGA et GGA+ $U$  sont regroupés dans le Tableau III-3.1. Les calculs montrent que les relaxations ont une forte influence sur les énergies de migration quelle que soit la direction de diffusion étudiée et la taille de la cellule. De manière générale, l'énergie de relaxation des configurations initiales et finales est très faible (par exemple  $\simeq 0.04$  eV pour la direction [100] en GGA) mais les énergies de relaxation des configurations intermédiaires sont élevées, particulièrement au col comme en témoignent les Figures III-3.4 et III-3.5. En effet, dans la direction [100], au point de col, l'atome d'oxygène migrant, initialement entouré de quatre atomes d'uranium dans un environnement tétraédrique à une distance de  $0.433a$ , se trouve entouré de deux atomes d'uranium en proches voisins, à une distance de  $0.354a$ . Les relaxations les plus importantes sont observées pour la migration de la lacune dans la direction [110]. Dans cette direction, les relaxations sont telles qu'au col le gain d'énergie dû à la relaxation est supérieur à 15 eV dans les approximations GGA et GGA+ $U$ . Ceci vient du fait que dans la direction [110], la position initiale du point de col est très défavorable pour la migration de l'oxygène car l'atome d'oxygène se trouve à une distance de seulement  $a/4$  de l'atome d'uranium le plus proche. On s'attend alors à trouver une énergie de barrière très élevée. C'est le cas lorsque les atomes ne sont pas relaxés ( $E > 18$  eV). Cependant, l'atome migrant exerce d'importantes forces sur les atomes d'oxygène et d'uranium voisins. Lorsque l'on autorise les relaxations, l'atome migrant se déplace significativement, et les atomes d'uranium

et d'oxygène voisins se déplacent de telle sorte que l'atome d'uranium le plus proche se trouve alors à une distance d'environ 2 Å. L'environnement des autres atomes d'oxygène en position tétraédrique est modifié, et la matrice est fortement perturbée. Cela conduit à une forte diminution de l'énergie de la barrière. Pour les autres directions de diffusion, le point de col, se trouve à mi-distance entre les configurations initiale et finale, et le chemin de plus faible énergie est rectiligne.

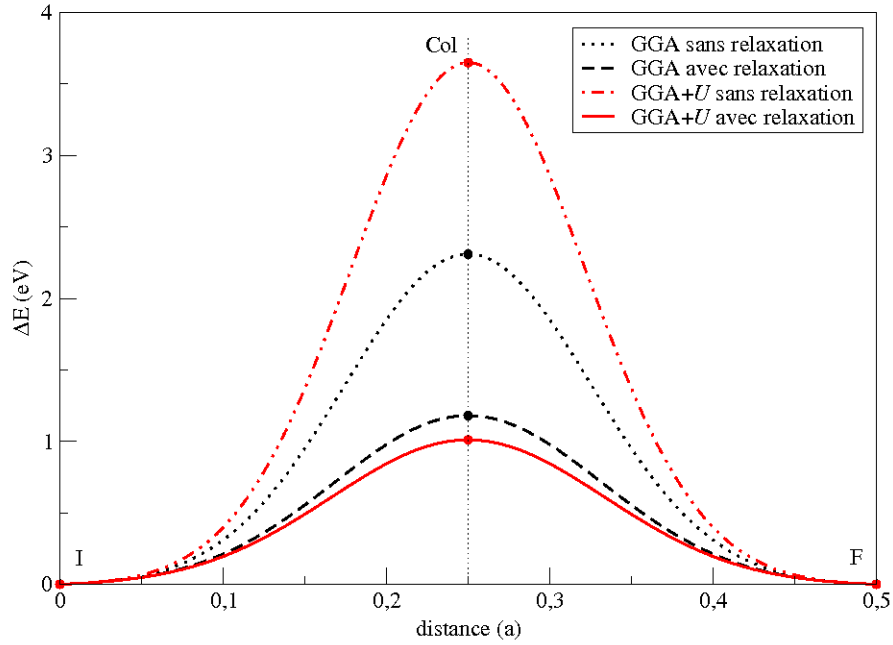
Les énergies de migration calculées avec et sans relaxations atomiques sont voisines dans les approximations GGA+ $U$  et GGA. Les interactions magnétiques ont un faible impact sur les énergies de migration des lacunes d'oxygène. Nous pouvons cependant remarquer que l'inclusion des effets de corrélation diminue généralement les barrières énergétiques de  $\simeq 0.2$  à  $0.4$  eV selon la taille de la cellule et la direction de diffusion. Nous verrons que les effets de corrélation associés aux relaxations atomiques ont un impact beaucoup plus important sur la migration des interstitiels d'oxygène.

Les calculs en GGA et GGA+ $U$  réalisés sur une cellule de 11 atomes montrent que la diffusion des lacunes d'oxygène est fortement anisotrope, et est privilégiée dans la direction [100]. Afin de minimiser les interactions entre défauts dues à la périodicité du réseau, l'énergie de migration de la lacune d'oxygène a été étudiée sur une cellule de 95 atomes dans les directions de migration [100], [110] et [111]. Les résultats montrent que la taille de la cellule a généralement une influence modeste sur l'énergie de migration de la lacune d'oxygène qui est au maximum de 0.33 eV, sauf pour l'énergie de migration en GGA dans la direction [110] pour laquelle la différence est de  $\simeq 0.6$  eV. La direction de migration la plus favorable ne varie pas avec la taille de la cellule.

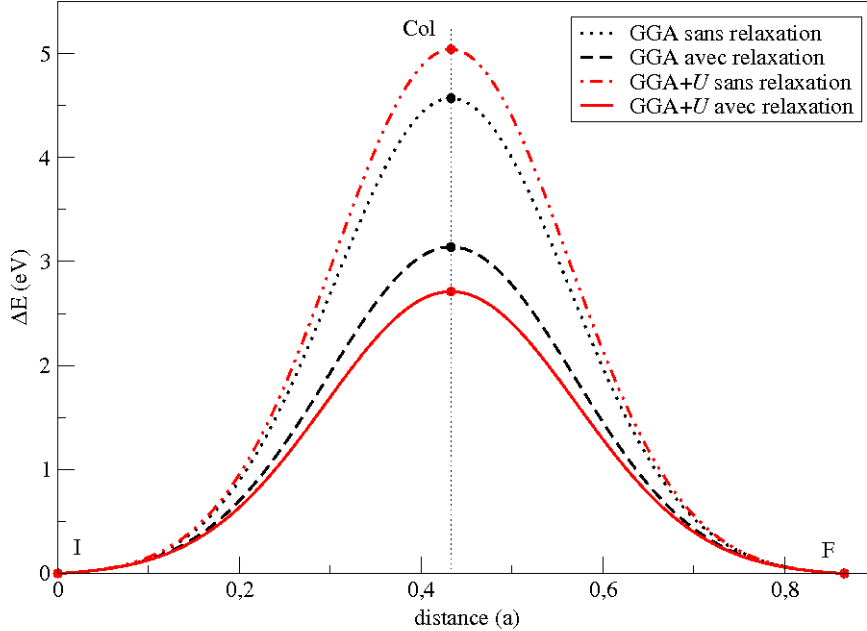
Notons que les résultats des calculs de diffusion en GGA sur des cellules de 11 atomes introduisant trois configurations intermédiaires entre les positions finale et initiale sont identiques à ceux faisant intervenir une seule configuration intermédiaire, dans les directions de hautes symétrie étudiées.

	GGA		GGA+ $U$	
	Non relaxé	Relaxé	Non relaxé	Relaxé
[100] (11 atomes)	2.35	1.47	2.31	1.02
[100] (95 atomes)	2.31	1.18	3.65	1.01
[111] (11 atomes)	4.25	3.30	4.17	3.04
[111] (95 atomes)	4.57	3.14	5.04	2.71
[110] (11 atomes)	19.80	2.12	18.31	2.39
[110] (95 atomes)	19.94	2.73	18.68	2.45

**Tableau III-3.1** – Énergies de migration d'une lacune d'oxygène (eV) dans les directions [100], [111] et [110] calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  à partir de cellules de 11 et 95 atomes avec et sans relaxation atomique.



**Figure III-3.4** – Énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire dans la direction [100] avec et sans relaxation atomique dans les approximations GGA et GGA+ $U$  (cellule de 95 atomes). I : position initiale ; F : position finale.



**Figure III-3.5** – Énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire dans la direction [111] avec et sans relaxation atomique dans les approximations GGA et GGA+ $U$  (cellule de 95 atomes). I : position initiale ; F : position finale.

### 3.3.2 Mécanisme de diffusion via les sites interstitiels

Les résultats de notre étude de la diffusion d'un atome d'oxygène interstitiel par mécanisme direct (voir Figure III-3.3), présentés dans Tableau III-3.2, montrent que la barrière de migration de l'interstitiel est plus élevée que dans le cas de la migration lacunaire et que les effets de relaxation sont très importants. La taille de la cellule a une influence non négligeable sur les énergies de migration, qui sont plus faibles pour des cellules de grandes tailles. L'influence de la taille de la cellule est plus faible dans l'approximation GGA+ $U$  (0.72 eV) que dans l'approximation GGA (1.91 eV). Nous pouvons également remarquer que la barrière de migration est plus fortement abaissée, de 1.37 eV, par les effets de corrélation électronique.

Nos calculs regroupés dans le Tableau III-3.2 montrent que la diffusion d'un atome d'oxygène interstitiel corrélée à celle d'un atome d'oxygène en position tétraédrique (voir Figure III-3.3) est beaucoup plus favorable que par un mécanisme direct (voir Figure III-3.2). En effet, dans le mécanisme de diffusion direct, l'atome d'oxygène migre de sa position octaédrique interstitielle initiale au centre du cube uranium, vers le milieu d'une arête du cube. Au milieu de son parcours (au point de col supposé), l'atome d'oxygène est en forte interaction avec les atomes d'uranium les plus proches qui se trouvent à une distance de  $0.354a$ , et les effets de relaxation sont importants. Notons que Catlow [1977] a également trouvé par une méthode empirique que le mécanisme de diffusion direct est le moins favorable, il conduit à une énergie de migration ( $E = 1.19$  eV) plus de deux fois plus élevée que celle calculée pour le mécanisme de diffusion de deux interstitiels combinés ( $E = 0.57$  eV).

Pour le mécanisme combiné, dans l'approximation GGA et à partir d'une cellule de 13 atomes, sans les relaxations atomiques, une énergie de migration de 1.26 eV est obtenue. Bien que l'énergie soit abaissée de  $\simeq 0.89$  eV dans la position initiale du fait des relaxations atomiques, la diminution d'énergie est beaucoup plus importante au col ( $\simeq 1.79$  eV), conduisant à une barrière énergétique de 0.36 eV. À partir d'une cellule de 97 atomes, l'énergie de migration sans relaxation atomique est de 1.16 eV, ce qui est proche de la valeur calculée à partir de 13 atomes. L'énergie au col est abaissée de 1.78 eV par les relaxations atomiques, ce qui est proche de la valeur sur 13 atomes, mais la diminution d'énergie est beaucoup plus élevée dans la position initiale (1.71 eV), conduisant à une barrière de migration plus élevée de 1.09 eV. Cette forte diminution d'énergie à la position initiale est due à la formation d'un cluster de type Willis comme nous le verrons dans l'approximation GGA+ $U$ .

Pour de grandes cellules de 97 atomes, dans l'approximation GGA+ $U$ , l'énergie de migration est de 0.48 eV sans relaxation. Les effets de relaxation sont très importants car dans la position initiale l'énergie est abaissée de 2.43 eV, ce qui est beaucoup plus élevé que l'énergie de relaxation en GGA. L'effet le plus important est l'abaissement de l'énergie du point de col de 4.03 eV. Ceci induit une barrière de migration négative de  $-1.13$  eV. Le signe négatif indique que la position de col est plus stable que la position initiale. Le rôle des deux configurations est donc échangé, et la migration se fait dans l'autre sens. Les déplacements atomiques montrent que le point de col après relaxation se trouve aux positions  $(0.296 \ 0.296 \ 0.301)2a$  et  $(0.456 \ 0.456 \ 0.298)2a$ . Ce qui correspond aux positions  $(0.6 \ 0.6 \ 0.6)$  et  $(0.4 \ 0.4 \ 0.6)a$ . Ces positions sont proches de celles des clusters de Willis (Willis [1964]; Bevan et Lawton [1986]; Murray et Willis [1990]). L'énergie de liaison de ce cluster de 1.13 eV obtenue en GGA+ $U$  sur une cellule de 97 atomes est en bon accord avec celle déduite des résultats expérimentaux de Ruello et al. [2004].

Notons que dans les deux approximations GGA et GGA+ $U$ , le mécanisme de diffusion combinée est plus favorable que le mécanisme de diffusion direct de l'interstitiel. L'introduction des effets de corrélation joue un rôle crucial dans la stabilisation de clusters de type Willis, ces derniers ne sont pas stables dans l'approximation GGA.

	GGA		GGA+ $U$	
	Non relaxé	Relaxé	Non relaxé	Relaxé
Mécanisme interstitiel direct				
13 atomes	11.18	5.42	7.63	2.86
97 atomes	11.18	3.51	6.41	2.14
Mécanisme interstitiel combiné				
13 atomes	1.26	0.36	0.73	-0.68
97 atomes	1.16	1.09	0.48	-1.13

**Tableau III-3.2** – Énergies de migration d'un interstitiel d'oxygène par un mécanisme direct et d'interstitiels combinés calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  à partir des cellules de 13 et 97 atomes.

Les calculs des barrières de migration des atomes d'oxygène par les différents mécanismes de diffusion lacunaires et interstitiels ont été répétés en calculant directement l'énergie de l'atome migrant au point de col supposé, sans introduire les forces de rappel de la méthode NEB. Les résultats obtenus sont similaires à ceux de la méthode NEB, même pour le cas où le chemin de plus basse énergie calculé, n'est pas linéaire. Ce résultat est certainement dû à la symétrie élevée de la structure cristallographique.

### 3.3.3 Comparaison de nos résultats aux études théoriques et expérimentales

Nous avons regroupé dans le Tableau III-3.3 les énergies de migration d'une lacune et d'un interstitiel d'oxygène correspondant au mécanisme de diffusion le plus favorable dans les approximations GGA et GGA+ $U$  pour des cellules (sans défaut) de 12 et 96 atomes.

$E^{mig}$ (eV)	GGA		GGA+ $U$ ( $U = 4.0$ eV)	
	12 atomes	96 atomes	12 atomes	96 atomes
$E_{V_O}^{mig}$ [100]	1.47	1.18	1.02	1.01
$E_{I_O}^{mig}$ (mécanisme combiné)	0.36	1.09	0.68	1.13

**Tableau III-3.3** – Énergies de migration de l'oxygène (eV) par les mécanismes les plus favorables, déterminées au cours de la présente étude.

Nous pouvons remarquer que l'énergie de migration d'un atome d'oxygène interstitiel par un mécanisme combiné est voisine de celle d'une lacune d'oxygène dans les approximations GGA et GGA+ $U$  avec une cellule de 96 atomes. Ce résultat est différent dans une cellule de

12 atomes où les interactions entre défauts dues à la périodicité du réseau sont fortes, et où les relaxations atomiques sont soumises à des contraintes géométriques. Pour la comparaison avec les études expérimentales et théoriques (voir Tableau III-3.4), nous utiliserons les énergies de migration déterminées à partir d'une cellule de 96 atomes dans les approximations GGA et GGA+ $U$ . Les énergies de migration calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  sont du même ordre de grandeur que celles déterminées expérimentalement par Matzke [1987] et par des calculs empiriques par Catlow [1975, 1977]; Jackson et al. [1986]. Les résultats de notre étude montrent que les mécanismes de diffusion lacunaire et interstitiel participent de façon presque équivalente à la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium. Dans l'approximation GGA+ $U$ , l'énergie de migration de la lacune est légèrement plus faible que celle obtenue pour l'interstitiel par mécanisme de diffusion combinée. Les premières études théoriques de diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium postulent que seuls les interstitiels des paires de Frenkel contribuent à la diffusion de l'oxygène, ce qui revient à dire que les oxygènes interstitiels des paires de Frenkel sont plus mobiles que les lacunes. Cependant, les études expérimentales et théoriques de Matzke [1987]; Catlow [1975, 1977]; Jackson et al. [1986] convergent vers une énergie de migration un peu plus faible pour la lacune que pour l'interstitiel d'oxygène. Cela signifie que les interstitiels d'oxygène sont moins mobiles que les lacunes.

Énergies de migration de l'oxygène (eV)		
	lacune	interstitiel combiné
Expérience Matzke [1987]	0.5 à 0.7	0.8 à 1.0
Calculs de Jackson et al. [1986, 1987] (potentiels empiriques)	0.54	0.64
Calculs de Catlow [1977] (potentiels empiriques)	0.25	0.57

**Tableau III-3.4** – Énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire et interstitiel combiné issues de la littérature.

Le mécanisme de diffusion prédominant et le coefficient de diffusion dépendent de l'écart à la stœchiométrie du combustible,  $x$ , et de la température (Jackson et al. [1987]) comme en témoignent les résultats expérimentaux (Meachen [1989]) représentés sur les figures III-3.6, III-3.7 et III-3.8. Le coefficient de diffusion,  $D$  d'un atome suit une loi d'Arrhénus du type :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E^{Arr}}{kT}\right) \quad (\text{III-3.1})$$

où  $D_0$  représente la fréquence de saut de l'atome, et  $E^{Arr}$  est l'énergie d'Arrhénus de migration de l'atome qui dépend de la stœchiométrie du combustible, et donc de la concentration en défauts. Or l'énergie de migration telle que nous l'avons calculée ci-dessus est indépendante de la stœchiométrie du combustible et de la température. L'énergie d'Arrhénus de migration d'un atome se calcule à partir de la relation (III-3.2) (Matzke [1986]).

$$E_X^{Arr} = E_X^{mig} + E_X^{Fapp} \quad (\text{III-3.2})$$

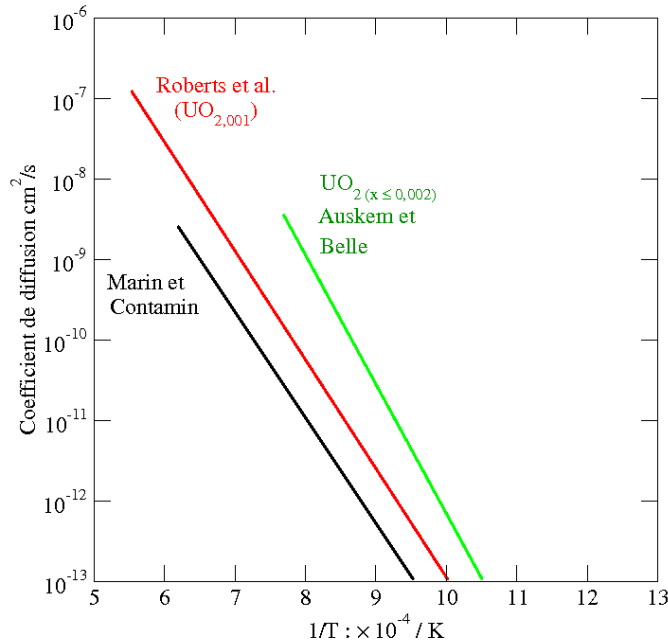


où  $E_X^{mig}$  est l'énergie de migration d'un défaut de type  $X$ , et  $E_X^{F app}$  est l'énergie apparente de formation de ce défaut définie au chapitre II dans le cadre du modèle des défauts ponctuels (PDM), et qui dépend de la stœchiométrie du combustible et de la température.

La relation (III-3.2) implique :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E^{mig}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_X^{F app}(x, T)}{kT}\right) \quad (\text{III-3.3})$$

Cette approche a été reprise par Jackson et al. [1987]; Murch et Catlow [1987] à partir de leurs calculs empiriques afin de déterminer les énergies d'Arrhénius pour la migration de l'oxygène pour les trois domaines de stœchiométrie  $\text{UO}_{2-x}$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_{2+x}$ , et par Stan et Cristea [2005] pour étudier la diffusion de l'oxygène dans  $\text{PuO}_{2-x}$ .



**Figure III-3.6** – Évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de  $1/T$  dans l'oxyde stœchiométrique et proche de la stœchiométrie Meachen [1989]).

### III-3.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène

Les énergies apparentes de formation des défauts calculées à partir des énergies de formation de défauts dans les approximations GGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) et des expressions du Tableau II-2.1 (voir Tableau III-3.5) nous permettent de déterminer les énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène pour une température de 0 K correspondant au cadre des calculs ab initio (voir Tableau III-3.6).

A la stœchiométrie, contrairement à Matzke [1987] et Murch et Catlow [1987] qui supposent que la diffusion est due aux interstitiels, nos résultats en GGA et GGA+ $U$  montrent

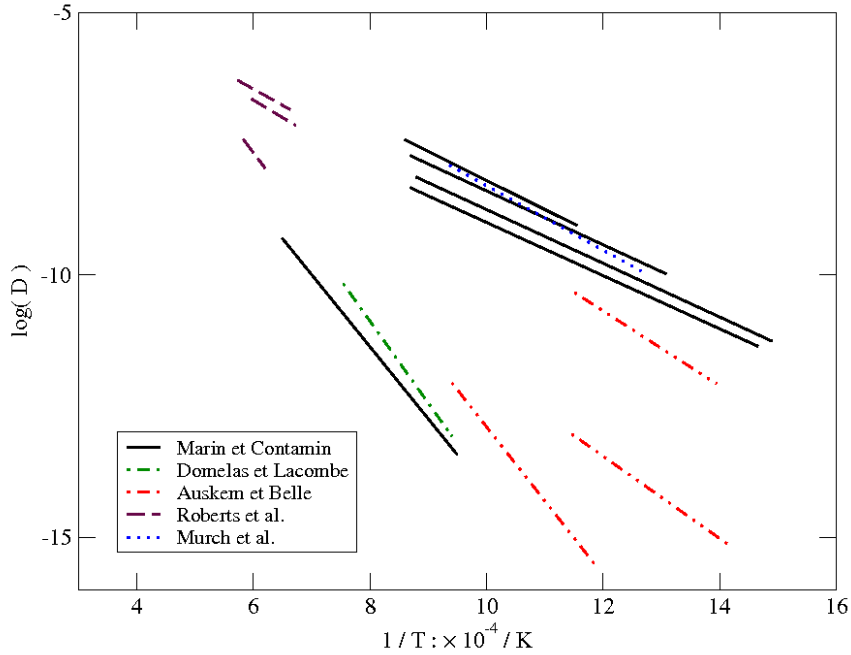


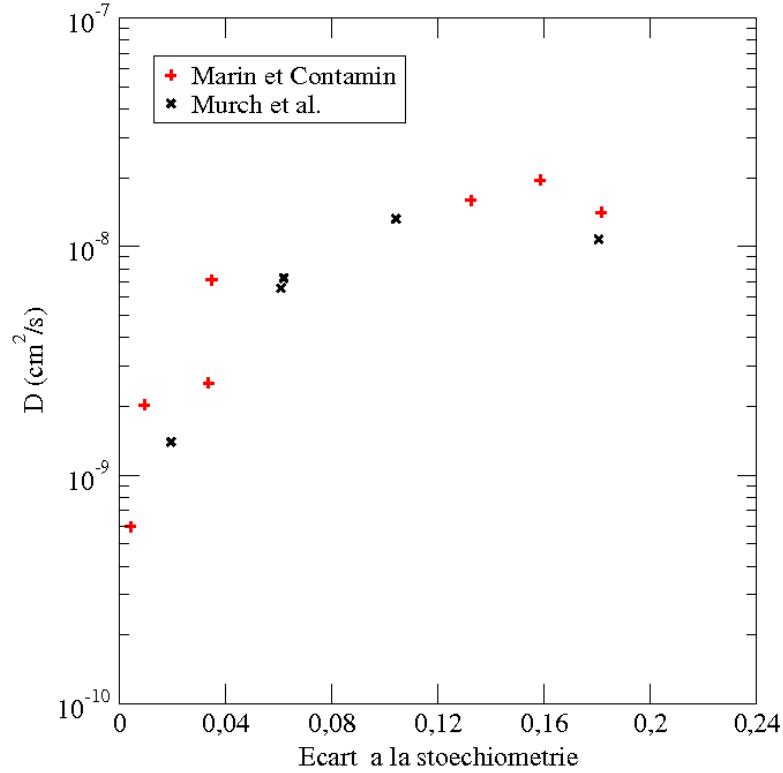
Figure III-3.7 – Évolution de  $\log D$  en fonction de  $1/T$  dans  $\text{UO}_{2+x}$  (Meachen [1989]).

GGA						
	$\text{UO}_{2-x}$		$\text{UO}_2$		$\text{UO}_{2+x}$	
Défaut	Expression	Énergie (eV)	Expression	Énergie (eV)	Expression	Énergie (eV)
$I_O$	$E_{PF_O}$	3.6	$E_{PF_O}/2$	1.8	-	0
$V_O$	-	0	$E_{PF_O}/2$	1.8	$E_{PF_O}$	3.6
$V_U$	$E_S$	5.2	$E_S - E_{PF_O}$	1.6	$E_S - 2E_{PF_O}$	-2.0
DV	$E_S - B_{DV}$	4.7	$E_S - \frac{1}{2}E_{PF_O} - B_{DV}$	2.9	$E_S - E_{PF_O} - B_{DV}$	1.1
$S_I$	$E_S - B_{S_I}$	4.5	$E_S - B_{S_I}$	4.5	$E_S - B_{S_I}$	4.5
$S_{II}$	$E_S - B_{S_{II}}$	4.3	$E_S - B_{S_{II}}$	4.3	$E_S - B_{S_{II}}$	4.3
$S_{III}$	$E_S - B_{S_{III}}$	4.3	$E_S - B_{S_{III}}$	4.3	$E_S - B_{S_{III}}$	4.3
GGA+U ( $U = 4.0\text{eV}$ )						
	$\text{UO}_{2-x}$		$\text{UO}_2$		$\text{UO}_{2+x}$	
$I_O$	$E_{PF_O}$	4.0	$E_{PF_O}/2$	2.0	-	0
$V_O$	-	0	$E_{PF_O}/2$	2.0	$E_{PF_O}$	4.0
$V_U$	$E_S$	7.2	$E_S - E_{PF_O}$	3.2	$E_S - 2E_{PF_O}$	-0.8
DV	$E_S - B_{DV}$	3.3	$E_S - \frac{1}{2}E_{PF_O} - B_{DV}$	1.3	$E_S - E_{PF_O} - B_{DV}$	-0.7
$S_{III}$	$E_S - B_{S_{III}}$	1.5	$E_S - B_{S_{III}}$	1.5	$E_S - B_{S_{III}}$	1.5

Tableau III-3.5 – Expressions et valeurs de  $E_X^{F,app}$  déterminées en GGA et GGA+U pour  $T = 0\text{K}$  dans le cadre du PDM.

que les deux mécanismes de diffusion (lacunaire et interstitiel) sont équivalents. Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Jackson et al. [1987] (voir Tableau III-3.7) qui obtiennent une énergie d'Arrhénius de migration pour la lacune de 2.92 eV et de 3.02 eV pour l'interstitiel.

Dans l'oxyde stœchiométrique, Belle [1969] a déterminé la même valeur de l'énergie d'Arrhénius pour l'auto-diffusion de l'oxygène que Matzke [1986] (2.6 eV) par la technique du couple



**Figure III-3.8** – Évolution de  $D$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie à 1073 K (Meachen [1989]).

	$E^{Arr}$ GGA 96 atomes (eV)		$E^{Arr}$ GGA+ $U$ 96 atomes (eV)	
	$V_O$	$I_O$	$V_O$	$I_O$
$UO_{2+x}$	4.8	<b>1.1</b>	5.0	<b>1.1</b>
$UO_2$	<b>3.0</b>	<b>2.9</b>	<b>3.0</b>	<b>3.1</b>
$UO_{2-x}$	<b>1.2</b>	4.7	<b>1.0</b>	5.1

**Tableau III-3.6** – Énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène dans le cadre du PDM dans les approximations GGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) pour  $T = 0$  K.

de diffusion et de l'échange isotopique. Par la méthode de l'échange isotopique, Auskern et Belle [1961] ont déterminé dans  $UO_2$  stœchiométrique et pour des températures allant de 823 à 1053 K une énergie d'Arrhénius du même ordre de grandeur, de 2.83 eV. Les résultats de ces études expérimentales sont en bon accord avec les énergies d'Arrhénius de la lacune et de l'interstitiel d'oxygène que nous avons déterminées en GGA et GGA+ $U$ . En revanche, Marin et Contamin [1969] ont obtenu par la méthode expérimentale de diffusion couplée une énergie d'Arrhénius de 0.61 eV. Cette énergie est très inférieure aux résultats des autres études théoriques et expérimentales. Nous pouvons supposer que du fait de la difficulté expérimentale à maintenir constante la stœchiométrie de  $UO_2$ , le combustible analysé par Marin et Contamin

	Jackson et al. [1987]		Matzke [1986, 1987]	
	$E_{V_O}^{Arr}$ (eV)	$E_{I_O}^{Arr}$ (eV)	$E_{V_O}^{Arr}$ (eV)	$E_{I_O}^{Arr}$ (eV)
UO <sub>2+x</sub>	5.30	0.64	-	0.8 à 1.0
UO <sub>2</sub>	2.92	3.02	2.6	-
UO <sub>2-x</sub>	0.54	5.40	0.5 à 0.7	-

**Tableau III-3.7** – Énergies d'Arrhénus de migration de l'oxygène déterminées par des calculs semi-empiriques (Jackson et al. [1987]) et issues de résultats expérimentaux analysés dans le cadre du PDM (Matzke [1986]).

[1969] n'était pas stœchiométrique mais légèrement sur-stœchiométrique. Les énergies d'Arrhénus pour la migration de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique peuvent donc varier considérablement d'une étude expérimentale à l'autre.

Les énergies d'Arrhénus calculées montrent que la diffusion combinée de deux atomes d'oxygène par les sites interstitiels est le mécanisme de diffusion prépondérant en sur-stœchiométrie ( $E_{I_O}^{Arr,GGA} = 1.1$  eV et  $E_{I_O}^{Arr,GGA+U} = 1.1$  eV), en bon accord avec les observations expérimentales de Auskern et Belle [1961]. En effet, ces auteurs constatent en sur-stœchiométrie, une forte dépendance du coefficient de diffusion de l'oxygène par rapport à la concentration en oxygène interstitiel. Plusieurs auteurs ont déterminé expérimentalement une énergie d'Arrhénus pour la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique. Par exemple, Auskern et Belle [1961], par la technique de l'échange isotopique gaz-solide ont déterminé une énergie de 1.3 eV (valable entre 590 et 875 K) et de 1.14 eV (valable entre 433 et 623 K). Contamin et al. [1972], par la technique du couple de diffusion déterminent des énergies d'Arrhénus comprises entre 0.9 et 0.95 eV pour des écarts à la stœchiométrie allant de 0.006 à 0.20 et des températures variant de 673 K à 1183 K, et Matzke [1987] a déterminé une enthalpie d'activation de diffusion de l'oxygène dans UO<sub>2+x</sub> allant de 0.8 à 1 eV. Bittel et al. [1969] pour des températures comprises entre 1158 et 2108 K détermine une énergie d'Arrhénus de 2.46 eV. Ces résultats expérimentaux donnent des énergies d'Arrhénus de l'ordre de 1 eV (entre 0.9 et 1.3 eV) ce qui est en bon accord avec notre étude en GGA et GGA+U dans UO<sub>2+x</sub>. Nous pouvons remarquer que pour des écarts à la stœchiométrie inférieurs à 0.0015, l'énergie d'Arrhénus déterminée par Contamin et al. [1972] passe d'environ 0.9 eV à 2.6 eV pour des températures allant de 923 K à 1520 K. Pour de faibles écarts à la stœchiométrie, il semble donc que l'on retrouve un comportement similaire à celui de l'oxyde stœchiométrique. Auskern et Belle [1961] ont remarqué un comportement similaire lorsque  $x$  diminue de 0.004 à 0.002 où l'énergie d'Arrhénus passe de 1.3 à 2.8 eV. A l'inverse, lorsque  $x$  croît de 0.01 à 0.03 (pour  $T = 1473$  à 1673 K), Roberts [1969] observe une diminution de l'énergie d'Arrhénus de 1.3 à 1 eV.

Les énergies d'Arrhénus calculées pour la sous-stœchiométrie montrent que la diffusion se fait préférentiellement par un mécanisme lacunaire ( $E_{V_O}^{Arr,GGA} = 1.2$  eV et  $E_{V_O}^{Arr,GGA+U} = 1.0$  eV), ce qui est en bon accord avec les études expérimentales de Matzke [1986, 1987] et théoriques de Jackson et al. [1987] (voir Tableau III-3.7). L'oxyde sous-stœchiométrique n'étant stable qu'à très haute température ( $T > 1600$  K), peu d'études expérimentales ont été menées à ce sujet. De plus, le combustible UO<sub>2</sub> atteint de telles températures uniquement au cours de certaines situations accidentelles. Kim et Olander [1981] ont été les premiers à étudier expérimentalement

la diffusion de l'oxygène dans  $\text{UO}_{2-x}$  par la méthode de diffusion couplée. Ils ont déterminé une énergie d'Arrhénus de 0.51 eV. Ce résultat est en bon accord avec les calculs semi-empiriques de Jackson et al. [1986] qui trouvent une énergie d'Arrhénus de 0.54 eV ainsi qu'avec les études de diffusion antérieures réalisées sur les oxydes isostructuraux  $\text{CeO}_{2-x}$  et  $\text{PuO}_{2-x}$  (Floyd [1973]; Steele [1971]; Bayoglu et Lorenzelli [1979]) ( $E^{Arr} = 0.17$  à 0.52 eV) où la lacune d'oxygène a été identifiée comme étant le défaut responsable de la sous-stœchiométrie et de la diffusion de l'oxygène. Bien que l'énergie d'Arrhénus issue de notre étude en GGA et en GGA+ $U$  soit un peu surestimée par rapport à ces auteurs, le mécanisme de diffusion majoritaire de l'oxygène en sous-stœchiométrie est identique.

Les résultats de notre étude de DFT montrent que les barrières de migration pour la diffusion de l'oxygène dans le combustible sous-stœchiométrique et sur-stœchiométrique sont beaucoup plus faibles que dans l'oxyde stœchiométrique. Cette remarque est cohérente avec le fait que lorsque l'on s'écarte de la composition stœchiométrique, la concentration en défauts augmente et la diffusion des atomes est facilitée, ce qui se traduit par une diminution de la barrière apparente de diffusion à franchir ( $E^{Arr}$ ). Nous pouvons remarquer que l'approximation de DFT a une influence relativement faible sur la valeur de l'énergie d'Arrhénus de migration de l'oxygène.

### III-3.5 Conclusion

Les résultats de nos calculs basés sur la méthode NEB, dans les approximations GGA et GGA+ $U$ , montrent que la diffusion des lacunes d'oxygène dans le dioxyde d'uranium est très anisotrope, la direction [100] est la plus favorable énergétiquement. Les relaxations atomiques jouent un rôle important dans l'abaissement des barrières d'énergie. Nos résultats montrent que dans le composé stœchiométrique, les lacunes et les interstitiels contribuent presque également à la diffusion. L'introduction du terme de corrélation  $U$  diminue légèrement l'énergie de migration. Les effets de corrélation électronique jouent un rôle particulièrement important sur le mécanisme de diffusion combinée des interstitiels d'oxygène et conduisent à la stabilisation de clusters de type Willis.

Les énergies d'Arrhénus de migration sont plus faibles pour les composés non-stœchiométriques que dans  $\text{UO}_2$ . Dans le composé sur-stœchiométrique, le mécanisme dominant est la diffusion combinée de deux atomes d'oxygène via les sites interstitiels alors que la diffusion lacunaire est prépondérante dans les composés sous-stœchiométriques. Nos résultats sont en accord satisfaisant avec ceux de la littérature quel que soit le domaine de stœchiométrie considéré. Nous utiliserons la même démarche pour étudier la diffusion de l'uranium présentée dans le paragraphe suivant.

## III-4 Auto-diffusion de l'uranium

### III-4.1 Introduction

Nous avons vu au premier chapitre que le combustible nucléaire s'oxyde au cours de l'irradiation. Le dioxyde d'uranium se trouve dans un état légèrement sur-stœchiométrique en condition normale de fonctionnement du réacteur, et est encore plus oxydé en conditions accidentelles. Les produits de fission s'incorporent dans les défauts de structure du dioxyde d'uranium. Plusieurs études théoriques (Grimes et Catlow [1991]; Crocombette [2002]; Busker et al. [2000]; Petit et al. [1999]; Brillant et Pasturel [2008]) ont montré que les sites d'incorporation les plus stables dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et sur-stœchiométrique, pour le césium et la plupart des autres produits de fission comme le krypton, le baryum, le xénon, le cérium, le rubidium, le zirconium, l'yttrium, et le strontium, sont les sites uranium (lacunes, bilacunes, défauts de Schottky). La diffusion intragranulaire des produits de fission qui se produit à partir de 1400 K se fait donc via ces sites de la matrice et peut de ce fait, être limitée par l'auto-diffusion des lacunes cationiques. L'étude de la diffusion des lacunes d'uranium est donc d'intérêt majeur pour comprendre les mécanismes de migration des produits de fission dans le dioxyde d'uranium. Outre la diffusion des produits de fission, la diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium est importante dans le domaine du nucléaire et plus particulièrement de la sûreté, car d'importants processus tels que le frittage, le fluage, la croissance et la densification des grains sont contrôlés par la diffusion de l'uranium.

Comme pour l'auto-diffusion de l'oxygène, les données expérimentales répertoriées dans la littérature sur l'auto-diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium diffèrent d'une étude à l'autre du fait de la difficulté à maintenir constante la stœchiométrie du combustible (Sabioni et al. [1988, 2000]; Hawkins et Alcock [1968]; Matzke [1987]; Marin et Contamin [1969]). De plus, dans la structure fluorine, où la mobilité des cations est beaucoup plus faible que celle des anions (dans  $\text{UO}_2$ , à 1673 K par exemple,  $D^O/D^U \simeq 10^5$  (Matzke [1987])), il est difficile de mesurer expérimentalement le faible coefficient de diffusion de l'uranium car les erreurs expérimentales peuvent être importantes. Plusieurs méthodes directes ou indirectes ont été utilisées dans la littérature pour déterminer expérimentalement le coefficient d'auto-diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium. Les méthodes directes utilisent des techniques radioactives, alors que les méthodes indirectes sont basées sur les cinétiques de frittage. Par ailleurs, Reimann et Lundy [1969] et Sabioni et al. [2000] ont montré que l'uranium diffuse aux joints de grains avec un coefficient de diffusion beaucoup plus élevé que pour la diffusion intragranulaire. Cette observation implique que les mesures expérimentales de diffusion varient selon que les études sont réalisées sur des monocristaux ou des polycristaux. Les études théoriques à ce sujet ont été principalement réalisées par des calculs empiriques dont les résultats sont également assez dispersés (Catlow [1977]; Jackson et al. [1986, 1987]) mais qui convergent vers une diffusion de l'uranium plus aisée via les lacunes cationiques en sur-stœchiométrie que par des interstitiels, défauts de Schottky ou bilacunes.

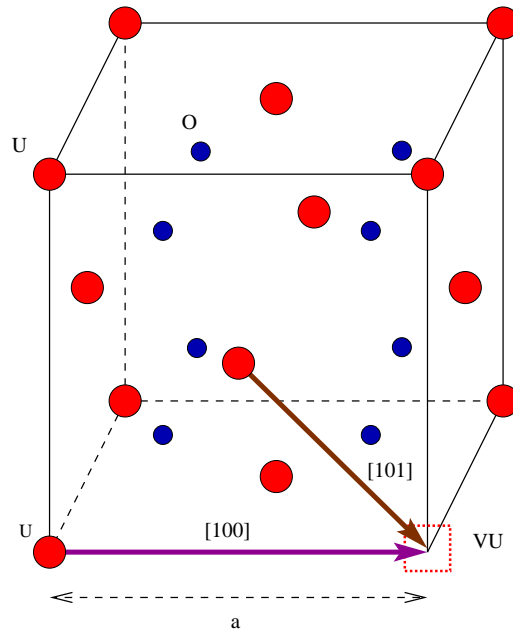
Nous avons donc étudié l'auto diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium par un mécanisme lacunaire, par des calculs ab initio dans les approximations GGA et GGA+ $U$ . Nous avons déterminé les énergies de migration de l'uranium via les lacunes cationiques en utilisant la méthode NEB. Les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium qui dépendent

de la stœchiométrie du combustible ont ensuite été déterminées. Les résultats obtenus seront comparés dans le chapitre suivant à des calculs de diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium.

### III-4.2 Méthode

Les calculs en GGA et GGA+ $U$  ont été réalisés sur une maille de 95 atomes sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 480 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué sur une grille de  $4 \times 4 \times 4$  points  $\mathbf{k}$ . Les paramètres de maille utilisés sont les paramètres de maille à l'équilibre calculés pour  $\text{UO}_2$  en GGA et GGA+ $U$ , respectivement 5.38 et 5.52 Å. Les atomes ont été relaxés à volume constant sans modification de la forme de la cellule. Nous avons vu au cours de l'étude de la diffusion de l'oxygène qu'une seule configuration intermédiaire entre les positions initiale et finale, permet d'obtenir des résultats aussi précis qu'avec 3 configurations intermédiaires. Comme les temps de calcul sont longs pour faire diffuser un atome dans une cellule de 96 atomes, une seule configuration intermédiaire (le point de col supposé) a été utilisée pour calculer la barrière de diffusion de la lacune d'uranium.

Dans la structure c.f.c. du dioxyde d'uranium, l'auto-diffusion de l'uranium via les lacunes cationiques peut se faire soit dans la direction  $[100]$  soit dans la direction  $[101]$  (voir Figure III-4.1). Nous avons donc étudié ces deux directions de diffusion afin de déterminer le chemin de migration le plus favorable pour l'uranium et l'énergie de migration associée.



**Figure III-4.1** – Représentation schématique des mécanismes de diffusion lacunaires de l'uranium dans  $\text{UO}_2$ .

### III-4.3 Énergie de migration de l'uranium via un mécanisme lacunaire

Dans la direction [100] les résultats en GGA et GGA+ $U$  après relaxations atomiques, montrent qu'au point de col qui se trouve au milieu de la droite joignant les configurations initiale et finale, les relaxations atomiques sont telles que les atomes d'uranium les plus proches qui se trouvent à une distance de  $a/2$  de l'atome d'uranium migrant s'écartent de 0.22 Å (GGA) et de 0.31 Å (GGA+ $U$ ). Les atomes d'oxygène les plus proches qui se trouvent à une distance de  $a\sqrt{3}/4$ , se déplacent de leur position initiale de 0.12 Å (GGA) et de 0.14 Å (GGA+ $U$ ).

Dans la direction [101] les relaxations au col sont très importantes. Les atomes d'oxygène les plus proches qui se trouvent à une distance de  $a/4$  de l'atome d'uranium migrant, se déplacent de 0.55 Å (GGA), et de 0.53 Å (GGA+ $U$ ). Dans la direction [101], les énergies de relaxation associées aux déplacements d'atomes sont élevées, elles sont beaucoup plus fortes que dans la direction [100].

Les énergies de migration calculées sont regroupées dans le Tableau III-4.1 et montrent que la diffusion des lacunes d'uranium se fait préférentiellement dans la direction [101] (voir Figure III-4.2). Cette direction de migration est plus favorable car au point col, l'atome d'uranium migrant a des premiers voisins uranium plus éloignés lorsqu'il migre dans la direction [101] que dans la direction [100]. Les atomes d'oxygène premiers voisins sont cependant plus proches dans la direction [101] que dans la direction [100]. L'interaction entre deux atomes d'uranium étant plus répulsive que celle entre un atome d'oxygène et un atome d'uranium, la diffusion dans la direction [101] est privilégiée. La distance moins importante au point de col entre l'atome migrant et les atomes d'uranium premiers voisins dans la direction [101] que dans la direction [100] (voir Figure III-4.2) peut expliquer la différence d'énergie plus prononcée entre les calculs en GGA et en GGA+ $U$  dans la direction [100] que dans la direction [101]. En effet, le terme de Hubbard  $U$  agit sur les électrons  $5f$  des atomes d'uranium.

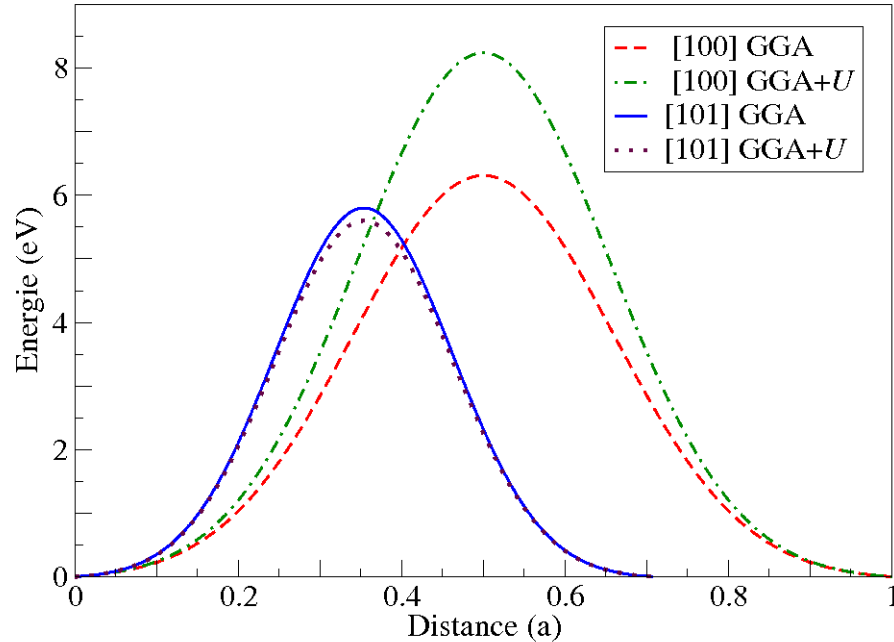
Les énergies de migration déterminées en GGA et GGA+ $U$  sont beaucoup plus élevées que celles obtenues pour la migration de l'oxygène. Ce résultat est en bon accord avec le fait que les cations de la structure fluorine sont beaucoup moins mobiles que les anions, ainsi qu'avec les études expérimentales de Barsis et Taylor [1968a,b]; Matzke [1987], et théoriques de Catlow [1977]; Catlow et Norgett [1973]; Jackson et al. [1986]; Meis et Chartier [2005].

	$E^{mig}$ GGA (eV)	$E^{mig}$ GGA+U (eV)
[100]	6.31	8.24
[101]	5.80	5.60

**Tableau III-4.1** – Énergies de migration de l'uranium via un mécanisme lacunaire dans les directions [100] et [101] calculées en GGA et GGA+ $U$ .

Les énergies de migration calculées par Catlow [1977] par une méthode empirique (5.58 eV pour la lacune d'uranium, 6.4 eV pour le défaut de Schottky, et 6.31 eV pour l'interstitiel d'uranium) et Jackson et al. [1986] (6.0 eV pour la lacune d'uranium) sont du même ordre de grandeur que les nôtres. Meis et Chartier [2005] ont déterminé une énergie de migration pour la lacune d'uranium de 4.9 eV par des calculs semi-empiriques. Cette énergie est un peu plus faible mais

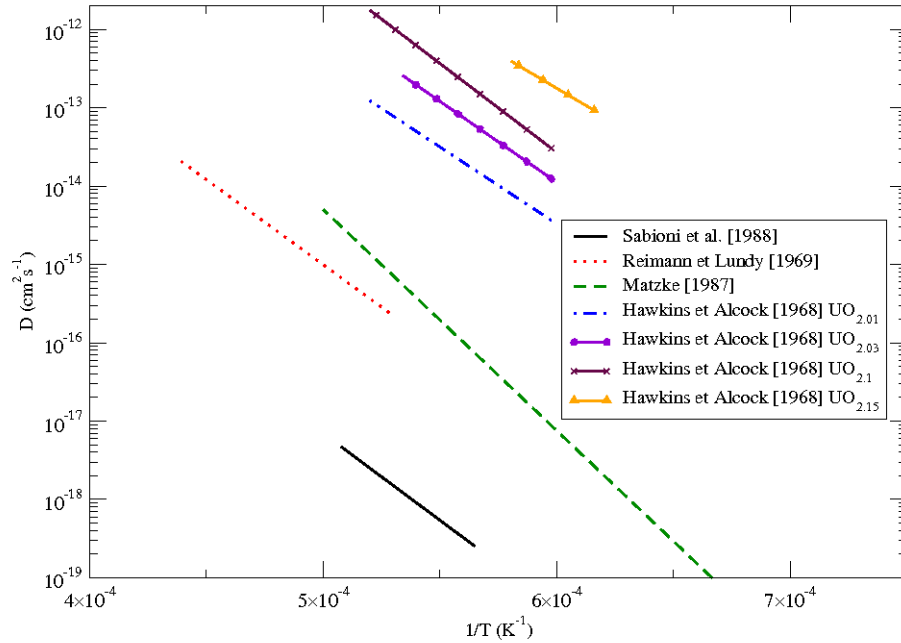




**Figure III-4.2** – Énergies de migration des lacunes d'uranium dans les directions [100] et [101] en fonction de la position de l'atome d'uranium (en unité  $a$ ) calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$ .

du même ordre de grandeur que notre résultat. Matzke [1987] a déterminé à partir de valeurs expérimentales et du modèle PDM, une énergie de migration de la lacune d'uranium dans le dioxyde d'uranium d'environ 2.4 eV. Cette énergie est un peu faible par rapport à notre étude et aux études antérieures. En revanche, dans l'oxyde isomorphe  $\text{ThO}_2$ , Matzke [1986] a mesuré une énergie de migration du thorium de 6.5 eV, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats de notre étude et des calculs empiriques de Catlow [1977] dans  $\text{UO}_2$ .

Les énergies de migration calculées sont indépendantes de la stœchiométrie du combustible. Or le coefficient de diffusion et les énergies de migration déterminés expérimentalement dépendent de la stœchiométrie du combustible (voir Figure III-4.3). La concentration des défauts dans le combustible en fonction de la stœchiométrie peut être prise en compte en calculant l'énergie d'Arrhénius pour la diffusion de l'uranium, qui est égale à la somme de l'énergie de migration et de l'énergie apparente de formation du défaut (voir équation (III-3.2)).



**Figure III-4.3** – Évolution du coefficient de diffusion de l'uranium en fonction de la température issu de données expérimentales.

### III-4.4 Les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium

Les énergies apparentes de formation d'une lacune d'uranium dans  $\text{UO}_{2-x}$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_{2+x}$  du Tableau III-3.5 calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  nous permettent de déterminer les énergies d'Arrhénius de migration d'une lacune d'uranium (voir Tableau III-4.2). L'énergie d'Arrhénius de migration d'une lacune d'uranium est la plus faible en sur-stœchiométrie, ce qui est cohérent avec le fait que la concentration en lacunes d'uranium est plus élevée dans  $\text{UO}_{2+x}$  que dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_{2-x}$ .

Stœchiométrie	$E_{V_U}^{Arr}$ GGA (eV)	$E_{V_U}^{Arr}$ GGA+ $U$ (eV)
$\text{UO}_{2+x}$	3.8	4.8
$\text{UO}_2$	7.4	8.8
$\text{UO}_{2-x}$	11.0	12.8

**Tableau III-4.2** – Énergies d'Arrhénius de migration d'une lacune d'uranium dans le cadre du PDM déterminées en GGA et GGA+ $U$  sur des cellules de 95 atomes.

La confrontation de nos résultats avec ceux des études expérimentales de la littérature est délicate car les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium dans le dioxyde d'uranium diffèrent beaucoup d'un auteur à l'autre. Ces divergences peuvent être associées aux limites

expérimentales de la méthode utilisée, à un effet de la diffusion aux joints de grains, ou encore à une variation de stœchiométrie de l'échantillon au cours de l'expérience. Toutefois, les énergies d'Arrhénius calculées en GGA et GGA+ $U$  dans  $\text{UO}_{2+x}$  rentrent dans les fourchettes expérimentales publiées par Matzke [1987]; Auskern et Belle [1961]; Lindner et Schmitz [1961]; Reimann et Lundy [1969]; Yajima et al. [1966]; Schmitz et Lindner [1965] qui ont déterminé des énergies allant de 2.6 à 5.6 eV dans le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique. Une étude plus récente de Sabioni et al. [1988] sur la diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique ou proche de la stœchiométrie par SIMS prévoit une énergie d'Arrhénius de migration de l'uranium de 4.4 eV. Marin et Contamin [1969] ont déterminé une énergie d'Arrhénius de migration de 3.7 eV dans  $\text{UO}_{2+x}$  par la méthode de spectrométrie alpha pour des températures allant de 1548 à 1923 K et des écarts à la stœchiométrie allant de 0.03 à 0.20. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Hawkins et Alcock [1968] qui ont déterminé expérimentalement une énergie d'Arrhénius allant de 3.5 à 4.6 eV pour des températures comprises entre 1673 et 1923 K et des valeurs de  $x$  variant de 0.01 à 0.15. L'étude de Hawkins et Alcock [1968] montre une augmentation de la valeur de l'énergie d'Arrhénius de  $\text{UO}_{2.01}$  à  $\text{UO}_{2.1}$ . Au delà de  $x = 0.1$  la valeur de l'énergie d'Arrhénius diminue. L'énergie d'Arrhénius de migration de l'uranium dans le dioxyde d'uranium dépend donc fortement de l'écart à la stœchiométrie.

Les énergies d'Arrhénius de migration de l'uranium calculées par Catlow [1975, 1977] et Jackson et al. [1986, 1987] par méthode empirique dans le cadre du PDM (voir Tableau III-4.3), montrent que la diffusion de l'uranium est due à un mécanisme lacunaire en sur-stœchiométrie. Les énergies d'Arrhénius de migration déterminées par ces auteurs, bien que surestimées par rapport à notre étude et aux études expérimentales, présentent la même tendance de variation en fonction de la stœchiométrie que nos calculs en GGA et GGA+ $U$ .

	Potentiels empiriques							Expérience
	Catlow [1977, 1975]			Jackson et al. [1986, 1987]				Matzke [1987]
	$E_{V_U}^{Arr}$	$E_{I_U}^{Arr}$	$E_S^{Arr}$	$E_{V_U}^{Arr}$	$E_{I_U}^{Arr}$	$E_S^{Arr}$	$E_{DV}^{Arr}$	$E_U^{Arr}$
$\text{UO}_{2+x}$	<b>5.84</b>	-	13.97	<b>7.81</b>	16.26	13.30	8.75	2.6
$\text{UO}_2$	<b>10.88</b>	19.55	13.97	12.57	21.51	13.30	<b>11.13</b>	5.6
$\text{UO}_{2-x}$	15.92	14.51	<b>13.97</b>	17.33	16.75	<b>13.30</b>	13.51	7.8 ( $x < 0.02$ ) ( $V_U$ ) 5 ( $x > 0.02$ ) ( $I_U$ )

**Tableau III-4.3** – Énergies d'Arrhénius (eV) pour la diffusion de l'uranium déterminées par des calculs empiriques (Catlow [1977, 1975] et Jackson et al. [1986, 1987]), et par des mesures expérimentales (Matzke [1987]).

### III-4.5 Conclusion

La diffusion lacunaire qui est le mécanisme de diffusion le plus probable pour les atomes d'uranium en sur-stœchiométrie, est énergétiquement la plus favorable dans la direction [101]. L'énergie d'Arrhénius est alors de 4.8 eV en GGA+ $U$ , en accord satisfaisant avec les données expérimentales. Nous avons vu que les effets de relaxation jouent un rôle important pour la diffusion des lacunes d'uranium dans  $\text{UO}_2$ .

## III-5 Conclusion du Chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons montré que seuls les calculs dans l'approximation  $GGA+U$  permettent de reproduire les propriétés d'isolant antiferromagnétique du dioxyde d'uranium. L'approximation  $GGA$  permet d'obtenir des résultats en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que ceux de la  $LDA$  pour le paramètre de maille à l'équilibre, l'énergie de cohésion et le module de rigidité. Cet accord est encore amélioré par l'introduction du terme de corrélation de Hubbard.

Nos calculs d'énergies de formation des défauts ponctuels sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de la littérature. Les effets de corrélation des électrons  $f$  affectent plus fortement les énergies de défauts de l'uranium que celles de l'oxygène. Seules les énergies de formation de l'interstitiel d'oxygène sont trouvées négatives, en bon accord avec le fait que le dioxyde d'uranium s'oxyde spontanément au contact de l'air. Le modèle PDM utilisé pour étudier l'évolution des concentrations de défauts en fonction de la stœchiométrie et de la température permet de reproduire le fait que les défauts d'oxygène sont majoritaires quelle que soit la stœchiométrie du combustible, dans la limite de validité du modèle. Un résultat important est que les énergies de formation des paires de Frenkel, des défauts de Schottky et des bilacunes sont très sensibles à l'interaction entre défauts et sont mal décrites dans le cadre d'un modèle de défauts indépendants.

Nous avons pu montrer que la diffusion des lacunes d'oxygène est fortement anisotrope, la direction  $[100]$  est la plus favorable énergétiquement. La diffusion des interstitiels d'oxygène est favorisée par un mécanisme de diffusion combiné avec un atome en position tétraédrique par rapport à un mécanisme de diffusion direct. La barrière de migration est fortement influencée par l'approximation de calcul. Dans l'approximation  $GGA+U$ , nos calculs suggèrent la présence de clusters de type Willis. Le mécanisme de diffusion dépend du domaine de stœchiométrie : lacunes et interstitiels contribuent presque également à la diffusion de l'oxygène dans  $UO_2$ , alors que le mécanisme lacunaire est prépondérant en sous-stœchiométrie et le mécanisme de diffusion combiné d'atomes d'oxygène via les interstitiels domine en sur-stœchiométrie. La diffusion des lacunes d'uranium se fait préférentiellement dans la direction  $[101]$ , l'énergie d'Arrhénius la plus faible est obtenue en sur-stœchiométrie, la valeur calculée est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Dans tous les cas, les relaxations atomiques jouent un rôle important dans l'abaissement des barrières d'énergie de migration. Nous retrouvons par le calcul le fait que dans la structure de type fluorine (c.f.c.), les anions sont beaucoup plus mobiles que les cations.

Les résultats obtenus dans ce travail pour les aspects énergétiques et la diffusion, grâce aux calculs *ab initio* et à la méthode NEB, sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de la littérature. Nous pouvons donc aborder à l'aide de ces mêmes méthodes, l'étude du comportement du produit de fission césium dans le combustible, qui est présentée dans le Chapitre IV.

## Chapitre IV

# Chapitre IV

## Produits de fission-Interdépendance Cs/Mo

### Sommaire

---

<b>IV-1 Insertion et solubilité du césium et du molybdène dans le dioxyde d'uranium . . . . .</b>	<b>119</b>
IV-1.1 Insertion du césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	119
IV-1.2 Insertion du molybdène dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	128
<b>IV-2 Étude de la formation de phases solides de césium dans <math>\text{UO}_2</math> . . .</b>	<b>130</b>
IV-2.1 Oxydes simples de césium et de molybdène dans le dioxyde d'uranium	131
IV-2.2 Phases ternaires solides de césium . . . . .	136
<b>IV-3 Diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium . . . . .</b>	<b>143</b>
IV-3.1 Introduction . . . . .	143
IV-3.2 Énergies de migration du césium dans le dioxyde d'uranium . . . . .	143
<b>IV-4 Conclusion du Chapitre . . . . .</b>	<b>147</b>

---

Nous rappelons d'abord brièvement le contexte de l'étude présenté dans la partie introductive du manuscrit.

La compréhension des mécanismes qui contrôlent le relâchement du césium est de haute importance pour la sûreté des réacteurs. Ces mécanismes dépendent entre autre de la solubilité du produit de fission dans le combustible, de sa diffusivité, de sa réactivité chimique, mais également du potentiel d'oxygène du combustible et de la température.

Deux voies ont été envisagées concernant le comportement de cet élément dans le combustible :

- la formation de précipités solides d'oxydes simples de césium ou d'oxydes ternaires par réaction avec d'autres produits de fission (principalement Mo et Zr) et le combustible, car le césium est peu soluble dans la matrice  $\text{UO}_2$  (Kleykamp [1993]). La destruction ou la vaporisation de ces phases peut alors conduire à un relâchement de césium hors du combustible.
- la diffusion atomique intragranulaire du césium jusqu'aux joints de grains, puis son relâchement sous forme atomique via le réseau formé, aux joints de grains, par l'interconnexion des bulles de gaz jusqu'à la surface.

Nous nous sommes donc intéressés d'abord aux énergies d'incorporation du césium et du molybdène dans différents sites du dioxyde d'uranium par des calculs GGA et GGA+ $U$ , puis à leur stabilité dans ces sites de piégeage en fonction de la stœchiométrie et de la température. Les données sur la solubilité des produits de fission dans le dioxyde d'uranium sont des paramètres importants car elles traduisent la possibilité de former des phases séparées avec l'augmentation du taux de combustion. Nous avons ensuite étudié, toujours par méthode ab initio, la stabilité relative de certaines phases solides de césium susceptibles de se former dans le combustible. La stabilité des phases oxydes simples de césium et de molybdène  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CsO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  vis à vis de leur décomposition sous forme d'atomes en solution dans le combustible a notamment été étudiée. La stabilité des phases ternaires  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ , vis à vis de leur décomposition sous forme d'atomes solubilisés dans la matrice  $\text{UO}_2$ , a ensuite été considérée, puis la stabilité relative de ces phases solides de césium. Enfin, l'aspect diffusif du césium dans le combustible a été traité par des calculs dans l'approximation GGA+ $U$ .

## IV-1 Insertion et solubilité du césium et du molybdène dans le dioxyde d'uranium

### IV-1.1 Insertion du césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$

#### 1.1.1 Énergies d'incorporation du césium dans $\text{UO}_2$

Nous avons étudié l'incorporation d'un atome de césium dans les approximations GGA et GGA+ $U$  dans les défauts considérés au chapitre précédent qui incluent : les lacunes d'uranium et d'oxygène, les sites interstitiels octaédriques (notés  $i$ ), les sites uranium des bilacunes O-U (en proche voisins, notées  $DV$ ). Nous avons considéré également les sites uranium des défauts de Schottky pour les trois configurations Schottky I, Schottky II et Schottky III (notées  $S_I$ ,  $S_{II}$ ,

$S_{III}$ ) dans l'approximation GGA et pour la configuration la plus stable Schottky III déterminée au chapitre précédent dans l'approximation GGA+ $U$ . Les énergies d'incorporation du césium dans la matrice  $\text{UO}_2$  ont été déterminées à partir d'une maille cubique  $2a \times 2a \times 2a$ , contenant 32 formules  $\text{UO}_2$ , soit 96 atomes, afin de minimiser les interactions entre atomes de césium dues à la périodicité du réseau. Cela représente un pourcentage de césium d'environ 3% de l'ensemble des atomes d'uranium de la cellule. Le rapport Cs/U introduit dans nos calculs, est un peu surestimé par rapport à un cas réacteur. De même que pour les calculs sur  $\text{UO}_2$ , l'énergie totale a été calculée avec la méthode PAW (Kresse et Joubert [1999]) implémentée dans VASP (Kresse et Furthmüller [1996]; Kresse et Furthmüller [1996]) sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 480 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé avec une grille de  $4 \times 4 \times 4$  points  $\mathbf{k}$ . L'énergie est obtenue avec une précision de  $10^{-3}$  eV. La convergence a été obtenue à volume constant avec relaxation des ions et sans modification de la forme de la cellule. Dans le cadre des calculs introduisant le spin, l'état standard antiferromagnétique 1- $\mathbf{k}$  de  $\text{UO}_2$  a été choisi. Pour les calculs dans l'approximation GGA+ $U$ , le paramètre  $U$  a été fixé à 4 eV. Le paramètre de maille est celui calculé à l'équilibre pour  $\text{UO}_2$  dans chacune des approximations de DFT, soit  $a = 5.38 \text{ \AA}$ ,  $a = 5.52 \text{ \AA}$ , respectivement pour les approximations GGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0 \text{ eV}$ ).

De manière générale, les énergies d'incorporation sont déterminées à partir des énergies des supercellules avec et sans césium (voir expression (IV-1.1)).

$$E_{\mathcal{PF} \in X}^{inc} = E_{\mathcal{PF} \in X} - E_X - E_{\mathcal{PF}}^{ref} \quad (\text{IV-1.1})$$

où  $E_{\mathcal{PF} \in X}^{inc}$  est l'énergie d'incorporation du produit de fission ( $\mathcal{PF}$ ) dans le site de piégeage  $X$ ,  $E_{\mathcal{PF} \in X}$  est l'énergie interne du système comportant un produit de fission dans le site de piégeage  $X$ ,  $E_X$  est l'énergie interne du système avec le défaut de type  $X$  et  $E_{\mathcal{PF}}^{ref}$  est l'énergie de référence de l'atome de produit de fission. Comme pour les références de l'uranium et de l'oxygène, il convient de préciser la référence choisie pour le césium. La référence la plus communément utilisée est l'atome isolé (Crocombette [2002]; Grimes et Catlow [1991]) car elle est plus représentative du cas réacteur. En effet, au cours de la réaction nucléaire, les produits de fission créés se trouvent sous forme d'atomes isolés. C'est pourquoi nous avons déterminé les énergies d'incorporation du césium dans  $\text{UO}_2$  en prenant le césium isolé comme référence. L'énergie interne du césium atomique a été déterminée en plaçant un atome de césium dans une cellule vide. Les énergies d'incorporation du césium calculées avec cette référence sont regroupées dans le Tableau IV-1.1 et comparées aux calculs LDA réalisés sans relaxation sur des mailles de 24 atomes par Crocombette [2002] et aux calculs empiriques de Grimes et Catlow [1991].

Les deux approximations GGA et GGA+ $U$  mènent à la conclusion que les défauts uranium (lacunes et sites uranium des défauts de Schottky et des bilacunes) sont les sites d'incorporation les plus favorables pour le césium, en accord qualitatif avec l'étude antérieure de Grimes et Catlow [1991]. Cependant, l'ordre de stabilité relative du césium dans les défauts uranium varie d'une approximation à l'autre. Dans l'approximation GGA, les deux sites d'incorporation les plus favorables pour le césium sont les sites uranium des défauts de Schottky et des bilacunes alors que dans l'approximation GGA+ $U$ , par ordre de stabilité décroissante, la lacune d'uranium et le site uranium de la bilacune sont les sites d'incorporation les plus favorables, en accord avec l'ordre obtenu par Grimes et Catlow [1991]. Les énergies d'incorporation



Défauts	$E_{Cs \in X}^{inc} (eV)$				
	Présente étude GGA (non relaxé) (96 atomes)	Présente étude GGA (relaxé) (96 atomes)	Présente étude GGA+ $U$ (relaxé) (96 atomes)	Crocombette [2002] LDA (non relaxé) (24 atomes)	Grimes et Catlow [1991] potentiels empiriques
$V_O$	17.50	8.24	6.41	17.9	9.10
$V_U$	5.59	0.90	-1.20	3.6	-6.08
$i$	15.00	10.24	7.53	15.0	9.93
$DV$	4.99	0.38	-1.12	-	-5.62
$S_I$	4.18	-0.22	-	-	-5.47
$S_{II}$	4.54	0.52	-	-	-5.47
$S_{III}$	4.51	0.32	-0.61	-	-5.47

**Tableau IV-1.1** – Énergies d’incorporation du césium dans  $UO_2$ . La référence atomique est le césium isolé.

obtenues résultent d’une compétition entre l’effet de taille dû à l’incorporation du césium et la formation de liaisons entre le césium et ses voisins oxygène. A partir de nos résultats, nous pouvons conclure que l’approximation GGA+ $U$  par rapport à l’approximation GGA favorise l’interaction chimique et la formation de liaisons puisque la lacune d’uranium, qui possède le nombre le plus élevé de voisins oxygène, est le site le plus favorable.

Nous pouvons remarquer que dans l’approximation GGA+ $U$  les énergies d’incorporation du césium dans une lacune d’uranium et dans le site uranium d’une bilacune et d’un défaut de Schottky sont négatives. Cela signifie que le césium s’incorpore spontanément dans ces sites de piégeage. Dans l’approximation GGA seule l’énergie d’incorporation du césium dans les sites uranium d’un défaut de Schottky est négative. Notons que d’un point de vue quantitatif, comme pour l’étude des défauts de structure dans le dioxyde d’uranium, la valeur absolue des énergies d’incorporation du césium de Grimes et Catlow [1991] sont toujours très surestimées par rapport à nos calculs de DFT, et les énergies calculées par Crocombette [2002] sont surestimées par rapport à notre étude et celle de Grimes et Catlow [1991]. Cette différence est due au fait que Crocombette [2002] n’a pas pris en compte les effets de la relaxation pour calculer les énergies d’incorporation du césium. En effet, nos calculs ont montré que les effets de relaxation sont très importants. Ils peuvent varier entre  $\simeq 4$  eV et  $\simeq 9$  eV en GGA. Les effets de relaxation étant les plus importants pour l’incorporation du césium dans un site oxygène de la matrice. De plus, l’étude de Crocombette [2002] est réalisée dans l’approximation LDA sur une plus petite cellule (24 atomes) ce qui introduit une incertitude supplémentaire car les atomes de césium peuvent interagir les uns avec les autres à cause de la périodicité du réseau.

Nous pouvons remarquer que les énergies d’incorporation du césium calculées à partir d’une autre référence, le césium métallique cubique centré (c.c.) (voir Tableau IV-1.2), sont simplement décalées d’une valeur constante, égale à l’énergie de cohésion du césium, par rapport au cas où le césium isolé est pris comme référence. Cependant, les énergies d’incorporation sont toujours supérieures à zéro dans l’approximation GGA avec le césium métallique pris comme référence, alors que pour le césium isolé, l’énergie d’incorporation dans le site uranium d’un défaut de Schottky de géométrie triangulaire ( $S_I$ ) peut être négative. Pour les raisons évoquées plus haut, le césium sera étudié dans la suite par rapport au césium isolé.

Défauts	$E_{Cs \in X}^{inc}$ (eV)	
	Présente étude DFT-GGA (96 atomes)	Présente étude DFT-GGA+U (96 atomes)
$V_O$	8.97	7.14
$V_U$	1.63	-0.47
$i$	10.97	8.26
$DV$	1.11	-0.39
$S_I$	0.51	-
$S_{II}$	1.25	-
$S_{III}$	1.05	0.12

**Tableau IV-1.2** – Énergies d'incorporation du césium dans  $UO_2$ . La référence atomique est le césium métallique (c.c.).

Les énergies d'incorporation du césium nous donnent des indications sur les sites de piégeage les plus favorables pour le césium dans  $UO_2$  dans le cas où tous les défauts considérés se trouvent à la même concentration dans le combustible, ce qui n'est jamais vérifié. La concentration en défauts dépend de la stœchiométrie du combustible et de la température. Nous allons ainsi déterminer l'énergie de solubilisation du césium dans un site de piégeage, qui tient compte de l'équilibre thermodynamique des défauts en fonction de la stœchiométrie du combustible et de la température. Cette énergie est importante car nous savons qu'à haute température et sous irradiation le dioxyde d'uranium n'est pas stœchiométrique et va plutôt être sur ou sous-stœchiométrique ( $UO_{2+x}$  ou  $UO_{2-x}$ ) selon les conditions.

### 1.1.2 Énergies de solubilisation du césium dans $UO_{2\pm x}$

#### Énergies de solubilisation à 0 K

Pour tenir compte de l'équilibre thermodynamique des défauts dans le combustible en fonction de la stœchiométrie lors de l'incorporation d'un produit de fission dans le dioxyde d'uranium, nous déterminons les énergies de solubilisation d'un produit de fission dans un site de piégeage de type  $X$  ( $E_{\mathcal{PF} \in X}^{sol}$ ) selon l'équation (IV-1.2), en nous plaçant dans le cadre du modèle des défauts ponctuels.

$$E_{\mathcal{PF} \in X}^{sol} = E_{\mathcal{PF} \in X}^{inc} + E_X^{F app} \quad (IV-1.2)$$

où  $E_{\mathcal{PF} \in X}^{inc}$  est l'énergie d'incorporation du produit de fission dans le site de piégeage  $X$ . Cette énergie dépend de la référence atomique choisie pour le produit de fission mais est indépendante de la stœchiométrie.  $E_X^{F app}$  est l'énergie apparente de formation du défaut de type  $X$  en fonction de la stœchiométrie du combustible et de la température. Cette énergie dépend donc de l'évolution de la concentration des défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température comme  $E_X^{F app} = -kT \ln([X])$ , où  $[X]$  dépend de  $1/T$ , de  $x$  et des énergies

de formation de défauts (voir Chapitre II). Les énergies apparentes de formation des défauts calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  sont regroupées dans le Tableau III-3.5 pour  $T = 0$  K.

A partir des énergies apparentes de formation des défauts et des énergies d'incorporation du césium dans  $\text{UO}_2$ , nous pouvons déterminer les énergies de solubilisation du césium atomique dans le dioxyde d'uranium pour les trois domaines de stœchiométrie  $\text{UO}_{2-x}$ ,  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_{2+x}$  (voir Tableau IV-1.3). Les résultats montrent que le césium est toujours plus stable dans les sites uranium que dans les sites oxygène ou interstitiels quelle que soit la stœchiométrie du combustible, en accord avec la tendance obtenue avec les calculs empiriques de Grimes et Catlow [1991] et de LDA de Crocombette [2002] (voir Tableau IV-1.4).

En sous-stœchiométrie, le césium s'incorpore préférentiellement dans les sites uranium des défauts de Schottky. Les énergies de solubilisation sont positives en GGA et GGA+ $U$ , et le césium est insoluble dans la matrice  $\text{UO}_{2-x}$ . Ce résultat est en accord avec l'étude de Grimes et Catlow [1991], d'un point de vue qualitatif.

Dans l'oxyde stœchiométrique, le césium est insoluble, bien que les énergies de solubilisation dans les sites uranium des bilacunes et des défauts de Schottky soient faiblement positives en GGA+ $U$ . Les sites d'incorporation les plus favorables diffèrent d'une approximation à l'autre. En GGA, les sites d'incorporation les plus favorables sont par ordre de stabilité décroissante, la lacune d'uranium et la bilacune comme dans l'étude de Grimes et Catlow [1991], alors qu'en GGA+ $U$  les sites d'incorporation les plus favorables sont la bilacune et le défaut de Schottky.

En sur-stœchiométrie, la lacune d'uranium et la bilacune sont les sites d'incorporation les plus favorables dans les deux approximations GGA et GGA+ $U$ , le site le plus stable étant la lacune d'uranium. Le césium est même légèrement soluble dans la lacune d'uranium en GGA et dans la lacune d'uranium et la bilacune en GGA+ $U$ . Grimes et Catlow [1991] trouvent également dans leur étude que le césium est soluble uniquement en sur-stœchiométrie à la fois dans une lacune d'uranium et dans le site uranium d'une bilacune. Les calculs empiriques de Busker et al. [2000] mènent à des résultats similaires puisque le césium est insoluble dans  $\text{UO}_{2-x}$  et  $\text{UO}_2$ , mais est légèrement soluble dans  $\text{UO}_{2+x}$  avec une énergie de solubilisation de  $-0.61$  eV dans les lacunes d'uranium. Cependant, l'étude de Crocombette [2002] conduit à des énergies de solubilisation positives quelle que soit la stœchiométrie.

Notons que les énergies d'incorporation et de solubilisation du césium calculées sont systématiquement plus faibles dans l'approximation GGA+ $U$  qu'en GGA.

La faible solubilité du césium déterminée par les calculs dans  $\text{UO}_{2\pm x}$  est en bon accord avec les mesures expérimentales de Kleykamp [1993] qui trouve qu'à 2173 K, 0.07 % en masse de césium se dissout dans le dioxyde d'uranium. Les résultats de mesures par EPMA faites au centre de pastilles de combustible  $\text{UO}_2$  irradiées par Walker et al. [1996] montrent également que moins de 0.06 % en masse de césium est soluble dans  $\text{UO}_2$  à des températures comprises entre 1973 et 2223 K.

Ces résultats sont assez cohérents si l'on compare les tailles des ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{U}^{4+}$ . En effet, le rayon de  $\text{U}^{4+}$  (nombre de coordination de 8) dans la structure de type  $\text{CaF}_2$  est de 100 pm, alors que le rayon de  $\text{Cs}^+$  varie de 167 (nombre de coordination de 6) à 188 pm (nombre de coordination de 12) (Shannon [1976]), et d'après la règle du facteur de taille de Hume-Rothery, la solubilité est limitée si la taille de l'ion incorporé diffère de celle de l'ion hôte de plus de 15 %. A titre de comparaison nous avons reporté dans le Tableau IV-1.5 les résultats des calculs

empiriques de Grimes et Catlow [1991] sur la solubilité du cérium qui est fortement soluble dans le dioxyde d'uranium (Kleykamp [1993]). Ce tableau montre bien que les énergies de solubilisation d'un produit de fission presque totalement soluble dans le dioxyde d'uranium sont beaucoup plus faibles que celles calculées pour le césium.

Défauts	$E_{Cs \in X}^{sol}$ (eV)					
	Présente étude (GGA)			Présente étude (GGA+U)		
	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
$V_O$	8.2	10.0	11.8	6.4	8.4	10.4
$V_U$	6.1	<b>2.5</b>	<b>-1.1</b>	6.1	2.0	<b>-2.0</b>
$i$	10.2	10.2	10.2	7.5	7.5	7.5
$DV$	5.1	3.3	1.5	2.2	<b>0.2</b>	<b>-1.8</b>
$S_I$	<b>4.3</b>	4.3	4.3	-	-	-
$S_{II}$	4.8	4.8	4.8	-	-	-
$S_{III}$	4.6	4.6	4.6	<b>0.9</b>	<b>0.9</b>	0.9

**Tableau IV-1.3** – Énergies solubilisation de Cs dans UO<sub>2±x</sub> déterminées dans les approximations GGA et GGA+U pour  $T = 0$  K. La référence atomique du césium est l'atome isolé.

Défauts	$E_{Cs \in X}^{sol}$ (eV)					
	Crocombette [2002]			Grimes et Catlow [1991]		
	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
$V_O$	17.9	19.8	21.8	9.10	12.51	15.92
$V_U$	11.1	7.2	3.3	7.26	0.43	-6.39
$i$	15.0	15.0	15.0	9.93	9.93	9.93
$DV$	-	-	-	4.47	1.06	-2.35
$S$	-	-	-	2.94	2.94	2.94

**Tableau IV-1.4** – Énergies de solubilisation du Cs dans UO<sub>2</sub> déterminées par des calculs de LDA Crocombette [2002] et des calculs empiriques Grimes et Catlow [1991]. La référence atomique du césium est l'atome isolé.

Défauts	$E_{Ce \in X}^{sol}$ (eV) (Grimes et Catlow [1991])		
	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
$V_O$	-59.02	-55.61	-52.20
$V_U$	-73.16	-79.98	-86.80
$i$	-63.25	-63.25	-63.25
$DV$	-73.34	-76.75	-80.17
$S$	-71.40	-71.40	-71.40

**Tableau IV-1.5** – Énergies de solubilisation du Ce dans UO<sub>2</sub> déterminées par des calculs empiriques (Grimes et Catlow [1991]).

Les énergies de solubilisation du césium présentées ici ont été déterminées pour une température de 0 K et un domaine de stœchiométrie donné. Mais nous pouvons également étudier l'évolution des énergies de solubilisation du césium en fonction de la valeur de  $x$  à une température donnée à partir du modèle PDM.

### Évolution des énergies de solubilisation du césium en fonction de $x$ et de $T$

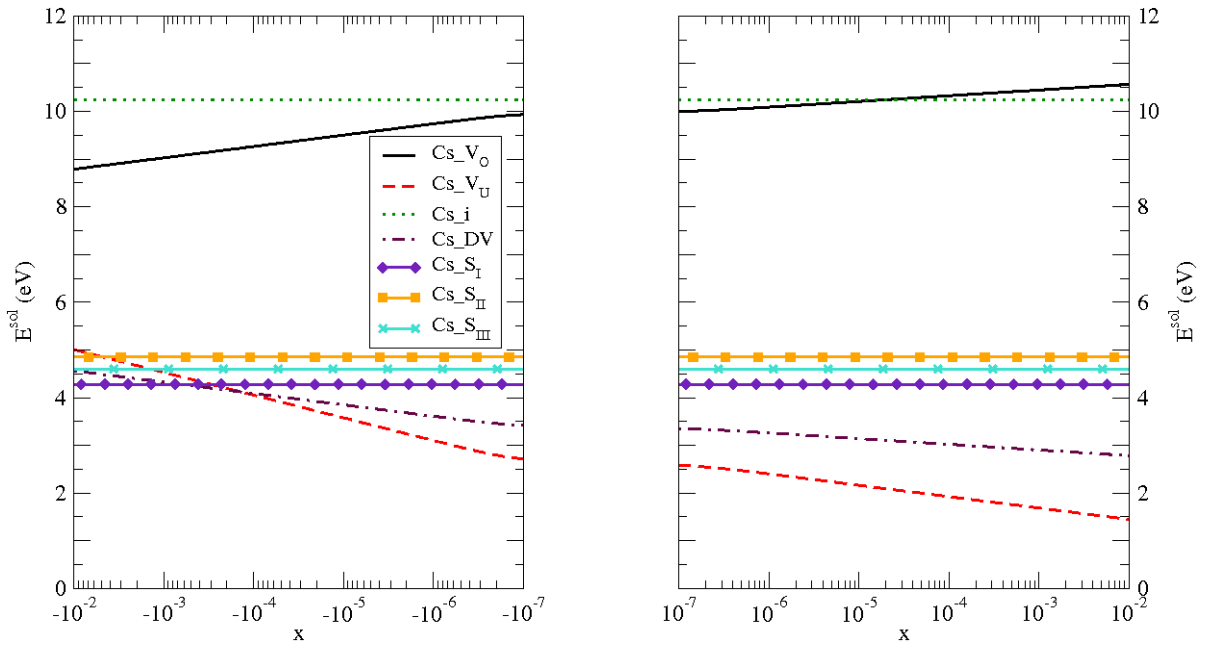
Les Figures IV-1.1 à IV-1.4 représentent l'évolution des énergies de solubilisation du césium en fonction de  $x$  déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  pour deux valeurs de la température  $T = 1200$  K et  $T = 1700$  K. La première température correspond à la température moyenne du combustible rencontrée en fonctionnement normal de réacteur à eau sous pression et la deuxième température peut être rencontrée au centre d'une pastille de combustible en transitoire de puissance ou en situation accidentelle.

Ces courbes montrent que pour une température donnée, lorsque  $x$  augmente, l'énergie de solubilisation du césium dans une lacune d'uranium et une bilacune diminue. Cette observation est en bon accord avec le fait que plus  $x$  augmente, plus la concentration en lacunes d'uranium et en bilacunes augmente, et donc l'insertion du césium dans ces sites est favorisée. Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Phillips et al. [1974] qui montre que la fraction de césium solubilisée est plus grande dans les combustibles possédant un rapport O/M élevé.

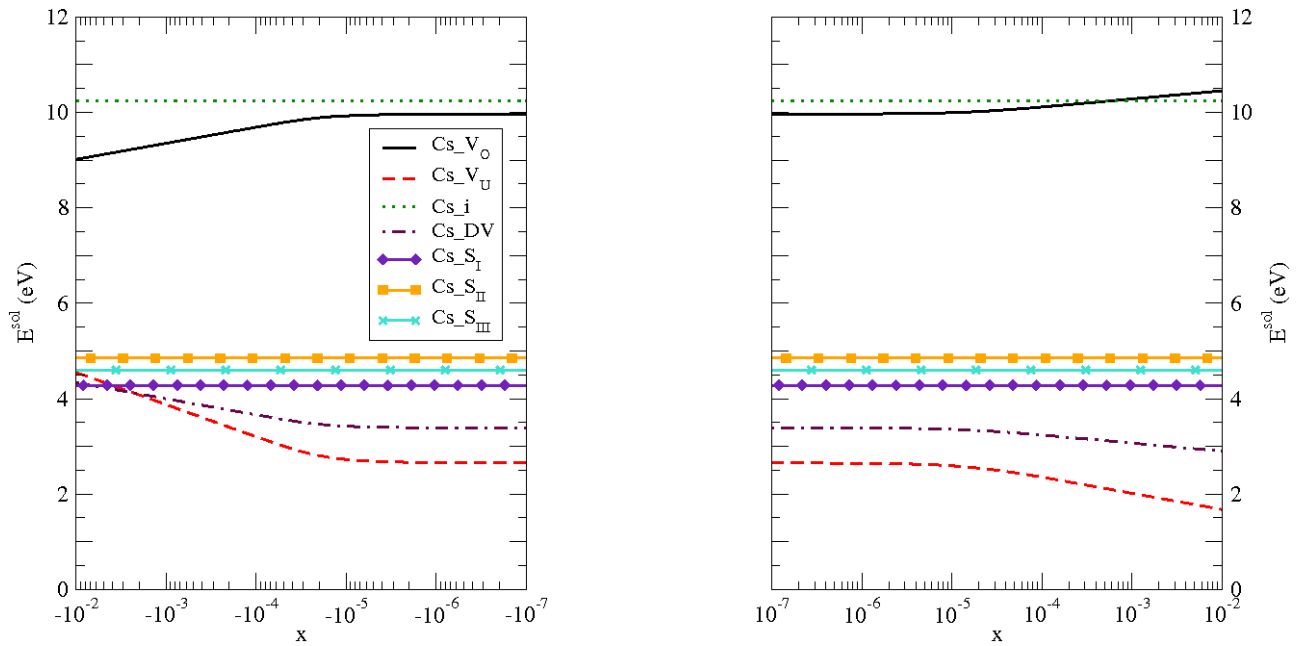
Lorsque la température augmente en sur-stœchiométrie, l'énergie de solubilisation du césium dans les lacunes et bilacunes augmente, ce qui implique que l'énergie de solubilisation calculée à 0 K est l'énergie minimale de solubilisation du césium. En sous-stœchiométrie, plus la température augmente, plus les énergies de solubilisation du césium dans les lacunes d'uranium et les bilacunes sont faibles. L'énergie de solubilisation calculée à 0 K correspond donc à la borne supérieure dans ce domaine de stœchiométrie. Ceci explique que sur les courbes en GGA et GGA+ $U$ , en sous-stœchiométrie l'énergie de solubilisation du césium dans un défaut de Schottky qui est constante, soit la plus faible seulement pour certaines valeurs de température. Ces résultats montrent que la solubilité du césium dans le dioxyde d'uranium dépend fortement de sa stœchiométrie qui est elle-même liée au potentiel d'oxygène du combustible.

La faible solubilité du césium dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et non-stœchiométrique implique qu'une très faible proportion de césium est en solution solide dans le dioxyde d'uranium. Le césium, s'il diffuse, est donc susceptible de former des précipités en réagissant aux joints de grains soit avec le combustible, soit avec d'autres produits de fission ou avec la gaine.

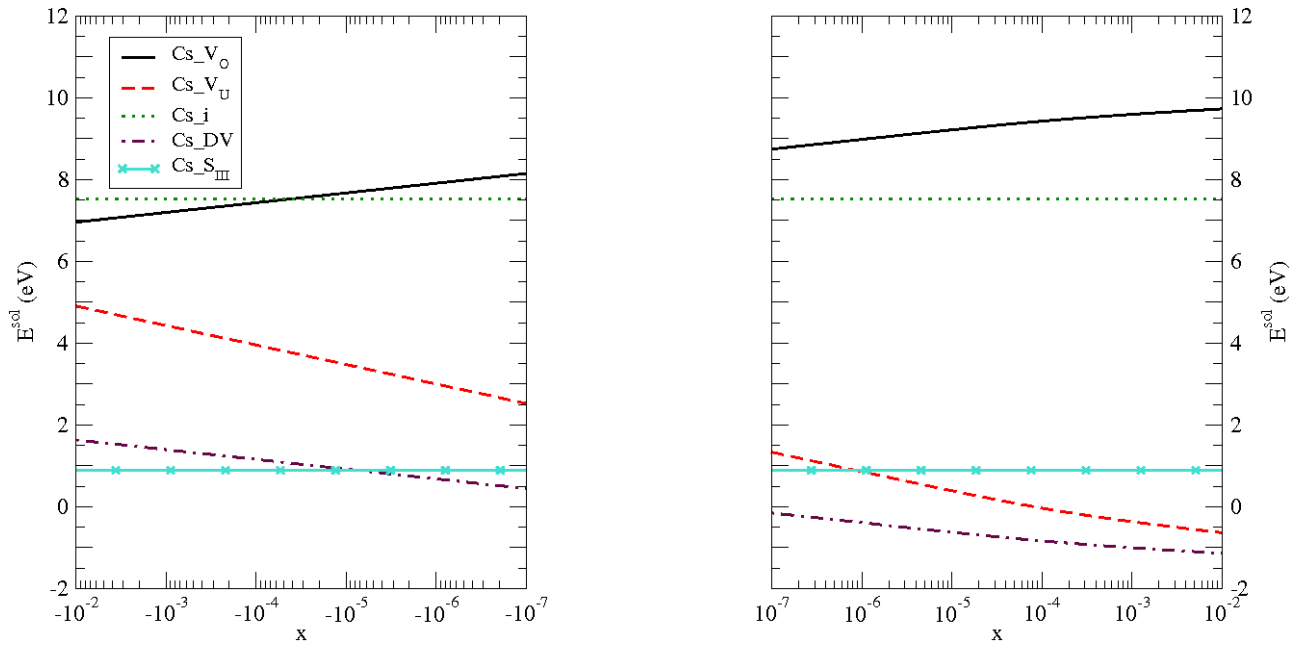
Le molybdène étant un produit de fission réactif possédant un rendement de fission élevé, susceptible de réagir avec le césium pour former des molybdates de césium, nous avons ensuite étudié la solubilité du molybdène dans  $\text{UO}_{2\pm x}$ . Puis, nous nous sommes intéressés à la stabilité relative de certaines phases solides de césium susceptibles de se former dans le combustible irradié par des calculs ab initio. Notons que le molybdène joue un rôle important dans la chimie du combustible car, comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, il limite l'oxydation du combustible du fait de sa forte capacité à s'oxyder dans les conditions de température et de taux de combustion rencontrés en réacteur, et de la valeur du potentiel d'oxygène du couple Mo/MoO<sub>2</sub> proche de celui du combustible légèrement sur-stœchiométrique.



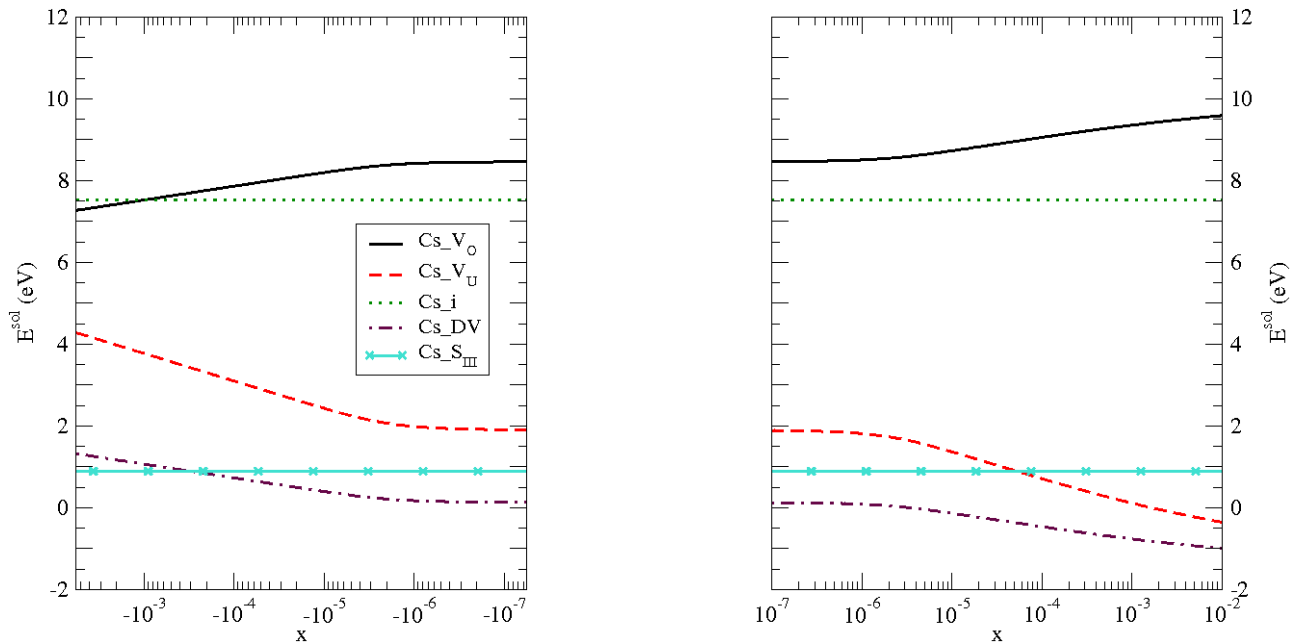
**Figure IV-1.1** – Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour  $T = 1200$  K.



**Figure IV-1.2** – Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour  $T = 1700$  K.



**Figure IV-1.3** – Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$  pour  $T = 1200$  K.



**Figure IV-1.4** – Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$  pour  $T = 1700$  K.

## IV-1.2 Insertion du molybdène dans $\text{UO}_{2\pm x}$

L'incorporation d'un atome de molybdène dans les lacunes d'uranium et d'oxygène, les sites interstitiels octaédriques, et le site uranium de la configuration la plus stable du défaut de Schottky (Schottky III), et les sites uranium des bilacunes O-U, a été étudiée dans l'approximation GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV). Les énergies d'incorporation du molybdène dans la matrice  $\text{UO}_2$  ont été déterminées dans les mêmes conditions que pour les énergies d'incorporation du césium présentées dans le paragraphe précédent. Les énergies d'incorporation et de solubilisation du molybdène dans la matrice  $\text{UO}_2$  déterminées respectivement à partir des relations (IV-1.1) et (IV-1.2) et du molybdène isolé comme référence, sont regroupées dans le Tableau IV-1.6.

Les valeurs des énergies d'incorporation calculées montrent que le site d'incorporation le plus favorable pour le molybdène dans la matrice  $\text{UO}_2$  est la lacune d'uranium. Nous pouvons remarquer que les effets de la relaxation sur les valeurs de ces énergies sont compris entre  $\simeq 2.5$  eV et  $\simeq 4.5$  eV selon la nature du défaut. Ils sont moins importants que ceux obtenus en GGA pour le césium. Ceci est dû essentiellement au fait que le rayon ionique de l'atome de césium est plus grand que celui du molybdène dont la taille est plus proche de celle de l'uranium. Ceci induit donc de plus fortes distorsions dans la maille. De plus, la nature chimique de l'élément de transition Mo, qui peut exister à l'état de valence IV, est plus proche de celle de l'uranium que ne l'est celle de l'alcalin césium.

En sous-stœchiométrie et à la stœchiométrie, le site uranium d'une bilacune est le site le plus favorable pour incorporer le molybdène dans la matrice. En sur-stœchiométrie le molybdène est plus stable dans une lacune d'uranium. Nous pouvons remarquer que quelle que soit la stœchiométrie du combustible, le molybdène est soluble dans le dioxyde d'uranium. Ses énergies de solubilisation sont beaucoup plus faibles que celles du césium. On s'attend donc à ce que le molybdène soit beaucoup plus soluble que le césium dans le dioxyde d'uranium. Ces résultats vont dans le sens des observations de Martin et al. [2005] qui ont observé par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) du molybdène dissout dans les sites uranium de la matrice  $\text{UO}_2$  stœchiométrique. Le molybdène a été implanté sous forme de  $\text{Mo}^{4+}$  avec une énergie de 400 keV avec une concentration de 1 at%.

Nous pouvons cependant remarquer que les expériences de solubilité de Kleykamp [1993] montrent que la quantité de molybdène dissout dans le dioxyde d'uranium à 2173 K est beaucoup plus faible que celle de césium (0.002 mol% de Mo dissout et 0.16 mol% de césium), en bon accord avec les expériences de Giachetti et Sari [1976] et les calculs empiriques de Nicoll et al. [1997] (solubilité de Mo  $< 10^{-4}$  at%). Les différences par rapport aux données expérimentales peuvent être dues au fait que les expérimentateurs mesurent la solubilité du molybdène à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas représentatif du cas réacteur où l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. La faible solubilité du molybdène peut provenir aussi de la formation d'un oxyde de molybdène insoluble dans le dioxyde d'uranium ( $\text{MoO}_2$  par exemple) ou encore de la présence de Mo dans la phase métallique.

### Évolution des énergies de solubilisation du molybdène en fonction de $x$ et de $T$

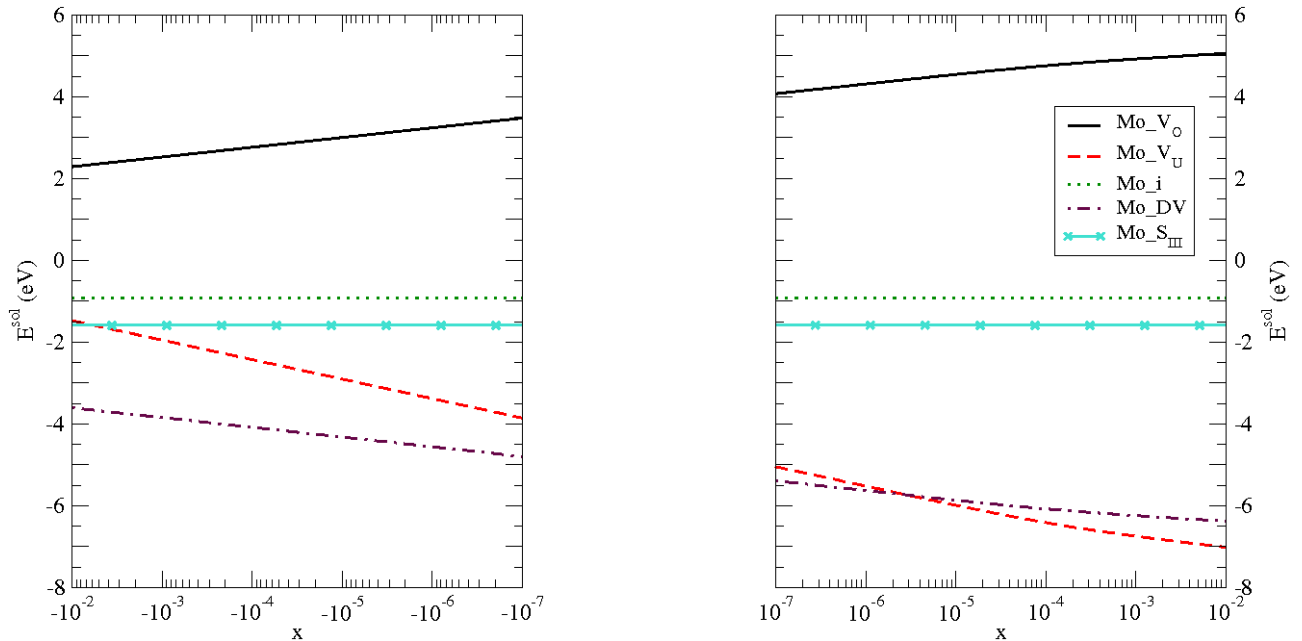
Nous avons étudié l'évolution des énergies de solubilisation du molybdène dans le dioxyde d'uranium en fonction de la stœchiométrie et de la température (pour  $T = 1200$  K et  $T = 1700$  K) en nous plaçant dans le cadre du PDM (voir Figures IV-1.5 et IV-1.6). De même



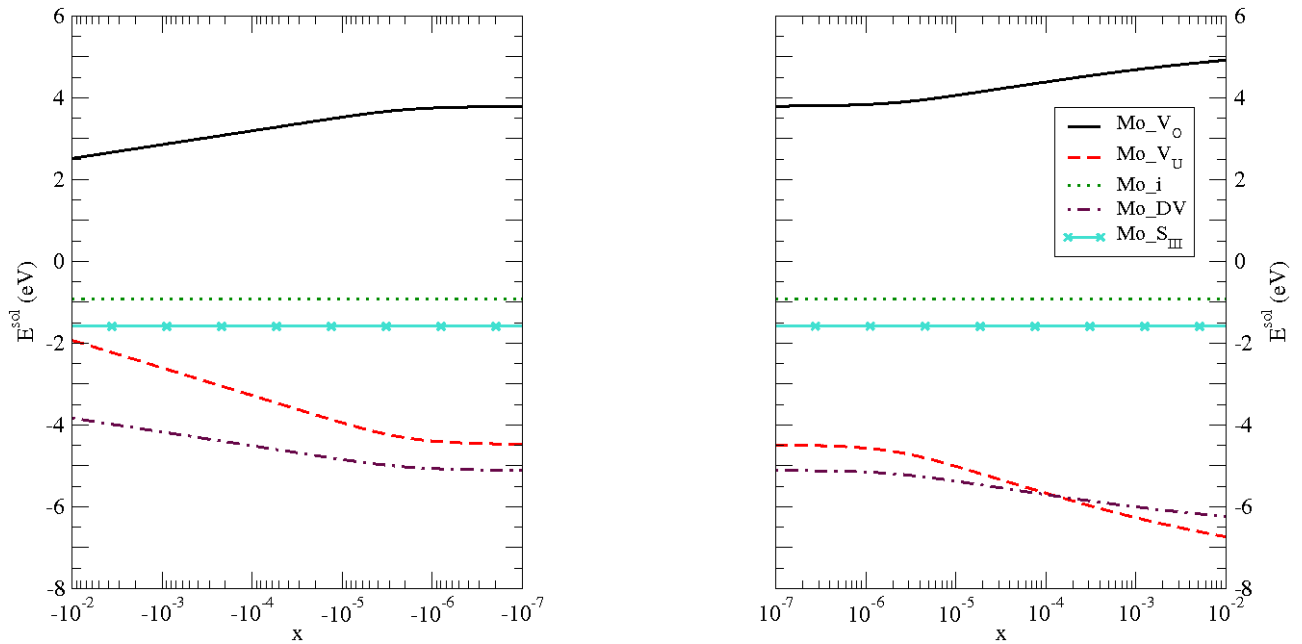
Défauts	$E_{Mo \in X}^{inc}$ non-relaxée (eV)	$E_{Mo \in X}^{inc}$ relaxée (eV)	$E_{Mo \in X}^{sol}$ (eV) GGA+U		
	GGA+U	GGA+U	UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
$V_O$	4.65	1.74	1.74	3.74	5.74
$V_U$	-3.86	-7.58	-0.38	-4.38	<b>-8.38</b>
$i$	2.62	-0.92	-0.92	-0.92	-0.92
$DV$	-3.95	-6.36	<b>-3.06</b>	<b>-5.06</b>	-7.06
$S_{III}$	1.52	-3.09	-1.59	-1.59	-1.59

**Tableau IV-1.6** – Énergies d’incorporation et de solubilisation du molybdène dans UO<sub>2</sub>. La référence du molybdène est l’atome isolé.

que pour le césium, en sous-stœchiométrie, les énergies de solubilisation du molybdène dans les lacunes d’uranium et les sites uranium des bilacunes diminuent lorsque la température augmente. Les énergies de solubilisation déterminées à 0 K constituent donc une borne supérieure, et la bilacune est le site d’incorporation du molybdène le plus favorable. En sur-stœchiométrie l’évolution des énergies de solubilisation du molybdène dans les lacunes d’uranium et les bilacunes est différente. Plus la température augmente, plus les énergies de solubilisation sont élevées. Au-dessus de 1200 K la bilacune est d’abord le site d’incorporation du molybdène le plus favorable dans UO<sub>2+x</sub>, mais plus le dioxyde d’uranium est oxydé, plus l’énergie de solubilisation du molybdène dans une lacune d’uranium diminue, jusqu’à devenir le site d’incorporation le plus favorable pour une valeur de  $x$  qui dépend de la température. Plus la température est élevée, plus la lacune d’uranium devient le site le plus favorable pour des valeurs de  $x$  élevées.



**Figure IV-1.5** – Évolution de l’énergie de solubilisation du molybdène en fonction de l’écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+U pour  $T = 1200$  K.



**Figure IV-1.6** – Évolution de l'énergie de solubilisation du molybdène en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$  pour  $T = 1700$  K.

Nous avons montré que le césium s'incorpore préférentiellement dans les lacunes d'uranium ou les sites uranium des bilacunes. Il est légèrement soluble dans le dioxyde d'uranium en sur-stœchiométrie et insoluble pour les autres régimes de stœchiométrie. Une grande majorité de césium (fraction insoluble) va donc précipiter dans le combustible. D'après le diagramme d'Ellingham (voir Figure I-2.6) et l'évolution du potentiel d'oxygène en fonction du taux de combustion (Walker et al. [2005]; Spino et Peerani [2008]), le césium peut s'oxyder sous forme d'oxyde simple comme  $Cs_2O$ . Il peut alors former des oxydes plus complexe tels que des uranates, des molybdates si le molybdène est également oxydé, ou des zirconates car le zirconium est certainement oxydé (voir diagramme d'Ellingham), en réagissant avec le combustible, d'autres produits de fission ou encore la gaine.

## IV-2 Étude de la formation de phases solides de césium dans $UO_2$

L'étude de la formation de phases solides de produits de fission dans le combustible irradié soumis à des rampes de puissance ou à une situation accidentelle est importante car les modèles proposés pour interpréter le comportement des produits de fission dans les réacteurs à eau sous pression suggèrent leur participation à la formation de phases solides (Dubourg et al. [2005]; Veshchunov et al. [2007]; Cordfunke et Konings [1993]; Imoto [1986]). Des études de thermochimie et des calculs ab initio en appui à des mesures expérimentales sont donc nécessaires à la compréhension des phénomènes régissant le comportement des produits de

fission dans le combustible.

Nous nous sommes donc intéressés à la stabilité relative des phases solides de césium les plus susceptibles de se former par oxydation du césium, réaction avec le combustible, ou avec les produits de fission molybdène et zirconium. L'objectif étant de déterminer la phase solide la plus stable dans le dioxyde d'uranium. La stabilité de ces phases a été étudiée d'un point de vue strictement énergétique par des calculs *ab initio*. Nous avons d'abord considéré la formation d'oxydes solides simples de césium et de molybdène, puis de phases ternaires solides de césium. La stabilité de ces phases solides de césium vis à vis de leur décomposition sous forme d'atomes en solution dans la matrice, a d'abord été étudiée afin de déterminer, dans l'hypothèse où ces phases se forment aux joints de grains, si elles précipitent dans la matrice combustible ou si elles se décomposent dans  $\text{UO}_{2\pm x}$ . La stabilité relative de ces phases oxyde a ensuite été étudiée.

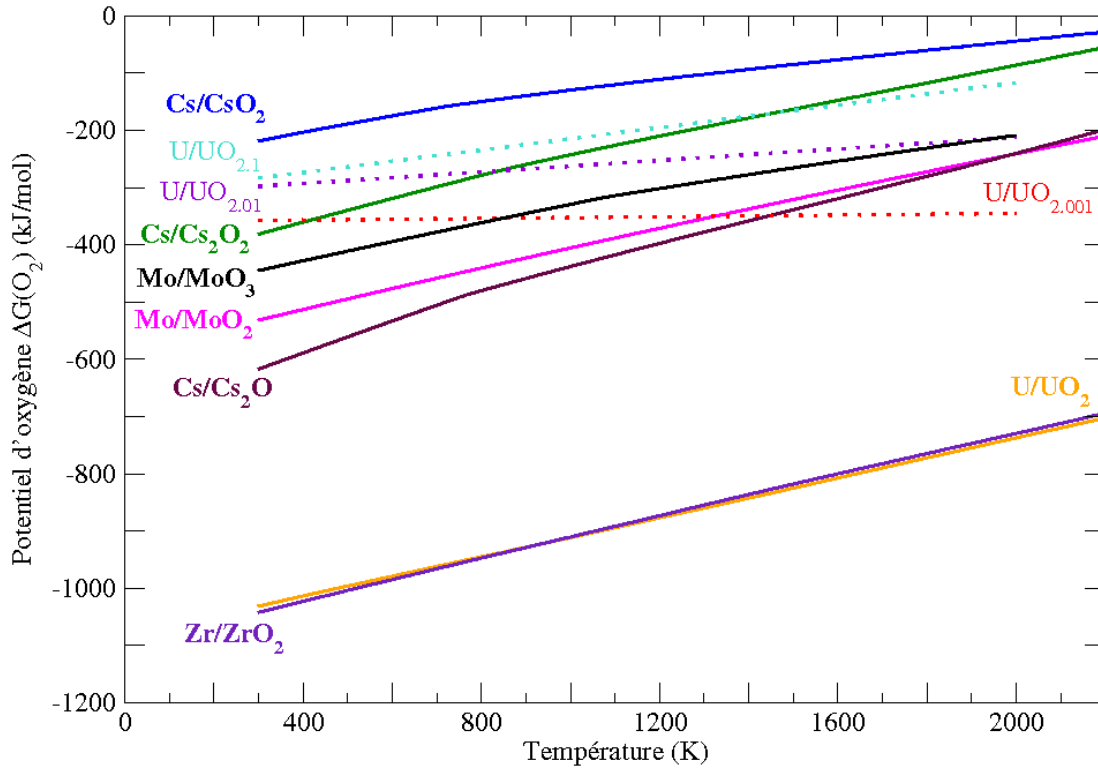
## IV-2.1 Oxydes simples de césium et de molybdène dans le dioxyde d'uranium

La fission de l'uranium 235 est dite oxydante, cependant, certains produits de fission consommateurs d'oxygène s'oxydent en réagissant avec l'oxygène et peuvent limiter l'oxydation du combustible. Si l'oxyde de produit de fission formé est soluble dans le dioxyde d'uranium, il va contribuer à l'oxydation du combustible, mais s'il est insoluble dans la matrice combustible, il précipite et ne participe plus à l'oxydation du combustible. D'après le diagramme d'Ellingham représenté sur la Figure IV-2.1, nous pouvons remarquer qu'aux températures moyennes du combustible sous irradiation ( $\simeq 1200 - 1300$  K) et aux températures plus élevées d'un combustible soumis à des rampes de puissance, les courbes des couples Cs/Cs<sub>2</sub>O et Mo/MoO<sub>2</sub> sont inférieures à celle du couple U/UO<sub>2,001</sub> correspondant à la stœchiométrie du combustible qui peut être rencontrée en réacteur. Ceci implique que le césium, qui est un élément très électro-positif, et le molybdène sont susceptibles de s'oxyder en Cs<sub>2</sub>O et MoO<sub>2</sub> respectivement dans le combustible sur-stœchiométrique. Lorsque le taux de combustion augmente, pour des écarts à la stœchiométrie plus importants le césium peut s'oxyder en peroxyde Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou en superoxyde CsO<sub>2</sub> et le molybdène en MoO<sub>3</sub>. Nous avons donc déterminé dans un premier temps les enthalpies de formation des oxydes solides simples de césium (Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CsO<sub>2</sub>) et de molybdène (MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>) puis leur solubilité dans le dioxyde d'uranium.

### 2.1.1 Formation de phases solides d'oxydes de césium et de molybdène

Les structures des phases oxydes solides simples de césium et de molybdène ont été étudiées dans l'approximation GGA sans polarisation de spin. Par souci de clarté le détail des calculs, la description des structures cristallographiques et des propriétés de ces solides sont décrites en Annexe B-1.

Les enthalpies standard de formation, et les enthalpies libres de formation à 298 K de ces oxydes de césium et de molybdène calculées au cours de notre étude sont regroupées dans le Tableau IV-2.1. Elles sont confrontées aux valeurs expérimentales. Les variations d'enthalpies calculées sont assimilées à des variations d'énergies. Les enthalpies libres des oxydes ont été déterminées en négligeant la variation d'entropie des phases solides et à partir de l'entropie de



**Figure IV-2.1** – Diagramme d’Ellingham tracé à partir des données thermochimiques du logiciel COACH développé par THERMODYATA (Cheynet et al. [2004]).

la molécule de dioxygène issue de la littérature (Lide [1993]). Les résultats de notre étude sont en accord satisfaisant avec les enthalpies expérimentales de Cordfunke et Konings [1990]. Remarquons cependant que la différence importante entre les valeurs expérimentales de  $\Delta H^{\circ f 298K}$  et  $\Delta G^{\circ f 298K}$  pour  $Cs_2O_2$  est due au fait que la valeur de  $\Delta G^{\circ f 298K}$  est déduite par Cordfunke et Konings [1990] à partir de mesures du potentiel d’oxygène de Berardinelli et Kraus [1974] réalisées sur un mélange de phases solides  $Cs_2O_2$  et  $Cs_2O$  entre 593 K et 773 K, et de la variation d’enthalpie libre de  $Cs_2O_2$  en fonction de la température. La valeur  $\Delta H^{\circ f 298K} = -5.01$  eV déterminée par Lindemer et Besmann [1981] et issue de Cordfunke et Konings [1990], est qualifiée trop négative par Cordfunke et Konings [1990] par rapport à la valeur de  $\Delta G^{\circ f 298K} = -4.04$  eV.

Nous pouvons déduire des enthalpies libres des oxydes de césium calculées les valeurs des potentiels d’oxygène ( $\Delta GO_2$ ) des couples  $Cs/Cs_2O$ ,  $Cs/Cs_2O_2$  et  $Cs/CsO_2$  à 298 K qui sont respectivement de  $-643$  kJ/mol,  $-455$  kJ/mol, et  $-290$  kJ/mol, en bon accord avec les valeurs qui sont reportées sur le diagramme d’Ellingham de la Figure IV-2.1. Les enthalpies libres des oxydes de molybdène calculées à 298 K conduisent aux valeurs des potentiels d’oxygène des couples  $Mo/MoO_2$  et  $Mo/MoO_3$  pour cette température qui sont respectivement de  $-612$  kJ/mol et  $-535$  kJ/mol, en relativement bon accord avec les valeurs du diagramme d’Ellingham de la Figure IV-2.1. Ces oxydes solides sont donc susceptibles de se former uniquement pour des potentiels d’oxygène supérieurs à respectivement  $-643$  kJ/mol,  $-455$  kJ/mol,  $-290$  kJ/mol,  $-612$  kJ/mol et  $-535$  kJ/mol pour  $Cs_2O$ ,  $Cs_2O_2$ ,  $CsO_2$ ,  $MoO_2$  et  $MoO_3$  pour des températures supérieures ou égales à 298 K. Dans les conditions de fonctionnement du réacteur  $Cs_2O$  et  $MoO_2$  seront donc formés dans un premier temps puis les formes plus oxydées du

césium et du molybdène pourront être formées avec l'augmentation du taux de combustion, de la température et de l'oxydation du combustible.

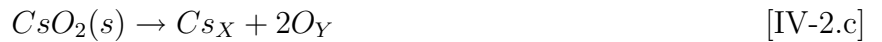
oxydes	Calculé		Expérimental	
	$\Delta H^{\circ f}$ (eV)	$\Delta G^{\circ f 298K}$	$\Delta H^{\circ f 298K}$ (eV)	$\Delta G^{\circ f 298K}$
Cs <sub>2</sub> O(s)	-3.65	-3.33	-3.59 (*)	-3.20 (*)
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	-5.35	-4.72	-5.01 (†)	-4.04 (*)
CsO <sub>2</sub> (s)	-3.64	-3.01	-3.06 (‡)	-2.42 (*)
MoO <sub>2</sub> (s)	-6.97	-6.34	-6.11 (*)	-5.53 (*)
MoO <sub>3</sub> (s)	-9.27	-8.32	-7.72 (*)	-6.92 (*)

**Tableau IV-2.1** – Enthalpies et enthalpies libres de formation des oxydes de césium calculées au cours de notre étude et valeurs expérimentales. (\*) : Cordfunke et Konings [1990]; (†) : Lindemer et Besmann [1981]; (‡) : Vannerberg [1962].

### 2.1.2 Solubilisation des phases solides des oxydes de césium et de molybdène

Dans ce paragraphe ainsi que dans les paragraphes concernant les phases solides ternaires de césium, le terme "solubilité" a été employé pour discuter de la décomposition des phases solides en atomes isolés solubilisés dans la matrice UO<sub>2</sub>. Cette notion ne correspond donc pas à la solubilité telle qu'elle est utilisée en chimie, elle représente plutôt la notion de stabilité des phases solides dans le dioxyde d'uranium.

Les énergies de solubilisation de ces oxydes dans le dioxyde d'uranium ont été déterminées à partir des réactions de solubilisation [IV-2.a], [IV-2.b], [IV-2.c], [IV-2.d] et [IV-2.e].



où  $Cs_X$ ,  $O_Y$  et  $Mo_X$  représentent respectivement un atome de césium, d'oxygène et de molybdène dans un site  $X$  ou  $Y$  de la matrice UO<sub>2</sub>.

Les énergies de solubilisation de ces cinq oxydes sont calculées à partir des équations de solubilisation (IV-2.1), (IV-2.2), (IV-2.3), (IV-2.4) et (IV-2.5).

$$E_{Cs_2O}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + E_{O \in Y}^{sol} - E_{Cs_2O}^F \quad (IV-2.1)$$

$$E_{Cs_2O_2}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + 2E_{O \in Y}^{sol} - E_{Cs_2O_2}^F \quad (IV-2.2)$$

$$E_{CsO_2}^{sol} = E_{Cs \in X}^{sol} + 2E_{O \in Y}^{sol} - E_{CsO_2}^F \quad (IV-2.3)$$

$$E_{MoO_2}^{sol} = E_{Mo \in X}^{sol} + 2E_{O \in Y}^{sol} - E_{MoO_2}^F \quad (IV-2.4)$$

$$E_{MoO_3}^{sol} = E_{Mo \in X}^{sol} + 3E_{O \in Y}^{sol} - E_{MoO_3}^F \quad (IV-2.5)$$

où  $E_{Cs_2O}^{sol}$ ,  $E_{Cs_2O_2}^{sol}$ ,  $E_{CsO_2}^{sol}$ ,  $E_{MoO_2}^{sol}$  et  $E_{MoO_3}^{sol}$  sont les énergies de solubilisation respectivement des oxydes  $Cs_2O$ ,  $Cs_2O_2$ ,  $CsO_2$ ,  $MoO_2$  et  $MoO_3$ .  $E_{Cs_2O}^F$ ,  $E_{Cs_2O_2}^F$ ,  $E_{CsO_2}^F$ ,  $E_{MoO_2}^F$  et  $E_{MoO_3}^F$  sont les énergies de formation respectivement des oxydes  $Cs_2O$ ,  $Cs_2O_2$ ,  $CsO_2$ ,  $MoO_2$  et  $MoO_3$ . Les énergies de formation des oxydes sont calculées à partir des atomes isolés de césium et de molybdène, de la molécule de dioxygène et de l'uranium- $\alpha$ .  $E_{Cs \in X}^{sol}$ ,  $E_{O \in Y}^{sol}$  et  $E_{Mo \in X}^{sol}$  sont respectivement les énergies de solubilisation d'un atome de césium, d'oxygène et de molybdène dans  $UO_{2\pm x}$ . Ces dernières ont été calculées dans les précédents paragraphes et chapitres dans les approximations GGA et GGA+U pour le césium et l'oxygène et en GGA+U pour le molybdène, elles sont regroupées dans le Tableau IV-2.2.

Les énergies de solubilisation des différents oxydes de césium et de molybdène dans  $UO_{2\pm x}$  calculées dans les approximations GGA et GGA+U sont regroupées dans le Tableau IV-2.3. Il est à noter que les oxydes de césium se forment en réacteur principalement dans un combustible possédant un excès d'atomes d'oxygène. Les énergies de solubilisation des oxydes de césium calculées sont donc plus représentatives d'un combustible réel dans  $UO_2$  et  $UO_{2+x}$  que dans  $UO_{2-x}$ . Cependant, les valeurs des énergies de solubilisation dans l'oxyde sous-stœchiométrique sont indiquées dans les tableaux pour compléter les résultats mais ne seront pas discutées.

	GGA			GGA+U ( $U = 4.0$ eV)		
	$UO_{2-x}$	$UO_2$	$UO_{2+x}$	$UO_{2-x}$	$UO_2$	$UO_{2+x}$
sites O	$V_O$	$V_O$	$i$	$V_O$	$V_O$	$i$
$E_{O \in Y}^{sol}$ (eV)	-6.1	-4.2	-2.5	-5.6	-3.6	-1.6
sites U	$V_U$	$V_U$	$V_U$	$V_U$	$V_U$	$V_U$
$E_{U \in Z}^{sol}$ (eV)	1.2	-2.4	-6.0	1.2	-2.8	-6.8
sites Cs	$S$	$V_U$	$V_U$	$S$	$DV$	$V_U$
$E_{Cs \in X}^{sol}$ (eV)	4.3	2.5	-1.1	0.9	0.2	-2.0
sites Mo	-	-	-	$DV$	$DV$	$V_U$
$E_{Mo \in X}^{sol}$ (eV)	-	-	-	-3.1	-5.1	-8.4
sites Zr	$S$	$V_U$	$V_U$	$V_U$	$V_U$	$V_U$
$E_{Zr \in X}^{sol}$ (eV)	-5.01	-8.28	-12.05	-12.93	-11.38	-15.38

**Tableau IV-2.2** – Sites et énergies de solubilisation de l'oxygène, de l'uranium, du césium, du molybdène et du zirconium dans  $UO_{2\pm x}$  pour  $T = 0$  K. Les énergies de solubilisation du zirconium sont issues de Brillant et Pasturel [2008].

Précipité		$E_{oxydes}^{sol}$ (eV)		
		UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
Cs <sub>2</sub> O	GGA	7.61	5.91	0.41
	GGA+ $U$	1.31	1.91	-0.49
	Grimes et Catlow [1991]	10.38	8.98	-1.25
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	GGA	3.22	3.42	-0.38
	GGA+ $U$	-2.58	0.02	-0.38
CsO <sub>2</sub>	GGA	-3.53	-1.53	-1.73
	GGA+ $U$	-5.93	-2.63	-2.83
MoO <sub>2</sub>	GGA+ $U$	-1.10	0.90	0.58
MoO <sub>3</sub>	GGA+ $U$	-4.40	-0.40	2.28

**Tableau IV-2.3** – Énergies de solubilisation des oxydes de césium et de molybdène dans UO<sub>2±x</sub> déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$  ( $U = 4.0$  eV) pour  $T = 0$  K.

Les résultats présentés dans le Tableau IV-2.3 montrent que l'oxyde de césium Cs<sub>2</sub>O(s) est insoluble dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique en GGA et GGA+ $U$ . En sur-stœchiométrie, les approximations GGA et GGA+ $U$  mènent à des conclusions différentes. En GGA, Cs<sub>2</sub>O est insoluble dans le dioxyde d'uranium alors qu'en GGA+ $U$ , l'oxyde de césium est légèrement soluble dans UO<sub>2+x</sub>, en accord avec les calculs empiriques de Grimes et Catlow [1991]. Cependant, l'énergie de solubilisation de Cs<sub>2</sub>O déterminée en GGA+ $U$  est faiblement négative. Ce composé est donc insoluble dans UO<sub>2</sub> et très peu soluble dans l'oxyde sur-stœchiométrique. La limite de solubilité du césium dans UO<sub>2+x</sub> est donc rapidement atteinte et la majorité de l'oxyde se trouve sous forme de précipité solide dans le combustible sur-stœchiométrique.

Le peroxyde de césium, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, est insoluble en GGA dans UO<sub>2</sub>, mais est légèrement soluble en sur-stœchiométrie en GGA et GGA+ $U$ . Le superoxyde de césium, CsO<sub>2</sub>, est le plus soluble des oxydes simples de césium étudiés, il est soluble dans le dioxyde d'uranium quelle que soit la stœchiométrie du combustible et l'approximation de calcul.

L'oxyde de molybdène MoO<sub>2</sub> est insoluble dans UO<sub>2</sub> et UO<sub>2+x</sub>, alors que l'oxyde MoO<sub>3</sub> est soluble à la stœchiométrie et est insoluble en sur-stœchiométrie.

Ces résultats permettent de conclure que Cs<sub>2</sub>O(s) est l'oxyde de césium le moins soluble dans le dioxyde d'uranium stœchiométrique et non-stœchiométrique. Sa faible solubilité en sur-stœchiométrie indique qu'il peut se trouver sous forme de précipité solide dans le combustible. Cs<sub>2</sub>O(s) est l'oxyde de césium qui se forme le premier au cours de l'irradiation du combustible en réacteur car c'est la forme la moins oxydée comparée à Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CsO<sub>2</sub>. Cs<sub>2</sub>O(s) est donc l'oxyde de césium simple majoritairement rencontré dans le combustible irradié. Les oxydes de molybdène, MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> peuvent également se trouver sous forme de précipités solides, du fait de leur faible solubilité dans le combustible stœchiométrique et sur-stœchiométrique.

Les oxydes de césium et de molybdène peuvent réagir avec d'autres produits de fission ou avec le combustible pour former des phases ternaires solides de césium. Nous avons donc étudié ensuite la formation, la solubilité et la stabilité relative des phases ternaires de césium Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> dans le dioxyde d'uranium.

## IV-2.2 Phases ternaires solides de césium

### 2.2.1 Formation des phases ternaires solides de césium

Les phases solides d'uranate, de molybdate et de zirconate de césium ont été étudiées dans l'approximation GGA sans polarisation de spin et également dans l'approximation GGA+ $U$  pour l'uranate. Comme pour les précipités d'oxydes, par souci de clarté, les détails de l'étude des structures cristallographiques, et des propriétés électroniques de ces solides sont donnés en Annexe B-1.

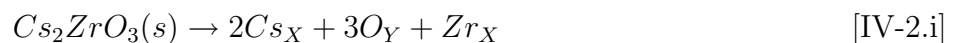
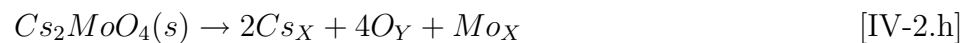
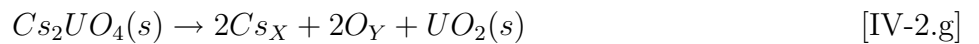
Les valeurs des enthalpies et des enthalpies libres de formation standard des phases solides ternaires de césium calculées au cours de la présente étude et issues de la littérature sont regroupées dans le Tableau IV-2.4. De la même manière que pour les oxydes simples de césium et de molybdène, les enthalpies libres ont été déterminées en négligeant les entropies des phases solides, et en utilisant la valeur de l'entropie de la molécule de dioxygène issue de Lide [1993]. Les variations d'enthalpies calculées sont assimilées à des variations d'énergies ; nous avons négligé la variation de volume. Les enthalpies calculées sont en accord satisfaisant avec les données expérimentales. Notons que pour l'uranate, les valeurs calculées dans l'approximation GGA+ $U$  sont plus proches des résultats expérimentaux que celles obtenues en GGA.

phase ternaire	Calculé		Expérimental	
	$\Delta H^{\circ f}$ (eV)	$\Delta G^{\circ f 298K}$	$\Delta H^{\circ f 298K}$ (eV)	$\Delta G^{\circ f 298K}$
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> (s) (GGA)	-21.17	-19.90	-19.98 (*)	-18.71 (*)
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> (s) (GGA+ $U$ )	-19.51	-18.24	-19.98 (*)	-18.71 (*)
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (s)	-17.28	-16.01	-15.70 (*)	-14.58 (*)
Cs <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> (s)	-16.48	-15.53	-16.43 (*)	-

**Tableau IV-2.4** – Enthalpies et enthalpies libres de formation des phases ternaires solides de césium calculées au cours de notre étude et valeurs expérimentales. (\*) : Cordfunke et Konings [1990].

### 2.2.2 Étude de la solubilité des phases ternaires de césium dans UO<sub>2±x</sub>

Nous avons étudié la solubilité des phases solides Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> et Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. Les réactions de solubilisation [IV-2.f], [IV-2.g], [IV-2.h], [IV-2.i] ont été considérées. Les énergies de solubilisation de ces phases ternaires de césium ont été calculées suivant les équations (IV-2.6) et (IV-2.7) pour l'uranate, et les équations (IV-2.8) et (IV-2.9) respectivement pour le molybdate, et le zirconate.





$$E_{Cs_2UO_4}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + 4E_{O \in Y}^{sol} + E_{U \in Z}^{sol} - E_{Cs_2UO_4}^F \quad (IV-2.6)$$

$$E_{Cs_2UO_4}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + 2E_{O \in Y}^{sol} + E_{UO_2}^F - E_{Cs_2UO_4}^F \quad (IV-2.7)$$

$$E_{Cs_2MoO_4}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + 4E_{O \in Y}^{sol} + E_{Mo \in X}^{sol} - E_{Cs_2MoO_4}^F \quad (IV-2.8)$$

$$E_{Cs_2ZrO_3}^{sol} = 2E_{Cs \in X}^{sol} + 3E_{O \in Y}^{sol} + E_{Zr \in X}^{sol} - E_{Cs_2ZrO_3}^F \quad (IV-2.9)$$

où  $E_{Cs_2UO_4}^{sol}$ ,  $E_{Cs_2MoO_4}^{sol}$  et  $E_{Cs_2ZrO_3}^{sol}$  sont respectivement les énergies de solubilisation de l'uranate, du molybdate et du zirconate de césium.  $E_{Cs_2UO_4}^F$ ,  $E_{Cs_2MoO_4}^F$  et  $E_{Cs_2ZrO_3}^F$  sont respectivement les énergies de formation de  $Cs_2UO_4$ , de  $Cs_2MoO_4$  et de  $Cs_2ZrO_3$  calculées à partir des atomes de césium, de molybdène, et de zirconium isolés, de la molécule de dioxygène et de l'uranium- $\alpha$ .  $E_{Cs \in X}^{sol}$ ,  $E_{O \in Y}^{sol}$ ,  $E_{Mo \in X}^{sol}$ ,  $E_{U \in Z}^{sol}$  et  $E_{Zr \in X}^{sol}$  sont les énergies de solubilisation respectivement du césium, de l'oxygène, du molybdène, de l'uranium et du zirconium regroupées dans le Tableau IV-2.2.

Les énergies de solubilisation des phases ternaires de césium étudiées sont regroupées dans le Tableau IV-2.5. De même que pour les oxydes simples de césium et de molybdène, la formation de phases ternaires de césium en sous-stœchiométrie est peu probable. Les énergies de solubilisation des oxydes ternaires en sous-stœchiométrie sont tout de même mentionnées dans le Tableau IV-2.5 mais ne seront pas commentées.

Nous pouvons remarquer que les oxydes ternaires de césium sont très peu solubles dans  $UO_2$  et  $UO_{2+x}$ . Le molybdate et l'uranate sont insolubles en sur-stœchiométrie et à la stœchiométrie. Le zirconate est insoluble dans l'oxyde stœchiométrique, et son énergie de solubilisation dans  $UO_{2+x}$  est positive dans l'approximation GGA et nulle dans l'approximation GGA+ $U$ . Notons que les différences observées entre les résultats dans les approximations GGA et GGA+ $U$  sont dues aux différences entre les énergies de solubilisation des atomes dans le dioxyde d'uranium. La limite de solubilité de  $Cs_2ZrO_3$  est rapidement atteinte aux potentiels d'oxygène rencontrés dans les combustibles irradiés, et la formation d'un précipité de zirconate de césium est donc possible. En sur-stœchiométrie, l'oxyde ternaire le plus insoluble dans le combustible est  $Cs_2MoO_4$ . Ces résultats montrent que dans le combustible stœchiométrique et sur-stœchiométrique, les oxydes ternaires de césium, s'ils se forment, peuvent se trouver sous forme de précipité solide dans le combustible.

Le Tableau IV-2.6 regroupe les énergies de solubilisation des phases solides de césium et des atomes de césium, de molybdène et de zirconium dans  $UO_{2\pm x}$ . Ces résultats montrent que dans l'oxyde stœchiométrique, les phases solides  $Cs_2MoO_4(s)$ ,  $Cs_2UO_4(s)$ ,  $Cs_2ZrO_3(s)$ ,  $Cs_2O(s)$ , le césium métallique cubique centré, et le molybdène cubique centré sont stables vis à vis de la solubilisation dans la matrice, ainsi que les phases solides  $MoO_2(s)$  et marginalement  $Cs_2O_2(s)$ . Cependant, d'un point de vue thermochimique, comme en témoigne le diagramme d'Ellingham (voir Figure IV-2.1), nous pouvons remarquer que la formation des oxydes simples de césium et de molybdène est privilégiée par rapport au césium métallique (c.c.) et au molybdène métallique (c.c.) uniquement en sur-stœchiométrie. Nous pouvons donc en déduire que dans  $UO_2$  la formation d'oxydes simples de césium et de molybdène n'est pas particulièrement favorable. Les

Précipité		$E_{\text{ternaires}}^{\text{sol}}$ (eV)		
		UO <sub>2-x</sub>	UO <sub>2</sub>	UO <sub>2+x</sub>
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> [IV-2.f]	GGA	8.03	8.43	4.43
	GGA+U	-0.42	2.18	1.78
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> [IV-2.g]	GGA	8.02	8.22	4.42
	GGA+U	0.44	3.04	2.64
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	GGA+U	1.27	5.87	6.15
Cs <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	GGA	9.47	8.30	2.43
	GGA+U	-3.75	2.40	0.00

**Tableau IV-2.5** – Énergies de solubilisation des phases ternaires de césium dans UO<sub>2±x</sub> déterminées dans les approximations GGA et GGA+U pour  $T = 0$  K.

phases solides de césium et de molybdène les plus probables dans l'oxyde stœchiométrique sont donc le césium et le molybdène métalliques, et éventuellement les phases ternaires Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub> et Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>.

En sur-stœchiométrie, le césium est légèrement soluble dans le dioxyde d'uranium. Étant donné la faible solubilité du césium dans la matrice combustible, lorsque la limite de solubilité de Cs est atteinte, les seules phases solides de césium stables vis à vis de la solubilisation dans le dioxyde d'uranium sont les phases ternaires Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(s), Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>(s) et éventuellement Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>(s). Le césium se trouve donc préférentiellement sous forme d'oxyde ternaire que d'oxyde simple ou de phase métallique lorsque le taux d'oxydation du combustible est suffisant pour permettre la formation de phases ternaires de césium. D'un point de vue énergétique, le molybdène atomique est soluble dans le combustible, toutefois le rendement de fission du molybdène étant élevé, l'excès de molybdène non dissout dans la matrice peut former des oxydes de molybdène simples comme MoO<sub>2</sub>(s) et MoO<sub>3</sub>(s) ou un oxyde ternaire comme Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(s). Les résultats de nos calculs montrent qu'en sur-stœchiométrie, les oxydes ternaires sont plus stables que les oxydes simples de césium ou de molybdène vis à vis de la décomposition sous forme d'atomes en solution dans le combustible.

Phase ou atome	Calculs	$E^{sol}$ (eV)		
		$UO_{2-x}$	$UO_2$	$UO_{2+x}$
Mo (at)	GGA+ $U$	<b>-3.06</b>	<b>-5.06</b>	<b>-8.38</b>
Cs (at)	GGA+ $U$	0.90	0.2	<b>-2.0</b>
Mo (c.c)	GGA+ $U$	3.14	1.14	<b>-2.18</b>
Cs (c.c)	GGA+ $U$	1.62	0.91	<b>-1.27</b>
Cs <sub>2</sub> O	GGA+ $U$	1.31	1.91	<b>-0.49</b>
	Grimes [1991]	10.38	8.98	-1.25
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	GGA+ $U$	<b>-2.58</b>	0.02	<b>-0.38</b>
CsO <sub>2</sub>	GGA+ $U$	<b>-5.93</b>	<b>-2.63</b>	<b>-2.83</b>
MoO <sub>2</sub>	GGA+ $U$	<b>-1.10</b>	0.90	0.58
MoO <sub>3</sub>	GGA+ $U$	<b>-4.40</b>	<b>-0.40</b>	2.28
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> [IV-2.f]	GGA+ $U$	<b>-0.42</b>	2.18	1.78
Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> [IV-2.g]	GGA+ $U$	0.44	3.04	2.64
Cs <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	GGA+ $U$	<b>-3.75</b>	2.40	0.00
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	GGA+ $U$	1.27	5.87	6.15

**Tableau IV-2.6** – Énergies de solubilisation des phases solides de césium, zirconium, molybdène et du césium métallique dans  $UO_{2\pm x}$ .

Nous avons vu que la formation de phases oxydées solides de césium et de molybdène est possible d'un point de vue énergétique dans le combustible stœchiométrique et non-stœchiométrique. Nous avons donc étudié ensuite la stabilité relative de ces phases solides de césium afin de déterminer celle qui, d'un point de vue énergétique, est la plus susceptible d'être observée dans le combustible irradié.

### 2.2.3 Stabilité relative des phases solides de césium

La plupart des modèles simulant le comportement des produits de fission dans le combustible (Veshchunov et al. [2007]; Nicaise [2004]) sont basés sur l'hypothèse de la formation de phases condensées de césium et de molybdène aux joints de grains et sur l'étude de la stabilité relative de ces phases, qui est cruciale pour comprendre le relâchement des produits de fission.

Nos résultats sur les enthalpies de formation des différentes phases solides nous permettent d'apporter une contribution à l'étude de la stabilité énergétique relative de ces phases solides dans le domaine des faibles températures, en fonction des potentiels d'oxygène rencontrés dans le combustible irradié. La prévision ab initio de la contribution des termes entropiques sort du cadre du présent travail. La discussion qui suit suppose que les réactions considérées ne sont limitées ni par la cinétique, ni par le défaut d'un des produits. Dans ces conditions, nous avons d'abord étudié, si la formation d'oxydes ternaires est favorisée par rapport aux oxydes de césium simples, puis la stabilité relative des phases ternaires en fonction de la valeur des

potentiels d'oxygène a été étudiée. Les réactions considérées et les énergies de réaction associées sont regroupées dans le Tableau IV-2.7.

Réaction		$E_{\text{reaction}}$ (eV)	$\Delta G(O_2)$ (kJ/mol)
$Cs_2O_2(s) + MoO_2(s) \rightarrow Cs_2MoO_4(s)$	[IV-2.j]	GGA : -4.95	
$Cs_2O(s) + MoO_3(s) \rightarrow Cs_2MoO_4(s)$	[IV-2.k]	GGA : -4.36	
$Cs_2O_2(s) + UO_2(s) \rightarrow Cs_2UO_4(s)$	[IV-2.l]	GGA : -4.80 GGA+U : -3.02	
$Cs_2O(s) + ZrO_2(s) \rightarrow Cs_2ZrO_3(s)$	[IV-2.m]	GGA : -1.39	
$Cs_2UO_4(s) + MoO_2(s) \rightarrow Cs_2MoO_4(s) + UO_2(s)$	[IV-2.n]	GGA : -0.15 GGA+U : -1.92	
$Cs_2ZrO_3(s) + MoO_3(s) \rightarrow Cs_2MoO_4(s) + ZrO_2(s)$	[IV-2.o]	GGA : -2.97	
$Cs_2O(s) + MoO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cs_2MoO_4(s)$	[IV-2.p]	GGA : -6.66	-1285
$Cs_2O(s) + UO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cs_2UO_4(s)$	[IV-2.q]	GGA : -6.51 GGA+U : -4.73	-1256 -913
$Cs_2UO_4(s) + Mo(s) + O_2(g) \rightarrow Cs_2MoO_4(s) + UO_2(s)$	[IV-2.r]	GGA : -7.12 GGA+U : -8.90	-687 -859
$Cs_2ZrO_3(s) + Mo(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Cs_2MoO_4(s) + ZrO_2(s)$	[IV-2.s]	GGA : -12.23	-787
$Cs_2ZrO_3(s) + UO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cs_2UO_4(s) + ZrO_2(s)$	[IV-2.t]	GGA : -5.11 GGA+U : -3.34	-986 -644
$Cs_2ZrO_3(s) + MoO_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Cs_2MoO_4(s) + ZrO_2(s)$	[IV-2.u]	GGA : -5.26	-1015

**Tableau IV-2.7** – Énergies des réactions [IV-2.j] à [IV-2.o] se produisant uniquement en phase solide, et énergies des réactions [IV-2.p] à [IV-2.u] mettant en jeu la phase gazeuse  $O_2$  (pour  $T = 0$  K).

Les énergies des réactions [IV-2.j], [IV-2.k], [IV-2.l] [IV-2.m] regroupées dans la partie supérieure du Tableau IV-2.7 montrent que la formation d'oxydes ternaires de césium est favorisée par rapport aux oxydes simples de césium. Pour des taux de combustion, un potentiel d'oxygène du combustible et des températures suffisamment élevés pour permettre la formation d'oxydes simples de césium, de molybdène et de zirconium, le césium se trouve donc préférentiellement sous forme d'oxyde ternaire que d'oxyde simple.

De plus, les énergies des réactions [IV-2.j], [IV-2.k], [IV-2.n] et [IV-2.o] montrent que la formation du molybdate de césium est favorisée par rapport aux formes oxydées du césium et du molybdène  $Cs_2O(s)$ ,  $Cs_2O_2(s)$ , et  $MoO_2(s)$ ,  $MoO_3(s)$ , ainsi qu'à l'uranate  $Cs_2UO_4(s)$  et au zirconate  $Cs_2ZrO_3(s)$ . D'un point de vue strictement énergétique, la formation du molybdate est donc privilégiée par rapport aux autres phases solides de césium considérées dans cette étude.

Notons que l'énergie de la réaction [IV-2.k] calculée par méthode ab initio est en très bon accord avec l'enthalpie de la réaction expérimentale à 298 K reportée par O'Hare et Hoekstra [1973] qui est de  $-4.38$  eV.

Pour les réactions mettant en jeu la phase gazeuse  $O_2$ , nos calculs impliquent que les réactions [IV-2.p] et [IV-2.q] se produisent pour des potentiels d'oxygène supérieurs à respectivement  $-1285$  kJ/mol, et  $-913$  kJ/mol. Ce qui implique qu'aux potentiels d'oxygène plus élevés

habituellement rencontrés dans le combustible (voir diagramme d'Ellingham représenté sur la Figure IV-2.1), le césium se trouve sous forme d'oxyde ternaire solide plutôt que sous forme d'oxyde simple, en bon accord avec les calculs de solubilité du paragraphe précédent.

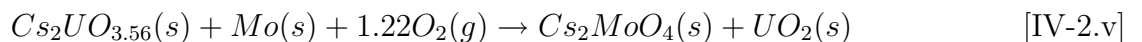
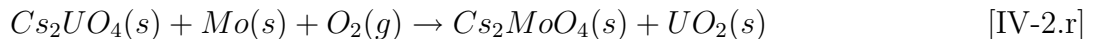
L'énergie de la réaction [IV-2.r] nous permet de déduire que cette réaction se produit pour des potentiels d'oxygène supérieurs à  $-687$  kJ/mol en GGA et  $-859$  kJ/mol en GGA+ $U$ . Ce qui implique qu'en conditions réductrices l'uranate est plus stable que le molybdate, en accord avec l'étude de Taylor [2002]. En effet, les calculs de thermodynamique de Taylor [2002] dans les systèmes Cs-U-O et Cs-Mo-O montrent que le domaine de stabilité de  $Cs_2MoO_4$  s'étend à des pressions de césium ( $p_{Cs}$ ) plus basses à une pression d'oxygène donnée, que le domaine de stabilité de l'uranate. Ceci implique que la formation du molybdate de césium est thermodynamiquement plus favorable que celle de l'uranate pour un large domaine de conditions. Excepté en conditions réductrices, en l'absence de toute limitation cinétique, et de disponibilité du molybdène, le césium forme plutôt un molybdate qu'un uranate de césium (Taylor [2002]).

Si Mo,  $ZrO_2$  et  $UO_2$  sont en compétition pour réagir avec le césium sans contrainte, nos calculs permettent de prévoir les potentiels d'oxygène des réactions [IV-2.r], [IV-2.s] et [IV-2.t]. Nous déduisons des résultats dans l'approximation GGA+ $U$  que le molybdate est stable en conditions oxydantes ( $\Delta G(O_2) > -859$  kJ/mol) et le zirconate est stable en conditions réductrices ( $\Delta G(O_2) < -859$  kJ/mol), alors que l'uranate est instable quelles que soient les conditions oxydo-réductrices. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs de thermochimie de Taylor [2002] ainsi qu'avec ceux de Cordfunke et Konings [1988, 1993], Ball et al. [1989] et Potter [1988]. En effet, l'étude de Cordfunke et Konings [1993] à 1000 K indique que le césium ne réagit pas avec  $UO_2$  pour former des uranates comme  $Cs_2UO_4$  ou  $Cs_2UO_{3.5}$  comme il avait été suggéré par Cordfunke et Konings [1988]; Ball et al. [1989]. En revanche, à faibles potentiels d'oxygène,  $ZrO_2$  réagit selon la réaction inverse de [IV-2.s].

Nous pouvons également remarquer qu'en présence de  $MoO_2(s)$ , le zirconate de césium forme un molybdate selon la réaction [IV-2.u] pour des potentiels d'oxygène supérieurs à  $-1015$  kJ/mol.

Il faut remarquer que les équilibres chimiques dans le dioxyde d'uranium dépendent fortement de la température. Nous allons discuter dans la suite des résultats des études de thermochimie réalisées sur les systèmes discutés ci-dessus. D'après Cordfunke et Konings [1993], le potentiel d'oxygène de la réaction inverse de [IV-2.s] à 1000 K est de  $-535$  kJ/mol. A cette température  $Cs_2ZrO_3(s)$  peut donc se former uniquement pour de faibles  $\Delta G(O_2)$  ( $< -535$  kJ/mol). Si l'on considère un potentiel d'oxygène du combustible de  $-500$  kJ/mol, le zirconate de césium n'est donc pas formé à 1000 K. En revanche, à 1500 K, contrairement aux équilibres à 1000 K,  $Cs_2MoO_4(s)$  ne se forme pas pour un potentiel d'oxygène du combustible de  $-500$  kJ/mol, le seuil étant de  $-317$  kJ/mol.

La formation d'un molybdate de césium a été observée dans les expériences de Ugajin et al. [1996] sur le système U-Cs-Mo pour un potentiel d'oxygène de  $-420$  kJ/mol à 1073 K et de  $-380$  kJ/mol, il y a formation de  $Cs_2MoO_4$  qui reste dans le combustible plutôt que de se vaporiser du fait de sa faible pression de vapeur. Ces auteurs suggèrent alors la prise en compte des équilibres suivants :



pour lesquels les potentiels d'oxygène à 1073 K calculés sont respectivement  $-549$  kJ/mol et  $-530$  kJ/mol. Ceci explique la plus grande stabilité de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  par rapport à  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{UO}_{3.56}$  pour le potentiel d'oxygène de  $-420$  kJ/mol des expériences. D'après le diagramme d'Ellingham, pour un potentiel d'oxygène de  $-380$  kJ/mol, la formation de  $\text{MoO}_2$  est à prendre en compte. La réaction [IV-2.n] doit être considérée plutôt que les équations [IV-2.r] et [IV-2.v]. Cette réaction a une enthalpie libre négative. La formation de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est donc favorisée, en accord avec les résultats de nos calculs. En revanche, si le potentiel d'oxygène dépasse  $-268$  kJ/mol,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  réagit avec  $\text{MoO}_2$  pour former du  $\text{Cs}_2\text{MoO}_7$  (Ugajin et al. [1996]).

Lindemer et Besmann [1981] mentionnent également la présence du molybdate de césium ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) en équilibre avec Mo et  $\text{MoO}_2$  dans le système Cs-Mo-O. D'après ces auteurs, les pressions partielles de CsO,  $\text{Cs}_2\text{O}$ , MoO,  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  sont plusieurs ordres de grandeur plus faibles que celle de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , ce qui implique que  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est l'espèce gazeuse contenant de l'oxygène prédominante dans le système Cs-Mo-O. D'après Kleykamp [1985] l'oxydation du molybdène au centre de la pastille  $\text{UO}_2$  mène à la formation de  $\text{MoO}_3$  qui est transporté à la surface du combustible où il se condense à proximité de l'espace pastille-gaine. Il réagit avec  $\text{Cs}_2\text{O}$  ou d'autres précipités de césium pour former  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Cet oxyde est présent en grande concentration dans le combustible des RNR, précipité dans l'espace pastille-gaine à proximité du combustible pour des potentiels d'oxygène élevés.  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est une molécule stable dans la phase gaz (Johnson [1975]) ; il est probable qu'elle existe sous forme gazeuse dans le combustible des RNR, et qu'elle se condense dans les régions froides du combustible. Cette molécule peut se dissocier à haute température et sous irradiation.

Dans tout modèle thermochimique de spéciation des produits de fission, on s'attend à ce que  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  joue un rôle important voire dominant dans la chimie du césium. Les études de thermochimie et les observations expérimentales sont donc en bon accord avec nos calculs ab initio sur les phases ternaires solides de césium,  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  et  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  qui montrent que la décomposition de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  en oxydes de césium et de molybdène est défavorable (voir équation [IV-2.j]) alors que la réaction [IV-2.n] se fait dans le sens de formation du molybdate de césium. Les calculs ab initio montrent que le molybdate de césium est plus stable que l'uranate. Nous pouvons mentionner que Veshchunov et al. [2007], à partir du code mécanistique MFPR (Module for Fission Product Release) qui décrit le comportement des produits de fission dans du combustible  $\text{UO}_2$  sous irradiation, dans des conditions de recuit et des situations accidentelles, ont étudié le comportement du césium dans l'essai VERCORS 4. Cet essai a été réalisé à haute température en atmosphère d'hydrogène pur à la fin de l'essai, après l'oxydation de la gaine en atmosphère mixte à un plateau de température intermédiaire. Ces auteurs font l'hypothèse que durant l'oxydation de la gaine dans l'essai VERCORS4, l'hydrogène produit réagit avec le combustible, entraînant la destruction partielle de  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  et un relâchement de césium. Après l'oxydation totale de la gaine, du  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  est produit. Dans la dernière étape de cet essai, en atmosphère réductrice et à haute température,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et une partie de  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$  deviennent instables et sont relâchés du combustible.

## IV-3 Diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium

### IV-3.1 Introduction

La migration des produits de fission dans le dioxyde d'uranium est un paramètre important pour les études de sûreté, car la première étape de tous les modèles mécanistes de relâchement des produits de fission est leur migration aux joints de grains. Leur relâchement hors de la matrice combustible dépend entre autre de la température, et des enthalpies de migration des produits de fission. Ces dernières peuvent beaucoup varier en fonction de la stœchiométrie du combustible. En dessous de 1400 K la mobilité des produits de fission est faible dans le combustible, l'étape limitante étant vraisemblablement la mobilité des lacunes d'uranium (Thomas et al. [1992]). En fonctionnement normal de réacteur REP, la plus grande partie du césium reste dans la matrice  $\text{UO}_2$  sans ségrégation détectable aux joints de grains (Thomas et al. [1992]). Au-dessus de 1400 K, les atomes de la matrice sont suffisamment mobiles pour permettre aux produits de fission de se dissoudre dans la matrice  $\text{UO}_2$  (ex : La, Zr) et de diffuser dans la matrice combustible.

Nous avons vu au début de ce Chapitre que le césium est peu soluble dans le dioxyde d'uranium mais que sa solubilité augmente lorsque l'on passe de la sous-stœchiométrie à la sur-stœchiométrie, ce qui correspond le plus souvent à la stœchiométrie du combustible en réacteur. En effet, dans  $\text{UO}_{2+x}$ , les lacunes d'uranium qui constituent les sites de piégeage du césium, sont plus facilement formées. La migration du césium dans le dioxyde d'uranium sur-stœchiométrique va donc se faire par l'intermédiaire des lacunes d'uranium. Dans un tel mécanisme, deux effets entrent en compétition, la migration du césium d'une lacune cationique à l'autre, et la migration des lacunes d'uranium. L'énergie de migration du césium mesurée expérimentalement correspond donc à celle du mécanisme de diffusion le plus défavorable énergétiquement.

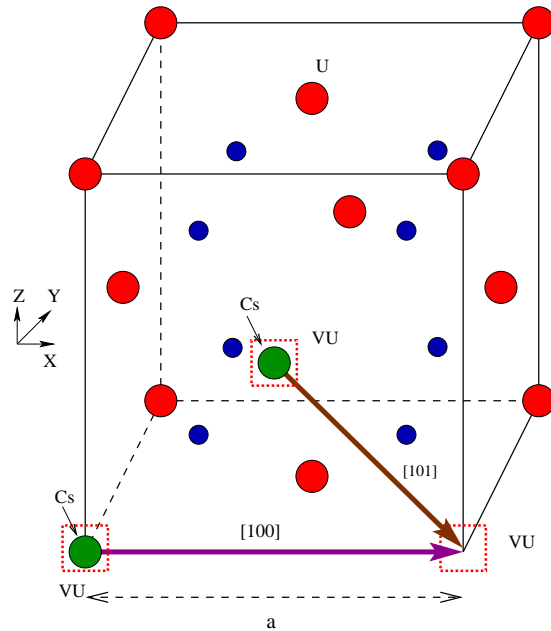
Dans certains essais VERCORS ainsi que dans des études expérimentales réalisées à partir de combustible irradié (Walker et al. [1996]), les taux et les cinétiques de relâchement du césium et du xénon sont assez similaires. Ce comportement pourrait être attribué à un mécanisme de diffusion limitant similaire. De même, les cinétiques de relâchement de l'iode sont similaires à celles du césium dans certaines conditions, malgré la différence de rendement de fission de ces deux produits de fission.

Nous avons donc étudié la migration du césium dans le dioxyde d'uranium via les lacunes cationiques du réseau afin de déterminer la direction de diffusion la plus favorable énergétiquement. L'énergie de migration du césium ainsi déterminée pourra être comparée à celle des lacunes d'uranium calculée dans l'approximation  $\text{GGA}+U$  au Chapitre précédent.

### IV-3.2 Énergies de migration du césium dans le dioxyde d'uranium

Dans la structure de type c.f.c. du dioxyde d'uranium, la diffusion du césium via les lacunes d'uranium peut se faire soit dans la direction  $[100]$ , soit dans la direction  $[101]$  comme

schématisé sur la Figure IV-3.1. Nous avons étudié ces deux directions de diffusion afin de déterminer le chemin le plus favorable pour la diffusion du césium via les lacunes cationiques ainsi que l'énergie de migration associée.



**Figure IV-3.1** – Mécanismes de diffusion du césium via les lacunes d'uranium. Les atomes de césium sont représentés par les sphères vertes, les atomes d'uranium par les sphères rouges et les atomes d'oxygène par les sphères bleues. Les sites lacunaires sont schématisés par les carrés rouges.

Les calculs ont été réalisés en GGA+ $U$  sur une maille de 95 atomes sur une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 480 eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué sur une grille de  $4 \times 4 \times 4$  points  $\mathbf{k}$ . Le paramètre de maille utilisé est le paramètre de maille à l'équilibre calculé pour  $\text{UO}_2$  en GGA+ $U$ , soit 5.52 Å. Les atomes ont été relaxés à volume constant sans modification de la forme de la cellule.

De même que dans le cadre de l'étude de l'auto-diffusion de l'uranium dans le dioxyde d'uranium, une seule configuration intermédiaire (le point de col supposé) entre les positions initiale et finale a été utilisée car les temps de calculs pour l'étude de la diffusion d'un atome dans une cellule de 95 atomes sont longs.

Les résultats de notre étude montrent que la direction la plus favorable pour la diffusion du césium dans  $\text{UO}_2$  est la direction [101] avec une énergie de migration de 2.72 eV. Les effets des relaxations atomiques sont élevés dans cette direction de diffusion. En effet, au point col, les atomes d'oxygène les plus proches de l'atome migrant se déplacent de 0.96 Å selon l'axe  $\mathbf{Y}$ . Dans la direction [100], les effets de relaxation sont moins importants et l'énergie de migration est de 4.58 eV. Un déplacement de 0.17 Å est observé au point de col pour les atomes d'uranium les plus proches de l'atome migrant, et les atome d'oxygène en plus proches voisins se déplacent de 0.33 Å. Comme dans le cas de l'uranium, la diffusion du césium est donc très anisotrope et la direction privilégiée est la direction [101]. Les énergies de migration du césium pour ces deux directions de diffusion sont moins élevées que celles des lacunes d'uranium déterminées

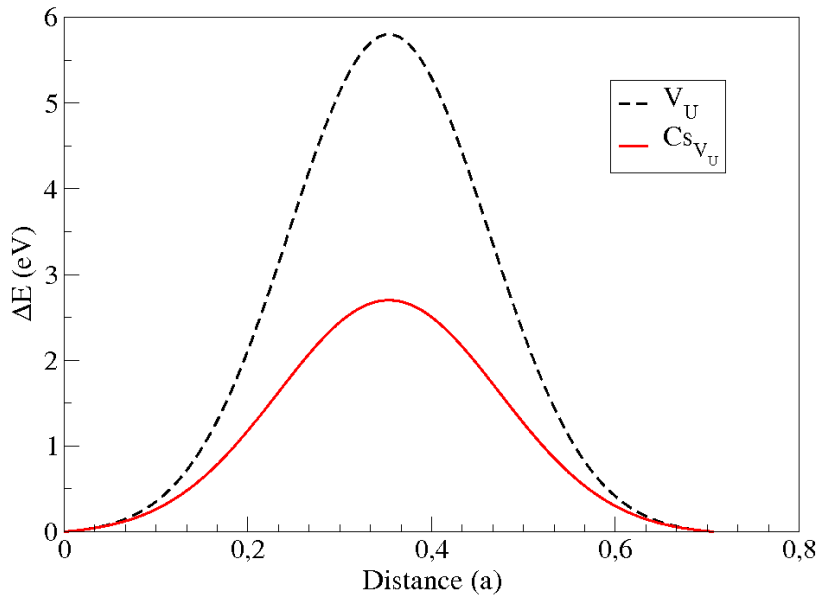


au Chapitre III dans l'une ou l'autre des directions de diffusion (respectivement 8.24 eV et 5.60 eV pour les directions [100] et [101]) dans l'approximation GGA+ $U$  (voir Figure IV-3.2). Ceci montre que la diffusion de l'uranium est le mécanisme limitant qui contrôle la diffusion du césium.

La barrière de migration calculée nous permet de déterminer la direction de diffusion la plus favorable pour la diffusion du césium mais cette énergie est indépendante de la stœchiométrie du combustible et de la température. Elle ne peut donc pas être directement comparée aux énergies de migration issues de mesures expérimentales. Pour cela nous devons calculer l'énergie d'Arrhénius de migration du césium via les lacunes d'uranium dans  $\text{UO}_{2\pm x}$ . Cette énergie est égale à la somme de l'énergie de migration du césium et de l'énergie de solubilisation du césium dans une lacune d'uranium qui dépend de la stœchiométrie du combustible et de la température (voir équation (IV-3.1)).

$$E_{Cs \in V_U}^{Arr} = E_{Cs \in V_U}^{mig} + E_{Cs \in V_U}^{sol} \quad (\text{IV-3.1})$$

Les énergies d'Arrhénius pour la migration du césium via les lacunes cationiques sont comparées à celles des lacunes d'uranium dans  $\text{UO}_{2\pm x}$  (voir Tableau IV-3.1).



**Figure IV-3.2** – Comparaison des barrières de migration du césium et des lacunes d'uranium dans la direction [101] déterminées dans l'approximation GGA+ $U$ .

Si l'on considère uniquement le mécanisme de diffusion via les lacunes d'uranium, nous pouvons conclure que la diffusion du césium dans le dioxyde d'uranium est contrôlée par l'auto-diffusion de l'uranium quelle que soit la stœchiométrie du combustible. L'énergie de migration du césium mesurée expérimentalement correspond alors à l'énergie de migration d'une lacune

Stœchiométrie	$E_{Cs \in V_U}^{Arr}$ (eV)	$E_{Cs \in V_U}^{Arr}$ (eV)
UO <sub>2+x</sub>	0.72	4.8
UO <sub>2</sub>	2.9	8.8
UO <sub>2-x</sub>	3.6	12.8

**Tableau IV-3.1** – Énergies d'Arrhénus de migration du césium via une lacune cationique et d'une lacune d'uranium dans le cadre du PDM déterminées en GGA+*U* sur des cellules de 95 atomes pour  $T = 0$  K.

d'uranium. Prussin et al. [1988] ont déterminé au cours d'expériences en post-irradiation sur du combustible UO<sub>2</sub> soumis à des températures comprises entre 1723 et 2023 K, une énergie de migration pour le césium de  $4.3 \pm 0.5$  eV. Cette énergie est en bon accord avec l'énergie d'Arrhénus d'une lacune d'uranium en sur-stœchiométrie déterminée au Chapitre III ( $E_{V_U}^{Arr} = 4.8$  eV en GGA+*U* et  $E_{V_U}^{Arr} = 3.8$  en GGA) pour  $T = 0$  K. Les études expérimentales de Akabori et Fukuda [1991] réalisées sur du combustible (Th,U)O<sub>2</sub> à très faible taux de combustion ont permis de déterminer une énergie de migration du césium dans l'oxyde mixte de 4.8 eV pour un taux de combustion de 50 MWj/t, et de 6.9 eV pour un taux de combustion de 1500 MWj/t. Ces énergies de migration sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par Prussin et al. [1988] sur du combustible UO<sub>2</sub>. De plus, du fait des très faibles taux de combustion au cours de cette étude, nous pouvons supposer que le césium se trouve sous forme atomique et non sous forme de précipité (le césium ne réagit pas avec d'autres produits de fission pour former des composés pour de si faibles taux de combustion). Les énergies de migration de ces auteurs sont donc comparables à celles d'une diffusion atomique intragranulaire.

Nous pouvons cependant remarquer que dans leur étude par des calculs empiriques, Busker et al. [2000] suggèrent que le césium migre en sous-stœchiométrie par le biais d'une lacune d'uranium et de une ou deux lacunes d'oxygène. L'énergie de formation du site de piégeage étant comprise entre 4.8 et 5.8 eV selon la coordination des lacunes d'oxygène, et l'énergie de migration du césium étant de 1.1 eV, le processus de migration a une enthalpie de 5.9 eV. L'enthalpie de migration expérimentale des lacunes d'uranium dans UO<sub>2-x</sub> étant de 5 à 7.8 eV selon la stœchiométrie, ces auteurs en déduisent que la migration des cations est le mécanisme limitant. Dans l'oxyde stœchiométrique UO<sub>2</sub>, d'après Busker et al. [2000], bien que le site de piégeage du césium soit la lacune d'uranium, un processus similaire est responsable de la migration du césium. L'association d'une lacune d'uranium avec deux lacunes d'oxygène conduit à la formation d'un cluster de CsU<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec une enthalpie relative de formation de 4.0 eV et une enthalpie de migration interne du césium de 0.7 eV. L'enthalpie de migration totale est donc de 4.7 eV, ce qui est plus faible que l'enthalpie de migration d'une lacune d'uranium (5.6 eV). La diffusion va donc dépendre de l'auto-diffusion des lacunes d'uranium. Dans UO<sub>2+x</sub>, bien que l'enthalpie de formation d'un atome de césium dans le site uranium d'une bilacune, soit plus faible que celle d'un atome de césium dans le site uranium d'un défaut de Schottky, c'est le défaut de Schottky qui est responsable de la diffusion interne du césium car l'enthalpie de migration est fortement réduite avec l'ajout d'une lacune d'oxygène supplémentaire. Le mécanisme de migration total a une énergie de 3.4 eV, ce qui est plus élevé que l'enthalpie de migration de la lacune d'uranium dans UO<sub>2+x</sub> (2.6 eV). La migration du césium est donc le mécanisme limi-

tant et l'énergie de migration mesurée expérimentalement correspond à celle pour la migration du césium. Ces résultats sont intéressants mais suggèrent que la concentration en défauts de Schottky dans le combustible stœchiométrique et non-stœchiométrique soit suffisamment élevée pour que la probabilité de trouver l'atome de césium migrant à proximité d'un tel défaut soit élevée. Nos calculs de concentrations de défauts au Chapitre III ont montré au contraire que la concentration en défauts de Schottky et en lacunes sont toujours très faibles.

Ce type d'études est intéressant pour l'interprétation du comportement des produits de fission dans les essais VERCORS car il a été observé une cinétique de relâchement similaire entre le césium, l'iode et le xénon dans l'essai VERCORS 4, réalisé en atmosphère réductrice (voir Figure A-3.1 de l'Annexe A-3), et une cinétique de relâchement similaire entre le césium et l'iode dans l'essai VERCORS 5 (voir Figure A-3.2 de l'Annexe A-3) réalisé en atmosphère oxydante. Ces deux essais ont été effectués sur du combustible  $UO_2$  irradié avec un taux de combustion de 38.3 GWj/t. Le césium, l'iode et le xénon ont cependant des rendements de fission très différents, et la formation d'un composé tel que CsI est donc exclue pour interpréter ces courbes de relâchement. La similitude entre les cinétiques et les taux de relâchement peut s'expliquer par un mécanisme de relâchement identique pour ces trois produits de fission dans les conditions de ces essais. En effet, ces produits de fission volatils, aux températures des essais VERCORS sont susceptibles de diffuser dans les grains de combustible. Une fois arrivés aux joints de grains, ils peuvent être relâchés hors du combustible par les canaux formés par l'interconnexion des bulles de gaz jusqu'à la surface du combustible. Si ces produits de fission diffusent tous trois jusqu'aux joints de grains par le même mécanisme, la diffusion des lacunes d'uranium, et que ce mécanisme est l'étape limitante de leur diffusion, nous pouvons expliquer dans cette hypothèse les cinétiques de relâchement observées dans les essais VERCORS 4 et 5. La différence de cinétique de relâchement pour le xénon dans l'essai VERCORS 5 pourrait s'expliquer par un mécanisme de diffusion différent, le xénon peut être piégé dans le combustible dans des bulles de gaz. De même, Walker et al. [1996] observent dans du combustible irradié à fort taux de combustion en condition normale de fonctionnement, pour des températures supérieures à 1473 K, un comportement similaire entre le césium et le xénon. Il assimile le coefficient de diffusion du césium à celui du xénon. Ce comportement similaire vis à vis de la diffusion dans le combustible pourrait être expliqué par le fait que ces deux produits de fission diffusent via les lacunes cationiques qui est le mécanisme limitant pour la diffusion.

## IV-4 Conclusion du Chapitre

Nous avons étudié au cours de ce chapitre le comportement du césium dans le combustible du point de vue de sa solubilité et de sa capacité à former des précipités solides par réaction avec d'autres produits de fission ou avec le combustible. Nous avons notamment considéré l'interdépendance du césium et du molybdène dans le combustible par la formation d'un molybdate de césium. L'aspect diffusif du césium dans le dioxyde d'uranium a ensuite été traité.

Les études d'incorporation du césium et du molybdène dans le dioxyde d'uranium ont permis de montrer que le césium est très peu soluble dans le dioxyde d'uranium, en accord

avec les études expérimentales. Le molybdène est beaucoup plus soluble que le césium dans le combustible. Nos calculs montrent que les effets de relaxation des atomes sont importants et doivent être pris en compte pour déterminer les énergies d'incorporation et de solubilisation de ces deux éléments dans le combustible. Pour une température donnée, l'énergie de solubilisation des produits de fission césium et molybdène diminue quand l'oxydation du combustible augmente. En sur-stœchiométrie, celle-ci augmente avec la température. La faible solubilité du césium dans la matrice combustible implique que ce produit de fission est disponible pour réagir avec les éléments du combustible ou d'autres produits de fission. Cet élément réactif est donc susceptible de précipiter dans le combustible sous forme d'oxydes simples, sous forme d'oxydes ternaires ou encore sous forme métallique.

L'étude de la structure électronique des oxydes de césium et de molybdène les plus usuels dans le combustible ainsi que celle des composés solides uranate, molybdate et zirconate de césium nous a permis de déterminer la stabilité relative de ces phases et les valeurs des potentiels d'oxygène à partir desquelles ces phases peuvent se former à basse température. Nous montrons qu'aux potentiels d'oxygène rencontrés dans le combustible irradié, la formation des oxydes  $\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{MoO}_2(\text{s})$  est possible et que la formation des oxydes ternaires de césium est favorisée par rapport à celle des oxydes simples. Le molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  étant vraisemblablement l'oxyde ternaire le plus stable en sur-stœchiométrie en bon accord avec les études thermochimiques antérieures.  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  joue un rôle important dans la chimie du césium dans le combustible nucléaire.

Nous avons pu montrer que la diffusion du césium via les lacunes cationiques, comme la diffusion des lacunes d'uranium, est fortement anisotrope dans le dioxyde d'uranium. La diffusion se fait préférentiellement dans la direction [101]. De plus, si l'on suppose que la diffusion du césium se fait via les lacunes d'uranium, alors la diffusion des lacunes cationiques est le mécanisme limitant pour la diffusion du césium dans le combustible. L'énergie de diffusion apparente du césium mesurée expérimentalement correspond donc à celle des lacunes d'uranium. Nos résultats sont en accord satisfaisant avec l'expérience. Ils permettent d'apporter une explication aux comportements similaires du césium et du xénon observés dans certains essais VERCORS, et dans d'autres études expérimentales sur du combustible irradié.

## Conclusion

# Conclusion

La connaissance du comportement des produits de fission est très importante en cas d'hypothétique accident grave de réacteur nucléaire, mais également pour l'évolution des propriétés du combustible sous irradiation (conductivité thermique, volume, stœchiométrie), qui sont influencées par la forme chimique des produits de fission. Le césium est un produit de fission qui présente un intérêt à la fois d'un point de vue de la sûreté des réacteurs car il est très radiotoxique et serait libéré en grande quantité hors du combustible en cas d'accident, mais également pour les propriétés du combustible sous irradiation car il est très réactif et peut former des précipités solides en réagissant avec d'autres produits de fission, le combustible ou encore la gaine. L'objectif essentiel de cette étude était d'apporter, par une approche théorique, des informations sur le comportement du produit de fission césium dans le combustible nucléaire. Des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont donc été effectués, avec l'utilisation de fonctionnelles plus performantes que celles utilisées jusqu'ici (GGA et GGA+ $U$ ), pour étudier la solubilité et la diffusion de ce produit de fission dans le combustible ainsi que la formation de précipités solides de césium.

Ces méthodes ont été testées dans un premier temps sur les propriétés du cristal parfait  $\text{UO}_2$  en comparant les différentes approximations entre elles ainsi qu'aux données expérimentales afin de valider notre démarche. Nous avons pu montrer que les résultats obtenus dans l'approximation GGA sans le terme  $U$  sont en accord raisonnable avec les données expérimentales pour ce qui est du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et du module d'incompressibilité et conduisent à des résultats en meilleur accord avec l'expérience que l'approximation LDA, connue pour surestimer la cohésion des solides. L'approximation GGA+ $U$  améliore encore l'accord de ces grandeurs aux valeurs expérimentales, et surtout, elle est la seule permettant de reproduire les propriétés d'isolant antiferromagnétique du dioxyde d'uranium avec une largeur de la bande interdite plus proche de la valeur expérimentale pour  $U = 4.0$  eV.

L'étude des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium est un préalable indispensable à celle du comportement des produits de fission dans le combustible car ils constituent des sites de piégeage pour incorporer les produits de fission. Une étude énergétique des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium a donc été menée dans les approximations GGA et GGA+ $U$ . L'évolution des concentrations de défauts en fonction de la stœchiométrie et de la température a notamment été abordée. Les résultats obtenus permettent d'expliquer le phénomène d'oxydation spontanée du combustible au contact de l'oxygène. Nous avons pu montrer que les défauts oxygène sont plus facilement formés que les défauts uranium et que les effets de corrélations des électrons  $5f$  affectent plus fortement les défauts uranium que les défauts oxygène. Le modèle PDM utilisé pour étudier l'évolution des concentrations de défauts en fonction de la

stœchiométrie et de la température permet de reproduire le fait que les défauts d'oxygène sont majoritaires quelle que soit la stœchiométrie du combustible dans l'approximation GGA+ $U$  seulement, dans la limite de validité du modèle. Un résultat important est que les énergies de formation des paires de Frenkel, des défauts de Schottky et des bilacunes sont très sensibles à l'interaction entre défauts et sont mal décrites dans le cadre d'un modèle de défauts indépendants.

Nous avons ensuite étudié l'auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans  $\text{UO}_2$  par la méthode NEB qui permet de déterminer le chemin de migration de plus faible énergie. Nous avons considéré deux mécanismes de diffusion pour l'oxygène : un mécanisme lacunaire et un mécanisme par les sites interstitiels de la matrice. La diffusion des lacunes d'oxygène est fortement anisotrope dans le dioxyde d'uranium, et la direction [100] est la plus favorable énergétiquement. La diffusion via les sites interstitiels de la matrice se fait par diffusion d'un atome d'oxygène dans un site interstitiel octaédrique en combinaison avec un atome d'oxygène du cristal. L'introduction du terme de corrélation  $U$  diminue légèrement l'énergie de migration des lacunes anioniques. En revanche, il a une forte influence sur les énergies de migration des interstitiels par mécanisme de diffusion combiné : il conduit à une inversion de la barrière de migration par la stabilisation de clusters d'oxygène de type clusters de Willis. Nos résultats montrent que dans le composé stœchiométrique, les lacunes et les interstitiels contribuent presque également à la diffusion alors qu'en sous-stœchiométrie la diffusion des lacunes est favorisée et en sur-stœchiométrie, la diffusion des interstitiels est plus favorable.

La diffusion des lacunes d'uranium est également fortement anisotrope et se fait préférentiellement dans la direction [101]. L'énergie d'Arrhénius la plus faible est obtenue en sur-stœchiométrie, la valeur calculée est en accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Nous retrouvons par le calcul le fait que dans la structure de type fluorine du dioxyde d'uranium, les anions sont beaucoup plus mobiles que les cations. Cette étude a également permis de montrer que les effets de corrélations ont une plus forte influence sur les barrières de migration des lacunes d'uranium que d'oxygène. De manière générale les relaxations atomiques jouent un rôle important dans l'abaissement des barrières d'énergie de migration des atomes d'oxygène et d'uranium.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement du césium dans le combustible. Nous avons ainsi montré que cet élément est légèrement soluble dans les lacunes d'uranium (en GGA et GGA+ $U$ ) et les bilacunes (en GGA+ $U$ ) dans le combustible sur-stœchiométrique, alors que dans les autres régimes de stœchiométrie il est insoluble. La fission a tendance à oxyder le combustible qui se trouve probablement dans un domaine légèrement sur-stœchiométrique. Nous avons donc émis l'hypothèse que la fraction de césium solubilisée dans le dioxyde d'uranium peut diffuser dans le combustible jusqu'aux joints de grains essentiellement par l'intermédiaire des lacunes d'uranium. Les énergies de migration du césium dans le dioxyde d'uranium calculées en GGA+ $U$  ont montré que la diffusion du césium est anisotrope et privilégiée dans la direction [101]. L'étape limitante pour la diffusion du césium dans le combustible est l'auto-diffusion des lacunes cationiques d'uranium, et l'énergie apparente de migration du césium déterminée en sur-stœchiométrie est en meilleur accord avec les données expérimentales que les valeurs surestimées, calculées à partir de potentiels empiriques. Ces résultats permettent d'apporter des renseignements pour l'interprétation d'études expérimentales.

La fraction de césium insoluble dans le combustible est disponible pour réagir avec les

éléments du combustible ou d'autres produits de fission pour un potentiel d'oxygène et une température donnés. Cet élément réactif est donc susceptible de précipiter dans le combustible sous forme d'oxydes simples, sous forme d'oxydes ternaires ou encore dans les inclusions métalliques. Le césium et le molybdène sont susceptibles de réagir ensemble dans le combustible pour former un molybdate de césium. Le molybdène est un produit de fission présentant un rendement de fission très élevé, et est important dans la chimie du combustible car il a une influence sur l'oxydation du combustible. Son interaction possible avec le césium peut modifier le comportement du césium dans le combustible mais également la chimie du combustible. L'interaction du césium avec le zirconium de la gaine peut poser des problèmes de corrosion de cette dernière. De plus le zirconium est un produit de fission généré en quantité non négligeable et qui peut réagir avec le césium pour former des zirconates. Nous avons donc étudié le comportement du césium vis à vis de la formation de phases solides d'oxydes simples et d'oxydes ternaires par réaction avec le combustible, le molybdène ou encore le zirconium.

L'étude de la solubilité du molybdène dans le dioxyde d'uranium est une étape indispensable à l'étude de la solubilité des oxydes de molybdène dans le combustible. Nos résultats montrent que le molybdène est beaucoup plus soluble que le césium dans le combustible. Les effets de relaxation atomiques sont importants et doivent être pris en compte pour déterminer les énergies d'incorporation et de solubilisation de ces deux éléments dans le combustible. Pour une température donnée, l'énergie de solubilisation des produits de fission césium et molybdène diminue quand l'oxydation du combustible augmente. En sur-stœchiométrie, celle-ci augmente avec la température.

L'étude de la structure électronique des oxydes de césium et de molybdène les plus usuels dans le combustible ainsi que celle de quelques composés solides uranate, molybdate et zirconate de césium nous a permis de déterminer la stabilité relative de ces phases et les valeurs des potentiels d'oxygène à partir desquelles ces phases peuvent se former à basse température. Nous avons pu montrer qu'aux potentiels d'oxygène rencontrés dans le combustible irradié, la formation des oxydes  $\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{MoO}_2(\text{s})$  est possible et que la formation des oxydes ternaires de césium est favorisée par rapport à celle des oxydes simples. Le molybdate de césium  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  étant vraisemblablement l'oxyde ternaire le plus stable en sur-stœchiométrie en bon accord avec les études thermochimiques antérieures.  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  joue un rôle important dans la chimie du césium dans le combustible nucléaire.

Mentionnons que l'étude de la structure électronique des phases solides de césium a apporté des éléments de connaissance originaux sur les propriétés physico-chimiques, la cohésion et la nature des interactions chimiques en liaison avec les propriétés structurales de ces matériaux. Nos résultats sont en accord satisfaisant en particulier avec les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie de photoémission.

L'ensemble de cette étude a montré le rôle important sur les grandeurs physiques étudiées, de la prise en compte des effets de corrélation électronique des électrons  $5f$  de l'uranium.

Les perspectives ouvertes par ce travail sont multiples. En ce qui concerne les mécanismes de diffusion du césium, nous avons montré que dans l'oxyde d'uranium sur-stœchiométrique, mise à part la lacune d'uranium, le deuxième site le plus favorable pour l'incorporation du césium est le site uranium d'une bilacune et que en sous-stœchiométrie, le site d'uranium du défaut de Schottky est le plus favorable. Il pourrait donc être intéressant de poursuivre l'étude



de la diffusion du césium en supposant une diffusion par des mécanismes plus complexes incluant une lacune cationique assistée par une ou deux lacunes d'oxygène.

Par ailleurs, il a été observé expérimentalement un comportement similaire du xénon et du césium vis à vis de leur relâchement hors du combustible. Ceci suggère un mécanisme de diffusion similaire pour ces deux produits de fission dans le grain jusqu'aux joints de grains, d'où ils seraient relâchés hors du combustible par le réseau formé par l'interconnection des bulles de gaz. Il pourrait donc être intéressant d'étudier la diffusion du xénon dans le combustible via les lacunes cationiques afin de déterminer le mécanisme limitant pour la diffusion de ce produit de fission dans le combustible.

Plus généralement, il serait souhaitable d'étendre les études théoriques *ab initio* en tenant compte des corrélations électroniques entre électrons 5f à l'étude systématique de la solubilité et de la diffusion d'autres produits de fission volatils d'intérêt majeur dans le combustible. Les résultats obtenus pourront être utilisés dans des codes mécanistes visant à comprendre le comportement des produits de fission comme MFPR (Module for Fission Product Release).

# Bibliographie

# Bibliographie

- Akabori, M. et Fukuda, K. , *Release behavior of cesium in irradiated (Th,U)O<sub>2</sub>*, J. Nucl. Mater., **186**, p. 47–53, **1991**.
- Anisimov, V.I. , Solovyev, I.V. , Korotin, M.A. , Czyzyk, M.T. , et Sawatzky, G.A. , *Density-functional theory and NiO photoemission spectra*, Phys. Rev. B, **48**, p. 16929–16934, **1993**.
- Anisimov, V.I. , Zaanen, J. , et Andersen, O.K. , *Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I*, Phys. Rev. B, **44(3)**, p. 943–954, **1991**.
- Aronson, S. , Roof, R.B. , et Belle, J. , *Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide*, J. Chem. Phys., **27(1)**, p. 137–144, **1957**.
- Auskern, A.B. et Belle, J. , *Oxygen ion self-diffusion in uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., **3**, p. 267–276, **1961**.
- Bachelet, G.B. , Hamann, D.R. , et Schlüter, M. , *Pseudopotentials that work : from H to Pu*, Phys. Rev. B, **26**, p. 4199–4228, **1982**.
- Baer, Y. et Schoenes, J. , *Electronic structure and Coulomb correlation energy in UO<sub>2</sub> single crystal*, Solid St. Commun., **33**, p. 885–888, **1980**.
- Bailly, H. , Ménessier, D. , et Prunier, C. , *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides*, Eyrolles, **1997**.
- Ball, R.G.J. , Burns, W.G. , Henshaw, J. , Mignanelli, M.A. , et Potter, P.E. , *The chemical constitution of the fuel-clad gap in oxide fuel pins for nuclear reactors*, J. Nucl. Mater., **167**, p. 191–204, **1989**.
- Barsis, E. et Taylor, A. , *F-vacancy conductivity in BaF<sub>2</sub> crystals*, J. Chem. Phys., **48(10)**, p. 4357–4361, **1968a**.
- Barsis, E. et Taylor, A. , *Interstitial conduction in BaF<sub>2</sub> crystals*, J. Chem. Phys., **48(10)**, p. 4362–4367, **1968b**.
- Bayoglu, A.S. et Lorenzelli, R. , *Etude de la diffusion chimique de l'oxygène dans PuO<sub>2-x</sub> par dilatométrie et thermogravimétrie*, J. Nucl. Mater., **82**, p. 403–410, **1979**.
- Beatham, N. et Orchard, A.F. , *X-ray and UV photoelectron spectra of the oxides NbO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **16**, p. 77–86, **1979**.

- Belle, J. , *Oxygen and uranium diffusion in uranium dioxide (a review)*, J. Nucl. Mater., **30**, p. 3–15, **1969**.
- Berardinelli, S.P. et Kraus, D.L. , *Thermal decomposition of the higher oxides of cesium in the temperature range 320-500.deg.*, Inorg. Chem., **13**, p. 189–191, **1974**.
- Bevan, D.J.M. et Lawton, S.E. , *Cuboctahedral anion clusters in fluorite-related superstructures : geometrical calculations*, Acta Cryst., **B42**, p. 55–58, **1986**.
- Birch, F. , *Finite elastic strain of cubic crystals*, Phys. Rev., **71**, p. 809–824, **1947**.
- Bittel, J.T. , Sjodahl, L.H. , et White, J.F. , *Steam oxydation kinetics and oxygen diffusion in  $UO_2$  at high temperatures*, J. Am. Ceram. Soc., **52(8)**, p. 446–451, **1969**.
- Blöchl, P.E. , *Projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, **50**, p. 17953–17979, **1994**.
- Blöchl, P.E. , Jepsen, O. , et Andersen, O.K. , *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **49**, p. 16223, **1994**.
- Brillant, G. , *Interprétation et modélisation préliminaire du relâchement de Ba, Mo, Ru, Cs depuis  $UO_2$  taux de combustion moyen*, Rap. tech. SEMIC-2005-245, IRSN, **2005**.
- Brillant, G. et Pasturel, A. , *Study of Barium and Zirconium stability in  $UO_{2\pm x}$  by density functional calculations*, Phys. Rev. B, **77**, p. 184110, **2008**.
- Brooks, M.S.S. et Kelly, P.J. , *On the cohesive energy and charge density of uranium dioxide*, Solid St. Commun., **45**, p. 689–692, **1983**.
- Burlet, P. , Rossat-Mignod, J. , Vuevel, S. , Vogt, O. , Spirlet, J.C. , et Rebivant, J. , *Neutron diffraction on actinides*, J. Less Common Met., **121**, p. 121–139, **1986**.
- Busker, G. , Grimes, R.W. , et Bradford, M.R. , *The diffusion of iodine and caesium in the  $UO_{2\pm x}$  lattice*, J. Nucl. Mater., **279**, p. 46–50, **2000**.
- Busker, G. , Grimes, R.W. , et Bradford, M.R. , *The solution and diffusion of ruthenium in  $UO_{2\pm x}$* , J. Nucl. Mater., **312**, p. 156–162, **2003**.
- Caciuffo, R. , Amoretti, G. , Santini, P. , Lander, G.H. , Kulda, J. , et Du Plessis, P. de V. , *Magnetic excitations and dynamical Jahn-Teller distortions in  $UO_2$* , Phys. Rev. B, **59**, p. 13892–13900, **1999**.
- Casanova, E. , *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié lors d'un transitoire de puissance*, Thèse de doctorat, Université de Provence, **1998**.
- Catlow, C.R.A. , *Defect clusters in doped fluorite crystals*, J. Phys. C : Solid State Phys., **6**, p. 64–70, **1973**.
- Catlow, C.R.A. , *Vacancy migration in uranium dioxide*, J. Phys. C : Solid State Phys., **8**, p. L435–L438, **1975**.
- Catlow, C.R.A. , *Point defect and electronic properties of uranium dioxide*, Proc. R. Soc. London A, **353**, p. 533–561, **1977**.

- Catlow, C.R.A. , *Fission gas diffusion in uranium dioxide*, Proc. R. Soc. London A, **364**, p. 473–497, **1978**.
- Catlow, C.R.A. et Norgett, M.J. , *Shell model calculations of the energies of formation of point defects in alkaline earth fluorides*, J. Phys. C : Solid State Phys., **6**, p. 1325–1339, **1973**.
- Ceperley, D.M. et Alder, B.J. , *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett., **45**, p. 566–569, **1980**.
- Chase, L.L. , *Optical properties of CrO<sub>2</sub> and MoO<sub>2</sub> from 0.1 to 6 eV*, Phys. Rev. B, **10**, p. 2226–2231, **1974**.
- Chauvet, G. et Baptist, R. , *Inverse photoemission study of uranium dioxide*, Solid St. Commun., **43**, p. 793–796, **1982**.
- Chen, T.M. et Corbett, J.D. , *Synthetic study of three cesium zirconates. Crystal structure of Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>*, Chem. Mater., **1**, p. 40–45, **1989**.
- Chen, T.M. , Kauzlarich, S.M. , et Corbett, J.D. , *Reactions and products in the Cs-Zr-I-O system relevant to fission product chemistry-a review*, J. Nucl. Mater., **151**, p. 225–237, **1988**.
- Cheyne, B. , Chaud, P. , et Fischer, E. , *Base de données thermodynamiques Cs-Mo-O-U*, Rap. tech. , Thermodata - St Martin d'Herès, **2004**.
- Clément, B. , Hanniet-Girault, N. , Repetto, G. , Jacquemain, D. , Jones, A.V. , Kissane, M.P. , et von der Hardt, P. , *LWR severe accident simulation : synthesis of the results and interpretation of the first Phebus FP experiment FPT0*, Nucl. Eng. and Des., **226**, p. 5–82, **2003**.
- Collins, S.P. , Laundry, D. , Tang, C.C. , et Cernik, R.J. , *Magnetic X-ray powder diffraction from antiferromagnetic uranium dioxide*, J. Phys. : Condens. Matter, **7**, p. 223–229, **1995**.
- Colmenares, C.A. , *Oxidation mechanisms and catalytic properties of the actinides*, **15**, p. 257–364, **1984**.
- Contamin, P. , Bacmann, J.J. , et Marin, J.F. , *Autodiffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium surstoéchiométrique*, J. Nucl. Mater., **42**, p. 54–64, **1972**.
- Cordfunke, E.H.P. et Konings, R.J.M. , *Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel : a thermochemical approach*, J. Nucl. Mater., **152**, p. 301–309, **1988**.
- Cordfunke, E.H.P. et Konings, R.J.M. , *Thermochemical data for reactor materials and fission products*, North Holland, **1990**.
- Cordfunke, E.H.P. et Konings, R.J.M. , *Vapour pressures of some caesium compounds II. Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and Cs<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>*, J. of Chem. Thermodyn., **24**, p. 725–728, **1992**.
- Cordfunke, E.H.P. et Konings, R.J.M. , *The release of fission products from degraded UO<sub>2</sub> fuel : thermochemical aspects*, J. Nucl. Mater., **201**, p. 57–69, **1993**.

- Cordfunke, E.H.P. , Ouweltjes, W. , et Prins, G. , *Standard enthalpies of formation of uranium compounds-XIII Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>*, J. of Chem. Thermodyn., **18**, p. 503–509, **1986**.
- Cordfunke, E.H.P. , Ouweltjes, W. , et Van Vlaanderen, P. , *The standard molar enthalpy of formation of Cs<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>*, J. of Chem. Thermodyn., **19**, p. 1117–1120, **1987**.
- Cordfunke, E.H.P. , Van Egmond, A.B. , et Voorst, Van , *Investigation on cesium uranates-I-Characterization of the phases in the Cs-U-O system*, J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, p. 1433–1436, **1975**.
- Cox, L.E. , Ellis, W.P. , Cowan, R.D. , Allen, J.W. , Oh, S.J. , Lindeau, I. , Pate, B.B. , et Arko, A.J. , *Valence-band photoemission in UO<sub>2</sub>(111) near the 5d resonant photon energy*, Phys. Rev. B, **35**, p. 5761–5765, **1987**.
- Cox, P.A. , *Transition metal oxides*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- Cracknell, A.P. et M.R.Daniel, *Magnetic point groups, selection rules and the antiferromagnetic phase transition in UO<sub>2</sub>*, Proc. Phys. Soc., **92**, p. 705–712, **1967**.
- Crocombette, J.P. , *Ab initio energetics of some fission products (Kr, I, Cs, Sr, and He) in uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., **305**, p. 29–36, **2002**.
- Crocombette, J.P. , Jollet, F. , Thien Nga, L. , et Petit, T. , *Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide*, Phys. Rev. B, **64(104107)**, p. 1–12, **2001**.
- Cubicciotti, D. et Sanecki, J.E. , *Characterization of deposits on inside surfaces of LWR cladding*, J. Nucl. Mater., **78**, p. 96–111, **1978**.
- Czerminski, R. et Elber, R. , *Reaction path study of conformational transitions in flexible systems : Applications to peptides*, J. Chem. Phys., **92**, p. 5580–5601, **1990**.
- Dash, S. , Sood, D.D. , et Prasad, R. , *Phase diagram and thermodynamic calculations of alkali and alkaline earth metal zirconates*, J. Nucl. Mater., **228**, p. 83–116, **1996**.
- Davidson, E.R. , *Methods in computational molecular physics, NATO Advanced Study Institute, Series C*, t. 113, chap. 35, p. 95, Plenum, New York, **1983**.
- Dissanayake, M.A.K.L. et Chase, L.L. , *Optical properties of CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, and WO<sub>2</sub> in the range 0.2-6 eV*, Phys. Rev. B, **18**, p. 6872–6879, **1978**.
- Dolle, P. , Tomassini, M. , et Jupille, J. , *The desorption of oxygen in cesiated Ni(111) surfaces to form dioxygen species upon oxygen exposure*, Surf. Sci., **211**, p. 904–911, **1989**.
- Dubourg, R. , Faure-Geors, H. , Nicaise, G. , et Barrachin, M. , *Fission product release in the first two PHEBUS test FPT0 and FPT1*, J. Nucl. Mater., **235**, p. 2183–2208, **2005**.
- Ducros, G. , Malgouyres, P.P. , Kissane, M. , Boulaud, D. , et Durin, M. , *Fission product release under severe accidental conditions : general presentation of the program and synthesis of VERCORS 1-6 results*, Nucl. Eng. Design, **208**, p. 191–203, **2001**.

- Dudarev, S.L. , Botton, G.A. , Savrasov, S.Y. , Humphreys, C.J. , et Sutton, A.P. , *Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study*, Phys. Rev. B, **57**, p. 1505–1509, **1998**.
- Dudarev, S.L. , Liechtenstein, A.I. , Castell, M.R. , Briggs, G.A.D. , et Sutton, A.P. , *Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images*, Phys. Rev. B, **56**, p. 4900–4908, **1997a**.
- Dudarev, S.L. , Nguyen Manh, D. , et Sutton, A.P. , *Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide*, Phil. Mag. B, **75**, p. 613–628, **1997b**.
- Elber, R. et Karplus, M. , *A method for determining reaction paths in large molecules : Application to myoglobin*, Chem. Phys. Lett., **139**, p. 375–380, **1987**.
- Eyert, V. , Horny, R. , Höck, K-H , et Horn, S. , *Embedded Peierls instability and the electronic structure of MoO<sub>2</sub>*, J. Phys. : Condens. Matter, **12**, p. 4923–4946, **2000**.
- Faber Jr, J. et Lander, G.H. , *Neutron diffraction study of UO<sub>2</sub> : antiferromagnetic state*, Phys. Rev. B, **14**, p. 1151–1164, **1976**.
- Faber Jr, J. , Lander, G.H. , et Cooper, B.R. , *Neutron-diffraction study of UO<sub>2</sub> : observation of an internal distortion*, Phys. Rev. Lett., **35**, p. 1770–1773, **1975**.
- Fee, D.C. et Johnson, C.E. , *Phase equilibria in the Cs-U-O system in the temperature range from 873 to 1273K*, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, p. 1375–1381, **1978**.
- Fee, D.C. et Johnson, C.E. , *Cesium thermomigration and reaction in nuclear fuels*, J. Nucl. Mater., **96**, p. 71–79, **1981a**.
- Fee, D.C. et Johnson, C.E. , *Cesium-Uranium-Oxygen chemistry in uranium-plutonium oxide fast reactor fuel pins*, J. Nucl. Mater., **99**, p. 107–116, **1981b**.
- Fermi, E.R. , *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Zeitschrift für Physik A, **48**, p. 73–79, **1928**.
- Feynman, R.P. , *Forces in molecules*, Phys. Rev., **56**, p. 340–343, **1939**.
- Floyd, J.M. , J. of Ind. Technol., **11**, p. 589, **1973**.
- Frazer, B.C. , Shirane, G. , Cox, D.E. , et Olsen, C.E. , *Neutron diffraction study of antiferromagnetism in UO<sub>2</sub>*, Phys. Rev., **140**, p. A1448–A1452, **1965**.
- Freyss, M. , Petit, T. , et Crocombette, J.-P. , *Point defects in uranium dioxide : Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation*, J. Nucl. Mater., **347**, p. 44–51, **2005**.
- Gauthron, M. , *Introduction au génie nucléaire-Neutronique et matériaux*, t. 1, CEA, **1986**.

- Gemming, S. , Seifert, G. , Mühle, C. , Jansen, M. , Albu-Yaron, A. , Arad, T. , et Tenne, R. , *Electron microscopy, spectroscopy, and first-principles calculations of Cs<sub>2</sub>O*, J. Solid State Chem., **178**, p. 1190–1196, **2005**.
- Geng, H.Y. , Chen, Y. , Kaneta, Y. , Iwasawa, M. , Ohnuma, T. , et Kinoshita, M. , *Point defects and clustering in uranium dioxide by LSDA+U calculations*, Phys. Rev. B, **77**, p. 104120–1–104120–16, **2008**.
- Giachetti, G. et Sari, C. , *Behavior of molybdenum in mixed-oxide fuel*, Nucl. Technol., **31**, p. 62–69, **1976**.
- Gillilan, R.E. et Wilson, K.R. , *Shadowing, rare events, and rubber bands. A variational Verlet algorithm for molecular dynamics*, J. Chem. Phys., **97**, p. 1757–1772, **1992**.
- Gittus, J.H. , Matthews, J.R. , et Potter, P.E. , *Safety aspects of fuel behaviour during faults and accidents in pressurised water reactors and in liquid sodium cooled fast breeder reactors*, J. Nucl. Mater., **166**, p. 132–159, **1989**.
- Goedecker, S. , Teter, M. , et Hutter, J. , *Separable dual-space Gaussian pseudopotentials*, Phys. Rev. B, **54**, p. 1703–1710, **1996**.
- Goff, J.P. , Fak, B. , Hayes, W. , et Hutchings, M.T. , *Defect structure and oxygen diffusion in UO<sub>2+δ</sub>*, J. Nucl. Mater., **188**, p. 210–215, **1992**.
- Grimes, G.W. et Catlow, C.R.A. , *The stability of fission products in uranium dioxide*, Phil. Trans. R. Soc. London A, **335**, p. 609–634, **1991**.
- Gupta, F. , Brillant, G. , et Pasturel, A. , *Correlation effects and energetics of point defects in uranium dioxide : a first principle investigation*, Phil. Mag., **87(17)**, p. 2561–2569, **2007**.
- Hamann, D.R. , Schlüter, M. , et Chiang, C. , *Norm-conserving pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett., **43**, p. 1494–1497, **1979**.
- Hamman, D.R. , Schülter, M. , et Chiang, C. , *Norm-conserving pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett., **43**, p. 1494–1497, **1979**.
- Hawkins, R.J. et Alcock, C.B. , *A study of cation diffusion in UO<sub>2+x</sub> and ThO<sub>2</sub> using  $\alpha$ -ray spectrometry*, J. Nucl. Mater., **26**, p. 112–122, **1968**.
- Hedin, L. et Lundquist, B.I. , *Explicit local exchange-correlation potentials*, J. Phys. C. : Solid State Phys., **4**, p. 2064–2083, **1971**.
- Henkelman, G. , Johannesson, G. , et Jonsson, H. , *”Methods for finding saddle points and minimum energy paths” in Progress on theoretical chemistry and physics*, Kluwer Academic, New York, **2000a**.
- Henkelman, G. et Jonsson, H. , *Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points*, J. Chem. Phys., **113(22)**, p. 9978–9985, **2000**.



- Henkelman, G. , Uberuaga, B.P. , et Jonsson, H. , *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*, J. Chem. Phys., **113(22)**, p. 9901–9904, **2000b**.
- Herring, C. , *A new method for calculating wave functions in crystals*, Phys. Rev., **57**, p. 1169–1177, **1940**.
- Hohenberg, P. et Kohn, W. , *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev., **136(3)**, p. B864–B871, **1964**.
- Hu, C.D. et Langreth, D.C. , *A spin dependent version of the Langreth-Mehl exchange-correlation functional*, Phys. Scr., **32**, p. 391–396, **1985**.
- Huang, J. , Yamawaki, M. , Yamaguchi, K. , Ono, F. , Yasumoto, M. , Sakurai, H. , et Sugimoto, J. , *Vaporisation properties of Cs<sub>2</sub>U<sub>4</sub>O<sub>12</sub> in LWR severe accident simulation conditions*, J. Nucl. Mater., **270**, p. 259–264, **1999**.
- Hutchings, M.T. , *High-temperature studies of UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> using neutron scattering techniques*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **83**, p. 1083–1103, **1987**.
- Ikuhima, K. , Tsutsui, S. , Haga, Y. , Yasuoka, H. , Walstedt, R.E. , Masaki, N.M. , Nakamura, A. , Nasu, S. , et Onuki, Y. , *First-order phase transition in UO<sub>2</sub> : <sup>235</sup>U and <sup>17</sup>O NMR study*, Phys. Rev. B, **63**, p. 104404–104414, **2001**.
- Imoto, S. , *Chemical state of fission products in irradiated UO<sub>2</sub>*, J. Nucl. Mater., **140**, p. 19–27, **1986**.
- Iwasawa, M. , Chen, Y. , Kaneta, Y. , Ohnuma, T. , Geng, H.Y. , et Kinoshita, M. , *First-principles calculation of point defects in uranium dioxide*, Mater. Trans., **47**, p. 2651–2657, **2006**.
- Jackson, R. , Catlow, C.R.A. , et Murray, A.D. , *Point defect calculations on UO<sub>2</sub>*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **83**, p. 1171–1176, **1987**.
- Jackson, R.A. , Murray, A.D. , Harding, J.H. , et Catlow, C.R.A. , *The calculation of defect parameters in UO<sub>2</sub>*, Phil. Mag. A, **53**, p. 27–50, **1986**.
- Jacquemain, D. et Bourdon, S. , *FPT1 final report*, Rap. tech. IP/00/479/12/2000, IRSN, **2000**.
- Jepsen, O. et Andersen, O.K. , *The electronic structure of h.c.p. Ytterbium*, Solid St. Commun., **9**, p. 1763–1767, **1971**.
- Johnson, D.D. , *Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations*, Phys. Rev. B, **38**, p. 12087–12822, **1988**.
- Johnson, I. , *Mass spectrometric study of the vaporization of cesium and sodium molybdates*, J. Phys. Chem., **79**, p. 722–726, **1975**.
- Jonsson, H. , Mills, G. , et Jacobsen, K.W. , *"Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions" in Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*, p. 385, World Scientific, Singapore, **1998**.

- Jupille, J. , Dolle, P. , et Besançon, M. , *Ionic species formed in presence of lithium, potassium and cesium*, Surf. Sci., **260**, p. 271–285, **1992**.
- Kim, K.C. et Olander, D.R. , *Oxygen diffusion in  $UO_{2-x}$* , J. Nucl. Mater., **102**, p. 192–199, **1981**.
- Kleykamp, H. , *The chemical state of the fission products in oxide fuels*, J. Nucl. Mater., **131**, p. 221–246, **1985**.
- Kleykamp, H. , *The solubility of selected fission products in  $UO_2$  and  $(U,Pu)O_2$* , J. Nucl. Mater., **206**, p. 82–86, **1993**.
- Knights, C.F. et Phillips, B.A. , *The Cs-O system : phase diagram and oxygen potentials*, J. Nucl. Mater., **84**, p. 196–206, **1979**.
- Kohn, W. et Sham, L.J. , *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev., **140**, p. A1133– A1138, **1965**.
- Kools, F.X.N.M. , Koster, A.S. , et Rieck, G.D. , *The structure of potassium, rubidium and caesium molybdate and tungstate*, Acta Cryst. B, **26(5)**, p. 1974–1977, **1970**.
- Kotani, A. et Yamazaki, T. , *Systematic analysis of core photoemission spectra for actinide di-oxides and rare-earth sesqui-oxides*, Prog. Theor. Phys. Suppl., **108**, p. 117–131, **1992**.
- Kresse, G. et Furthmüller, J. , *Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, Comput. Mat. Sci., **6**, p. 15–50, **1996**.
- Kresse, G. et Furthmüller, J. , *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set*, Phys. Rev. B, **54**, p. 11169–11186, **1996**.
- Kresse, G. et Furthmüller, J. , réds., *VASP the guide*, <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>, **2006**.
- Kresse, G. et Hafner, J. , *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium*, Phys. Rev. B, **49**, p. 14251–14269, **1994**.
- Kresse, G. et Joubert, D. , *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B, **59(3)**, p. 1758–1775, **1999**.
- Kudin, K.N. , Scuseria, G.E. , et Martin, R.L. , *Hybrid density functional theory and the insulating gap of  $UO_2$* , Phys. Rev. Lett., **89(26)**, p. 266402–266405, **2002**.
- Kudo, T. , *VEGA program ; experimental study on radionuclides release from fuel*, Fuel Safety Research Meeting, Tokyo, Japan, **2005**.
- Langreth, D.C. et Mehl, M.J. , *Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional*, Phys. Rev. Lett., **47**, p. 446–450, **1981**.
- Laskowski, R. , Madsen, G.K.H. , Blaha, P. , et Schwarz, K. , *Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide : An ab initio study*, Phys. Rev. B, **69**, p. 140408, **2004**.
- Lemaignan, C. , *Science des matériaux pour le nucléaire*, EDP Sciences, **2004**.

- Leveque, J.P. , Andre, B. , Ducros, G. , Le Marois, G. , et Lhiaubet, G. , *The HEVA experimental program*, Nucl. Technol., **108(1)**, p. 33–44, **1994**.
- Lide, D.R. , réd., *Handbook of Chemistry and Physics*, chap. 5, p. 1, **1993**.
- Lidiard, A.B. , *Self-diffusion of uranium in  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **19**, p. 106–108, **1966**.
- Liechtenstein, A.I. , Anisimov, V.I. , et Zaanen, J. , *Density-functional theory and strong interactions : orbital ordering in Mott-Hubbard insulators*, Phys. Rev. B, **52**, p. 5467, **1995**.
- Lindemer, T.B. et Besmann, T.M. , *Thermodynamic review and calculations - alkali-metal oxide systems with nuclear fuels, fission products, and structural materials*, J. Nucl. Mater., **100**, p. 178–226, **1981**.
- Lindemer, T.B. et Besmann, T.M. , *Chemical thermodynamic representation of  $UO_{2+x}$* , J. Nucl. Mater., **130**, p. 473–488, **1985**.
- Lindner, R. et Schmitz, F. , *Naturforsch A*, **169**, p. 1373, **1961**.
- Maeda, K. , Tanaka, K. , Asaga, T. , et Furuya, A. , *Distributions of volatile fission products in or near the fuel-cladding gap of the FBR MOX fuel pins irradiated to high burn-up*, J. Nucl. Mater., **344**, p. 274–280, **2005**.
- Marin, J. F. et Contamin, P. , *Uranium and oxygen self-diffusion in  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **30**, p. 16–25, **1969**.
- Martin, D.G. , *The elastic constants of polycrystalline  $UO_2$  and (U, Pu) mixed oxides : a review and recommendations*, High Temp. High Pressures, **21**, p. 13–24, **1989**.
- Martin, P. , Ripert, M. , Carlot, G. , Parent, P. , et Laffon, C. , *A study of molybdenum behaviour in  $UO_2$  by X-ray absorption spectroscopy*, J. Nucl. Mater., **326**, p. 132–143, **2005**.
- Matzke, Hj. , *On uranium self-diffusion in  $UO_2$  and  $UO_{2+x}$* , J. Nucl. Mater., **30**, p. 26–35, **1969**.
- Matzke, Hj. , *Non-stoichiometric oxides*, Academic press, **1981**.
- Matzke, Hj. , *Advances in Ceramics*, t. 17, chap. Diffusion in ceramic oxide systems, p. 1–54, E.J. Hastings, **1986**.
- Matzke, Hj. , *Atomic transport properties in  $UO_2$  and mixed oxides (U,Pu) $O_2$* , J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **83**, p. 1121–1142, **1987**.
- Matzke, Hj. , *Oxygen potential measurements in high burn-up LWR  $UO_2$  fuel*, J. Nucl. Mater., **223**, p. 1–5, **1995**.
- McKee, M.L. et Page, M. , *Reviews in computational chemistry*, t. 4, VCH, New York, **1993**.
- Meachen, J.A. , *Oxygen diffusion in uranium dioxide : a review*, Nucl. Ener., **28(4)**, p. 221–226, **1989**.

- Meis, C. et Chartier, A. , *Calculation of the threshold displacement energies in  $UO_2$  using ionic potentials*, J. Nucl. Mater., **341**, p. 25–30, **2005**.
- Mermin, N.D. , *Thermal properties of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev., **137**, p. A1441–A1448, **1965**.
- Methfessel, M. et Paxton, A.T. , *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*, Phys. Rev. B, **40**, p. 3616–3621, **1989**.
- Mills, G. et Jonsson, H. , *Quantum and thermal effects in  $H_2$  dissociative adsorption : Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems*, Phys. Rev. Lett., **72**, p. 1124–1127, **1994**.
- Mills, G. , Jonsson, H. , et Schenter, G.K. , *Reversible work transition state theory : application to dissociative adsorption of hydrogen*, Surf. Sci., **324**, p. 305–337, **1995**.
- Misra, N.L. , Chawla, K.L. , Venugopal, V. , et Sood, D.D. , *New phases of the compound  $Cs_2Mo_4O_{13}$* , J. Alloys Comp., **284**, p. 112–116, **1999**.
- Monkhorst, H.J. et Pack, J.D. , *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B, **13**, p. 5188–5192, **1976**.
- Murch, G.E. et Catlow, C.R.A. , *Oxygen diffusion in  $UO_2$ ,  $ThO_2$  and  $PuO_2$ . A review*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **83**, p. 1157–1169, **1987**.
- Murray, A.D. et Willis, B.T.M. , *A Neutron diffraction study of anion clusters in nonstoichiometric uranium dioxide*, J. Solid State Chem., **84**, p. 52–57, **1990**.
- Nicaise, G. , *Interprétation du relâchement de Cs, Mo, Ba, I, Ru dans les essais VERCORS, VERCORS HT et VERCORS RT*, Rap. tech. SEMIC-2004-037, IRSN, **2004**.
- Nicoll, S. , Matzke, H.J. , Grimes, R.W. , et Catlow, C.R.A. , *The behaviour of single atoms of molybdenum in urania*, J. Nucl. Mater., **240**, p. 185–195, **1997**.
- O’Hare, P.A.G. et Hoekstra, H.R. , *Thermochemistry of molybdates-I. Standard enthalpie of formation of cesium molybdate ( $Cs_2MoO_4$ )*, J. of Chem. Thermodyn., **5**, p. 851–856, **1973**.
- Olander, D.R. , *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*, Technical Information Center U.S., Department of Energy, **1976**.
- Olander, D.R. et Dooley, D.F. , *Oxygen mass transport effects during hydrogen reduction of  $UO_{2+x}$* , J. Nucl. Mater., **139**, p. 237–247, **1986**.
- Park, K. , Yang, M.-S. , et Park, H.-S. , *The stoichiometry and the oxygen potential change of urania during irradiation*, J. Nucl. Mater., **247**, p. 116–120, **1997**.
- Pascal, P. , *Nouveau traité de chimie minérale Paris*, t. 15, Paris :Masson, **1967**.
- Perdew, J.P. , *Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole*, Phys. Rev. Lett., **55**, p. 1665–1668, **1985**.

- Perdew, J.P. , *Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward*, Physica B, **172**, p. 1–6, **1991**.
- Perdew, J.P. , Burke, K. , et Ernzerhof, M. , *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., **77(18)**, p. 3865–3868, **1996**.
- Perdew, J.P. , Chevary, J.A. , Vosko, S.H. , Jackson, K.A. , Pederson, M.R. , Singh, D.J. , et Fiolhais, C. , *Atoms, molecules, solids, and surfaces : applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B, **46**, p. 6671–6687, **1992**.
- Perdew, J.P. , Ernzerhof, M. , et Burke, K. , *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, J. Chem. Phys., **105**, p. 9982–9985, **1997**.
- Perdew, J.P. et Zunger, A. , *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Phys. Rev. B, **23**, p. 5048–5079, **1981**.
- Petiau, J. , Calas, G. , Petitmaire, D. , Bianconi, A. , Benfatto, M. , et Marcelli, A. , *Delocalized versus localized unoccupied 5f states and the uranium site structure in uranium oxides and glasses probed by x-ray-absorption near-edge structure*, Phys. Rev. B, **34**, p. 7350–7361, **1986**.
- Petit, T. , *Étude de la structure électronique des actinides et de leurs dioxydes. Application aux défauts ponctuels et aux gaz de fission dans le dioxyde d'uranium*, Thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- Petit, T. , Jomard, G. , Lemaignan, C. , Bigot, B. , et Pasturel, A. , *Location of Krypton atoms in uranium dioxide*, J. Nucl. Mater., **275**, p. 119–123, **1999**.
- Petit, T. , Lemaignan, C. , Jollet, F. , Bigot, B. , et Pasturel, A. , *Point defects in uranium dioxide*, Phil. Mag. B, **77**, p. 779–786, **1998**.
- Petit, T. , Morel, B. , Lemaignan, C. , Pasturel, A. , et Bigot, B. , *Cohesive properties of UO<sub>2</sub>*, Phil. Mag. B, **73**, p. 893–904, **1996**.
- Phillips, J.C. et Kleinman, L. , *New method for calculating wave functions in crystals and molecules*, Phys. Rev., **116**, p. 287–294, **1959**.
- Phillips, J.R. , Waterbury, G.R., et Vanderborgh, N.E. , *Distribution of <sup>134</sup>Cs and <sup>137</sup>Cs in the axial UO<sub>2</sub> blankets of irradiated (U,Pu)O<sub>2</sub> fuel pins*, J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, p. 17–23, **1974**.
- Plumecocq, W. et Guillard, G. , *ASTEC V1.3 code. ELSA module : fission product and structural element release from intact and degraded cores.*, Rap. tech. SEMIC-2006-090, IRSN, **2006**.
- Pontillon, Y. , Ducros, G. , et Malgouyres, P.P. , *Synthèse du programme VERCORS*, Rap. tech. SA3C-2006-002, CEA, **2006**.
- Pontillon, Y. , Malgouyres, P.P. , Ducros, G. , Nicaise, G. , Dubourg, R. , Kissane, M. , et Baichi, M. , *Lessons learnt from VERCORS tests : Study of the active role played by UO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-FP interactions on irradiated fuel collapse temperature*, J. Nucl. Mater., **344**, p. 265–273, **2005**.

- Potter, P.E. , *High temperature chemistry for the analyses of accidents in nuclear reactors*, Pure and Appl. chem., **60**, p. 323–340, **1988**.
- Prodan, I.D. , Scuseria, G.E. , et Martin, R.L. , *Assessment of metageneralized gradient approximation and screened Coulomb hybrid density functionals on bulk actinide oxides*, Phys. Rev. B, **73**, p. 45104–45113, **2006**.
- Prussin, S.G. , Olander, D.R. , Lau, W.K. , et Hansson, L. , *Release of fission products (Xe, I, Te, Cs, Mo and Tc) from polycrystalline  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **154(1)**, p. 25–37, **1988**.
- Pulay, P. , *Convergence acceleration of iterative sequences. The case of scf iteration*, Chem. Phys. Lett., **73**, p. 393–398, **1980**.
- Reimann, D.K. et Lundy, T.S. , *Diffusion of  $^{233}U$  in  $UO_2$* , J. Am. Ceram. Soc., **52(9)**, p. 511–512, **1969**.
- Roberts, L.J. , *Unpublished results cited in Belle*, J. Nucl. Mater., **30**, p. 3–11, **1969**.
- Rocaniere, C. , *Contribution à l'étude des systèmes oxyde d'uranium - oxyde de lanthanoïde*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **1998**.
- Ruello, P. , Becker, K.D. , Ullrich, K. , Desgranges, L. , Petot, C. , et Petot-Evars, G. , *Thermal variation of the optical absorption of the small polaron self-energy*, J. Nucl. Mater., **328**, p. 46–54, **2004**.
- Sabioni, A.C.S. , Ferraz, W.B. , et Millot, F. , *Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **278**, p. 364–369, **2000**.
- Sabioni, A.C.S. , Ferraz, W. B. , et Millot, F. , *First study of uranium self diffusion in  $UO_2$  by SIMS*, J. Nucl. Mater., **257**, p. 180–184, **1988**.
- Sari, C. , Walker, C.T. , et Schumacher, G. , *Solubility and migration of fission product barium in oxide fuel*, J. Nucl. Mater., **79**, p. 255–259, **1979**.
- Schmitz, F. et Lindner, R. , *Diffusion of heavy elements in nuclear fuels : actinides in  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **17**, p. 259–269, **1965**.
- Schoenes, J. , *Optical Properties and Electronic Structure of  $UO_2$* , J. Appl. Phys., **49**, p. 1463–1465, **1978**.
- Schoenes, J. , *Electronic transitions, crystal field effects and phonons in  $UO_2$* , Phys. Rep., **63**, p. 301–336, **1980**.
- Schoenes, J. , *Recent spectroscopic studies of  $UO_2$* , J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **83**, p. 1205–1213, **1987**.
- Schwarz, M. , Hache, G. , et von den Hardt, P. , *PHEBUS FP : a severe accident research programme for current and advanced light water reactors*, Nucl. Eng. and Des., **187**, p. 47–69, **1999**.
- Shannon, R.D. , *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. A., **32**, p. 751–767, **1976**.

- Shen, T.C. , Steckel, J.A. , et Jordan, K.D. , *Electron-stimulated bond rearrangements on the H/Si(100)-3×1 surface*, Surf. Sci., **446**, p. 211–218, **2000**.
- Shi, H. et Jacobi, K. , *The metal-insulator transition during oxidation of cesium films*, Surf. Sci., **276**, p. 12–20, **1992**.
- Slater, J. , *Quantum theory of atomic structure*, t. 1-4, McGraw-Hill, **1960**.
- Speight, M.V et Turnbull, J.A. , *Enhanced fission-product release by grain-boundary diffusion*, J. Nucl. Mater., **68**, p. 244–249, **1977**.
- Spino, J. et Peerani, P. , *Oxygen stoichiometry shift of irradiated LWR-fuels at high burn-ups : review of data and alternative interpretation of recently published results*, J. Nucl. Mater., **375**, p. 8–25, **2008**.
- Stan, M. et Cristea, P. , *Defect and oxygen diffusion in PuO<sub>2-x</sub>*, J. Nucl. Mater., **344**, p. 213–218, **2005**.
- Steele, B.C.H. and J.M. Floyd , Proc. Br. Ceram. Soc., **19**, p. 55, **1971**.
- Stumpf, R. , Liu, C.L. , et Tracy, C. , *Retardation of O diffusion through polycrystalline Pt by Be doping*, Phys. Rev. B, **59**, p. 16047–16052, **1999**.
- Su, C.Y. , Lindau, I. , Chye, P.W. , Oh, S-J. , et Spicer, W. , *Photoemission studies of clean and oxidised Cs*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **31**, p. 221–259, **1983**.
- Svane, A. , Temmerman, W.M. , Szotek, Z. , Lægsgaard, J. , et Winter, H. , *Self-interaction-corrected local-spin-density calculations for rare earth materials*, Int. J. Quantum Chem., **77**, p. 799–813, **2000**.
- Taylor, P. , *Thermodynamic properties and phase relationships of the uranates, molybdates, and zirconate of cesium and baryum*, Rap. tech., Ecomatters, Canada, **2002**.
- Thomas, L.H. , *The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of alpha-particles*, Proc. Cambridge Philos. Soc., **23**, p. 713–716, **1927**.
- Thomas, L.E. , Beyer, C.E. , et Charlot, L.A. , *Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup*, J. Nucl. Mater., **188**, p. 80–89, **1992**.
- Tourasse, M. , Boidron, M. , et Pasquet, B. , *Fission product behaviour in Phenix fuel pins at high burnup*, J. Nucl. Mater., **188**, p. 49–57, **1992**.
- Troullier, N. et Martins, J.L , *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Phys. Rev. B, **43(3)**, p. 1993–2006, **1991**.
- Tsai, K.R. , Harris, P.M. , et Lassetre, E.N. , *The crystal structure of tricesium monoxide*, J. Phys. Chem., **60**, p. 345–347, **1956**.
- Uberuaga, B.P. , Levskovar, M. , Smith, P. , Jonsson, H. , et Olmstead, M. , *Diffusion of Ge below the Si(100) surface : theory and experiment*, Phys. Rev. Lett., **84**, p. 2441–2444, **2000**.

- Ugajin, M. , Nagasaki, T. , et Itoh, A. , *Contribution to the study of the Cs-U-Mo-I-O system*, J. Nucl. Mater., **230**, p. 195–207, **1996**.
- Une, K. , *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, J. Nucl. Sci. and Technol., **22(7)**, p. 586–588, **1985**.
- Valin, S. , *Etude des mécanismes microstructuraux liés au relâchement des gaz de fission du dioxyde d'uranium irradié*, Thèse de doctorat, INPG, Grenoble, **1999**.
- Van den Berghe, S. , *The uranium valence in the Cs-U-O system : crystal structures and thin layers*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, **2001**.
- Van den Berghe, S. , Laval, J.-P. , Gaudreau, B. , Terryn, H. , et Verwerft, M. , *XPS investigations on cesium uranates : mixed valency behaviour of uranium*, J. Nucl. Mater., **277**, p. 28–36, **2000**.
- Van den Berghe, S. , Verwerft, M. , Laval, J.-P. , Gaudreau, B. , Allen, P.G. , et Van Wyngarden, A. , *The local uranium environment in cesium uranates : a combined XPS, XAS, XRD and neutron diffraction analysis*, J. Solid State Chem., **166(2)**, p. 320–329, **2002**.
- Vanderbilt, D. , *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*, Phys. Rev. B, **41**, p. 7892–7895, **1990**.
- Vannerberg, N.G. , *Progress in Inorganic Chemistry*, t. 4, chap. Peroxides, Superoxides, and Ozonides of the Metals of Groups Ia, IIa, and IIb, p. 125–197, **1962**.
- Veal, B.W. et Lam, D.J. , *X-ray photoelectron studies of thorium, uranium, and their dioxides*, Phys. Rev. B, **10**, p. 4902–4908, **1974**.
- Verbist, J. , Riga, J. , Pireaux, J.J. , et Caudano, R. , *X-ray photoelectron spectra of uranium and uranium oxides. Correlation with the half life of  $^{235}\text{U}$* , J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **5**, p. 193–205, **1974**.
- Veshchunov, M.S. , Dubourg, R. , Ozrin, V.D. , Shestak, V.E. , et Tarasov, V.I. , *Mechanistic modelling of uranium fuel evolution and fission product migration during irradiation and heating*, J. Nucl. Mater., **362**, p. 327–335, **2007**.
- Veshchunov, M.S. , Ozrin, V.D. , Shestak, V.E. , Tarasov, V.I. , Dubourg, R. , et Nicaise, G. , *Development of the mechanistic code MFPR for modelling fission-product release from irradiated  $\text{UO}_2$  fuel*, Nucl. Eng. Design, **236(2)**, p. 179–200, **2006**.
- von Barth, U. et Hedin, L. , *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*, J. Phys. C : Solid State Phys., **5**, p. 1629–1642, **1972**.
- Vosko, S.H. , Wilk, L. , et Nusair, M. , *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis*, Can. J. Phys., **58**, p. 1200–1211, **1980**.
- Walker, C.T. , Bagger, C. , et Mogensen, M. , *Observations on the release of cesium from  $\text{UO}_2$  fuel*, J. Nucl. Mater., **240**, p. 32–42, **1996**.



- Walker, C.T. , Rondinella, V.V. , Papaioannou, D. , Van Wickel, S. , Goll, W. , et Manzel, R. , *On the oxidation of  $UO_2$  nuclear fuel at a burn-up of around 100 MWd/kgHM*, J. Nucl. Mater., **345**, p. 192–205, **2005**.
- Walle, E. , Perrot, P. , Foct, J. , et Parise, M. , *Evaluation of the Cs-Mo-I-O and Cs-U-I-O diagrams and determination of iodine and oxygen partial pressure in spent nuclear fuel rods*, J. Phys. Chem. Sol., **66**, p. 655–664, **2005**.
- Werfel, F. et Minni, E. , *Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides*, J. Phys. C. : Solid State Phys., **16**, p. 6091–6100, **1983**.
- Willis, B.T.M. , Proc. Br. Ceram. Soc., **1**, p. 9, **1964**.
- Willis, B.T.M. , *The anomalous behaviour of the neutron reflexions of fluorite*, Acta Cryst., **18**, p. 75–76, **1965**.
- Willis, B.T.M. , *The defect structure of hyperstoichiometric uranium dioxide*, Acta Cryst., **A34**, p. 88–90, **1978**.
- Windl, M. , Bunea, M.M. , Stumpf, R. , Dunham, S.T. , et Masquelier, M.P. , *First-principles study of boron diffusion in silicon*, Phys. Rev. Lett., **83**, p. 4345–4348, **1999**.
- Wood, D.M. et Zunger, A. , *A new method for diagonalising large matrices*, J. Phys. A, **18**, p. 1343–1359, **1985**.
- Wyckoff, R.W.G. , *Crystal structures 2<sup>nd</sup> ed.*, t. 1, Interscience Publisher, New York, **1963**.
- Yagnik, S.K. , Machiels, A.J. , et Yang, R.L. , *Characterisation of  $UO_2$  irradiated in the BR-3 reactor*, J. Nucl. Mater., **270**, p. 65–73, **1999**.
- Yajima, S. , Furuya, H. , et Hirai, T. , *Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in  $UO_2$* , J. Nucl. Mater., **20**, p. 162–170, **1966**.
- Yun, Y. , Kim, Ha. , Kim, He. , et Park, K. , *Ab initio calculations of strongly correlated electrons : antiferromagnetic ground state of  $UO_2$* , Nucl. Eng. and Technol., **37(3)**, p. 293–298, **2005**.

# Liste des figures

I-1.1	Schéma de fonctionnement d'un REP. . . . .	8
I-2.1	Distribution radiale de température dans une pastille d'UO <sub>2</sub> pour différentes puissances linéiques (Lemaignan [2004]). . . . .	12
I-2.2	Diagramme de phase O-U (issu de Rocaniere [1998]). . . . .	13
I-2.3	Structure cristallographique du dioxyde d'uranium. Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères rouges et les atomes d'oxygène par des petites sphères bleues. . . . .	14
I-2.4	Différents types de défauts de structure dans le dioxyde d'uranium. Les sites oxygène vides sont en gris et les sites uranium vides en noir. Les atomes d'uranium sont représentés par des sphères rouges et les atomes d'oxygène par des sphères bleues. . . . .	15
I-2.5	Cluster de Willis. Seul le sous-réseau des atomes d'oxygène dans UO <sub>2</sub> est représenté. . . . .	16
I-2.6	Diagramme d'Ellingham (Kleykamp [1985]). Les produits de fission se trouvant à une température donnée sous la droite du couple U/UO <sub>2</sub> peuvent se trouver sous forme oxydée. . . . .	21
I-2.7	Distribution des produits de fission (Valin [1999]). . . . .	22
I-2.8	Distribution radiale des produits de fission xénon, césium et néodyme dans une de pastille combustible REP. Le crayon a été soumis à une rampe de puissance causant une augmentation de température et la migration de Cs et Xe (Van den Berghe [2001]). . . . .	25
I-2.9	Diagramme de phase du système Cs-U-O (issu de Lindemer et Besmann [1981]). . . . .	28
II-1.1	Tracé des pseudo-fonctions d'onde 4 <i>s</i> , 4 <i>p</i> , 3 <i>d</i> (en pointillés) par rapport aux fonctions d'onde exactes (en trait plein) pour le cuivre (pseudopotentiel à norme non-conservée). $R_c$ désigne la rayon de coupure en (u.a) (Kresse et Furthmüller [2006]). . . . .	51
II-1.2	Organigramme simplifié du programme VASP. . . . .	55

II-3.1	Le chemin linéaire direct entre la configuration initiale et finale est représenté en traits pointillés. Le MEP obtenu par la méthode NEB avec 16 images sur un ruban élastique, est la ligne en trait plein. Les points sur cette ligne représentent les 16 images (Jonsson et al. [1998]). . . . .	70
III-1.1	Maille cubique de $\text{UO}_2$ . Représentation du réseau uranium (grandes sphères rouges). Les atomes d'oxygène sont représentés par les petites sphères bleues.	75
III-1.2	Structure cristallographique de $\text{UO}_2$ . Représentation du sous-réseau cubique des atomes d'oxygène (petites sphères bleues). Les atomes d'uranium sont représentés par les grandes sphères rouges. . . . .	76
III-1.3	Spectre de photoémission de $\text{UO}_2$ (Cox et al. [1987]). . . . .	77
III-1.4	Structure cristallographique antiferromagnétique 1- $\mathbf{k}$ de $\text{UO}_2$ . Seuls les atomes d'uranium sont représentés. Les moments magnétiques des atomes d'uranium sont ordonnés dans la direction [001] (flèches bleues). . . . .	78
III-1.5	Structure cristallographique antiferromagnétique 3- $\mathbf{k}$ de $\text{UO}_2$ . Seuls les atomes d'uranium sont représentés. Les moments magnétiques des atomes d'uranium sont ordonnés dans la direction [111] (flèches bleues). . . . .	78
III-1.6	$E = f(a)$ : méthode GGA sans polarisation de spin. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan) . . . . .	81
III-1.7	$E = f(a)$ : méthode GGA avec polarisation de spin. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan) . . . . .	81
III-1.8	$E = f(a)$ : méthode GGA+U. (symboles : calculs, lignes : équation de Birch-Murnaghan) . . . . .	82
III-1.9	Courbe de densité d'états de $\text{UO}_2$ dans l'approximation GGA sans polarisation de spin. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi est prise pour origine. . . . .	84
III-1.10	Courbe de densité d'états de $\text{UO}_2$ dans l'approximation GGA en polarisation de spin. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi est prise pour origine. . . . .	84
III-1.11	Courbe de densité d'états de $\text{UO}_2$ dans l'approximation GGA+U ( $U = 4.0$ eV). Les états occupés sont représentés en gris. . . . .	85
III-2.1	Supercellule cubique de 96 atomes, de paramètre de maille $2a$ utilisée pour le calcul des énergies de formation de défauts. Les atomes (U : grandes sphères rouges, et O : petites sphères bleues) sont représentés en totalité uniquement dans le cube supérieur gauche. . . . .	87
III-2.2	Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminées à partir des données de Matzke [1987] pour $T = 1700$ K. . . . .	92
III-2.3	Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour $T = 1700$ K. . . . .	92

III-2.4	Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude GGA en polarisation de spin (SGGA) pour $T = 1700$ K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations. . . . .	93
III-2.5	Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ ( $U = 4.0$ eV) pour $T = 1700$ K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations. . . . .	93
III-2.6	Évolution de la concentration en défauts en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ ( $U = 4.0$ eV) pour $T = 1200$ K. La concentration en uranium interstitiel n'est pas représentée car négligeable devant les autres concentrations. . . . .	94
III-2.7	Configurations de type Schottky I, II et III du défaut de Schottky dans $\text{UO}_2$ . Les sites oxygène lacunaires sont en gris et les sites uranium lacunaires en noir. . . . .	96
III-3.1	Mécanismes de diffusion lacunaires de l'oxygène. . . . .	99
III-3.2	Mécanisme direct de diffusion de l'oxygène par les sites interstitiels. . . . .	100
III-3.3	Mécanisme de diffusion interstitiel de deux oxygènes combinés. . . . .	100
III-3.4	Énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire dans la direction [100] avec et sans relaxation atomique dans les approximations GGA et GGA+ $U$ (cellule de 95 atomes). I : position initiale; F : position finale. . . . .	102
III-3.5	Énergies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire dans la direction [111] avec et sans relaxation atomique dans les approximations GGA et GGA+ $U$ (cellule de 95 atomes). I : position initiale; F : position finale. . . . .	102
III-3.6	Évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de $1/T$ dans l'oxyde stœchiométrique et proche de la stœchiométrie Meachen [1989]). . . . .	106
III-3.7	Évolution de $\log D$ en fonction de $1/T$ dans $\text{UO}_{2+x}$ (Meachen [1989]). . . . .	107
III-3.8	Évolution de $D$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie à 1073 K (Meachen [1989]). . . . .	108
III-4.1	Représentation schématique des mécanismes de diffusion lacunaires de l'uranium dans $\text{UO}_2$ . . . . .	112
III-4.2	Énergies de migration des lacunes d'uranium dans les directions [100] et [101] en fonction de la position de l'atome d'uranium (en unité $a$ ) calculées dans les approximations GGA et GGA+ $U$ . . . . .	114
III-4.3	Évolution du coefficient de diffusion de l'uranium en fonction de la température issu de données expérimentales. . . . .	115
IV-1.1	Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stœchiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour $T = 1200$ K. . . . .	126

IV-1.2	Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stoechiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA pour $T = 1700$ K. . . . .	126
IV-1.3	Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stoechiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ pour $T = 1200$ K. . . . .	127
IV-1.4	Évolution de l'énergie de solubilisation du césium en fonction de l'écart à la stoechiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ pour $T = 1700$ K. . . . .	127
IV-1.5	Évolution de l'énergie de solubilisation du molybdène en fonction de l'écart à la stoechiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ pour $T = 1200$ K. . . . .	129
IV-1.6	Évolution de l'énergie de solubilisation du molybdène en fonction de l'écart à la stoechiométrie déterminée à partir des données de notre étude en GGA+ $U$ pour $T = 1700$ K. . . . .	130
IV-2.1	Diagramme d'Ellingham tracé à partir des données thermochimiques du logiciel COACH développé par THERMODATA (Cheynet et al. [2004]). . . . .	132
IV-3.1	Mécanismes de diffusion du césium via les lacunes d'uranium. Les atomes de césium sont représentés par les sphères vertes, les atomes d'uranium par les sphères rouges et les atomes d'oxygène par les sphères bleues. Les sites lacunaires sont schématisés par les carrés rouges. . . . .	144
IV-3.2	Comparaison des barrières de migration du césium et des lacunes d'uranium dans la direction [101] déterminées dans l'approximation GGA+ $U$ . . . . .	145
A-1.1	Schéma d'un échantillon de combustible VERCORS. . . . .	176
A-1.2	Dispositif expérimental de la série VERCORS. . . . .	177
A-3.1	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS 4. . . . .	181
A-3.2	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS 5. . . . .	181
A-3.3	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT1. . . . .	182
A-3.4	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT2. . . . .	182
A-3.5	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT3. . . . .	183
A-3.6	Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS RT1. . . . .	183
B-1.1	Structures cristallographiques des oxydes solides $\text{Cs}_2\text{O}$ , $\text{Cs}_2\text{O}_2$ et $\text{CsO}_2$ . Les atomes de césium sont représentés en vert et les atomes d'oxygène en bleu. . . . .	185
B-1.2	Densité d'états de $\text{Cs}_2\text{O}$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	187
B-1.3	Densité d'états de $\text{Cs}_2\text{O}_2$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	187
B-1.4	Densité d'états de $\text{CsO}_2$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	188

---

B-1.5	Structure cristallographique de $\text{MoO}_2$ . Les atomes de Mo sont représentés en gris, et les atomes d'oxygène en bleu. . . . .	189
B-1.6	Structure cristallographique de $\text{MoO}_3$ . Les atomes de Mo sont représentés en gris, et les atomes d'oxygène en bleu. . . . .	189
B-1.7	Densité d'états de $\text{MoO}_2$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	190
B-1.8	Densité d'états de $\text{MoO}_3$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	190
B-2.1	Maille quadratique de $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ . . . . .	191
B-2.2	Densité d'états de $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	192
B-2.3	Maille orthorhombique de $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Les atomes de césium, d'oxygène et molybdène sont représentés respectivement par des sphères vertes, bleues et grises. . . . .	193
B-2.4	Densité d'états de $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	193
B-2.5	Structure cristallographique de $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ . Les atomes de césium, d'oxygène et molybdène sont représentés respectivement par des sphères vertes, bleues et grises. . . . .	194
B-2.6	Densité d'états de $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine. . . . .	195

# Liste des tableaux

I-2.1	Expression du potentiel d'oxygène de $\text{UO}_{2\pm x}$ en fonction de $x$ et de $T$ (Lindemer et Besmann [1985]). . . . .	20
I-2.2	Proportion des produits de fission classés par familles chimiques pour une fission par le $^{235}\text{U}$ et le $^{239}\text{Pu}$ en neutrons thermiques pour $TC = 40 \text{ GWj/tU}$ après un an d'irradiation (Lemaignan [2004]). . . . .	23
II-2.1	Expressions permettant de déterminer les valeurs de $E_{defaut}^{F,app}$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie ( $x$ ) et de la température. . . . .	64
III-1.1	Résultats expérimentaux. $a_{eq}$ est le paramètre de maille à l'équilibre, $B$ est le module d'incompressibilité, $E^{coh}$ l'énergie de cohésion et $\mu$ le moment magnétique du dioxyde d'uranium. . . . .	76
III-1.2	Résultats de la littérature. $E_g$ est la largeur de la bande interdite. . . . .	79
III-1.3	Comparaison des résultats de nos calculs ab initio aux valeurs expérimentales. . . . .	83
III-2.1	Énergies de formation de défauts (eV) déterminées au cours de notre étude et des travaux antérieurs. La référence est $\text{U}_\alpha$ et $\text{O}_2$ . . . . .	88
III-2.2	Énergies de formation de défauts (eV) dans le cadre du PDM. La référence atomique est l'atome isolé (U, O). . . . .	90
III-2.3	Distances entre défauts isolés des paires de Frenkel, dans la maille $\text{UO}_2$ en unités $2a$ ( $a = 5.38 \text{ \AA}$ en GGA et $5.52 \text{ \AA}$ en GGA+U). . . . .	95
III-2.4	Angles formés par les défauts simples des défauts de Schottky et distances entre défauts simples des bilacunes étudiés dans la maille cubique de paramètre $2a$ de $\text{UO}_2$ ( $a = 5.38 \text{ \AA}$ en GGA et $5.52 \text{ \AA}$ en GGA+U). . . . .	95
III-2.5	Énergie de formation des défauts composés en interaction déterminées en GGA et GGA+U. . . . .	97
III-3.1	Énergies de migration d'une lacune d'oxygène (eV) dans les directions [100], [111] et [110] calculées dans les approximations GGA et GGA+U à partir de cellules de 11 et 95 atomes avec et sans relaxation atomique. . . . .	101
III-3.2	Énergies de migration d'un interstitiel d'oxygène par un mécanisme direct et d'interstitiels combinés calculées dans les approximations GGA et GGA+U à partir des cellules de 13 et 97 atomes. . . . .	104

III-3.3	Énergies de migration de l'oxygène (eV) par les mécanismes les plus favorables, déterminées au cours de la présente étude. . . . .	104
III-3.4	Energies de migration de l'oxygène par un mécanisme lacunaire et interstitiel combiné issues de la littérature. . . . .	105
III-3.5	Expressions et valeurs de $E_X^{F,app}$ déterminées en GGA et GGA+ $U$ pour $T = 0$ K dans le cadre du PDM. . . . .	107
III-3.6	Énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène dans le cadre du PDM dans les approximations GGA et GGA+ $U$ ( $U = 4.0$ eV) pour $T = 0$ K. . . . .	108
III-3.7	Énergies d'Arrhénius de migration de l'oxygène déterminées par des calculs semi-empiriques (Jackson et al. [1987]) et issues de résultats expérimentaux analysés dans le cadre du PDM (Matzke [1986]). . . . .	109
III-4.1	Énergies de migration de l'uranium via un mécanisme lacunaire dans les directions [100] et [101] calculées en GGA et GGA+ $U$ . . . . .	113
III-4.2	Énergies d'Arrhénius de migration d'une lacune d'uranium dans le cadre du PDM déterminées en GGA et GGA+ $U$ sur des cellules de 95 atomes. . . . .	115
III-4.3	Énergies d'Arrhénius (eV) pour la diffusion de l'uranium déterminées par des calculs empiriques (Catlow [1977, 1975] et Jackson et al. [1986, 1987]), et par des mesures expérimentales (Matzke [1987]). . . . .	116
IV-1.1	Énergies d'incorporation du césium dans $UO_2$ . La référence atomique est le césium isolé. . . . .	121
IV-1.2	Énergies d'incorporation du césium dans $UO_2$ . La référence atomique est le césium métallique (c.c.). . . . .	122
IV-1.3	Énergies solubilisation de Cs dans $UO_{2\pm x}$ déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$ pour $T = 0$ K. La référence atomique du césium est l'atome isolé. . . . .	124
IV-1.4	Énergies de solubilisation du Cs dans $UO_2$ déterminées par des calculs de LDA Crocombette [2002] et des calculs empiriques Grimes et Catlow [1991]. La référence atomique du césium est l'atome isolé. . . . .	124
IV-1.5	Énergies de solubilisation du Ce dans $UO_2$ déterminées par des calculs empiriques (Grimes et Catlow [1991]). . . . .	124
IV-1.6	Énergies d'incorporation et de solubilisation du molybdène dans $UO_2$ . La référence du molybdène est l'atome isolé. . . . .	129
IV-2.1	Enthalpies et enthalpies libres de formation des oxydes de césium calculées au cours de notre étude et valeurs expérimentales. (*) : Cordfunke et Konings [1990]; (†) : Lindemer et Besmann [1981]; (‡) : Vannerberg [1962]. . . . .	133
IV-2.2	Sites et énergies de solubilisation de l'oxygène, de l'uranium, du césium, du molybdène et du zirconium dans $UO_{2\pm x}$ pour $T = 0$ K. Les énergies de solubilisation du zirconium sont issues de Brillant et Pasturel [2008]. . . . .	134
IV-2.3	Énergies de solubilisation des oxydes de césium et de molybdène dans $UO_{2\pm x}$ déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$ ( $U = 4.0$ eV) pour $T = 0$ K. . . . .	135



IV-2.4	Enthalpies et enthalpies libres de formation des phases ternaires solides de césium calculées au cours de notre étude et valeurs expérimentales. (*) : Cordfunke et Konings [1990]. . . . .	136
IV-2.5	Énergies de solubilisation des phases ternaires de césium dans $\text{UO}_{2\pm x}$ déterminées dans les approximations GGA et GGA+ $U$ pour $T = 0$ K. . . . .	138
IV-2.6	Énergies de solubilisation des phases solides de césium, zirconium, molybdène et du césium métallique dans $\text{UO}_{2\pm x}$ . . . . .	139
IV-2.7	Énergies des réactions [IV-2.j] à [IV-2.o] se produisant uniquement en phase solide, et énergies des réactions [IV-2.p] à [IV-2.u] mettant en jeu la phase gazeuse $\text{O}_2$ (pour $T = 0$ K). . . . .	140
IV-3.1	Énergies d'Arrhénius de migration du césium via une lacune cationique et d'une lacune d'uranium dans le cadre du PDM déterminées en GGA+ $U$ sur des cellules de 95 atomes pour $T = 0$ K. . . . .	146
A-2.1	Conditions des essais VERCORS 1 à 6 et synthèse des fractions relâchées en fin d'essai . . . . .	178
A-2.2	Conditions des essais VERCORS RT et synthèse des fractions relâchées en fin d'essai . . . . .	179
A-2.3	Conditions des essais VERCORS HT et synthèse des fractions relâchées en fin d'essai . . . . .	180
B-1.1	Groupe de symétrie et paramètres de maille des oxydes solides simples de césium $\text{Cs}_2\text{O}$ , $\text{Cs}_2\text{O}_2$ et $\text{CsO}_2$ . . . . .	185
B-1.2	Caractéristiques structurales des oxydes de molybdène : valeurs expérimentales et valeurs calculées dans l'approximation GGA. . . . .	189
B-2.1	Groupe de symétrie et paramètres de maille des oxydes solides ternaires de césium, $\text{CS}_2\text{UO}_4$ , $\text{CS}_2\text{MoO}_4$ et $\text{CS}_2\text{ZrO}_3$ . . . . .	194

# Annexes

# Annexe A

## Essais VERCORS

### A-1 Dispositif expérimental des essais VERCORS

#### A-1.1 L'échantillon combustible

L'échantillon combustible se compose d'un tronçon REP de 3 pastilles dans leur gaine d'origine excepté pour les essais RT3 et RT4 pour lesquels le combustible se trouve sous forme de lit de débris afin de simuler la phase avancée d'un accident. A chaque extrémité, une demi-pastille vierge en  $UO_2$  appauvri, bloquée contre la colonne fissile et maintenue par sertissage, ferme le crayon.

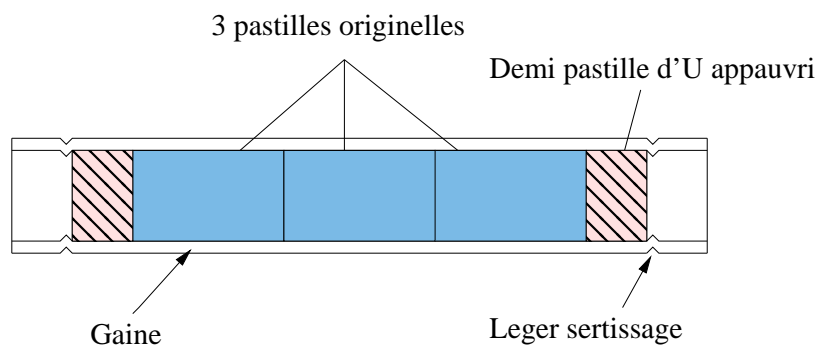


Figure A-1.1 – Schéma d'un échantillon de combustible VERCORS.

## A-1.2 Dispositifs expérimentaux des essais VERCORS

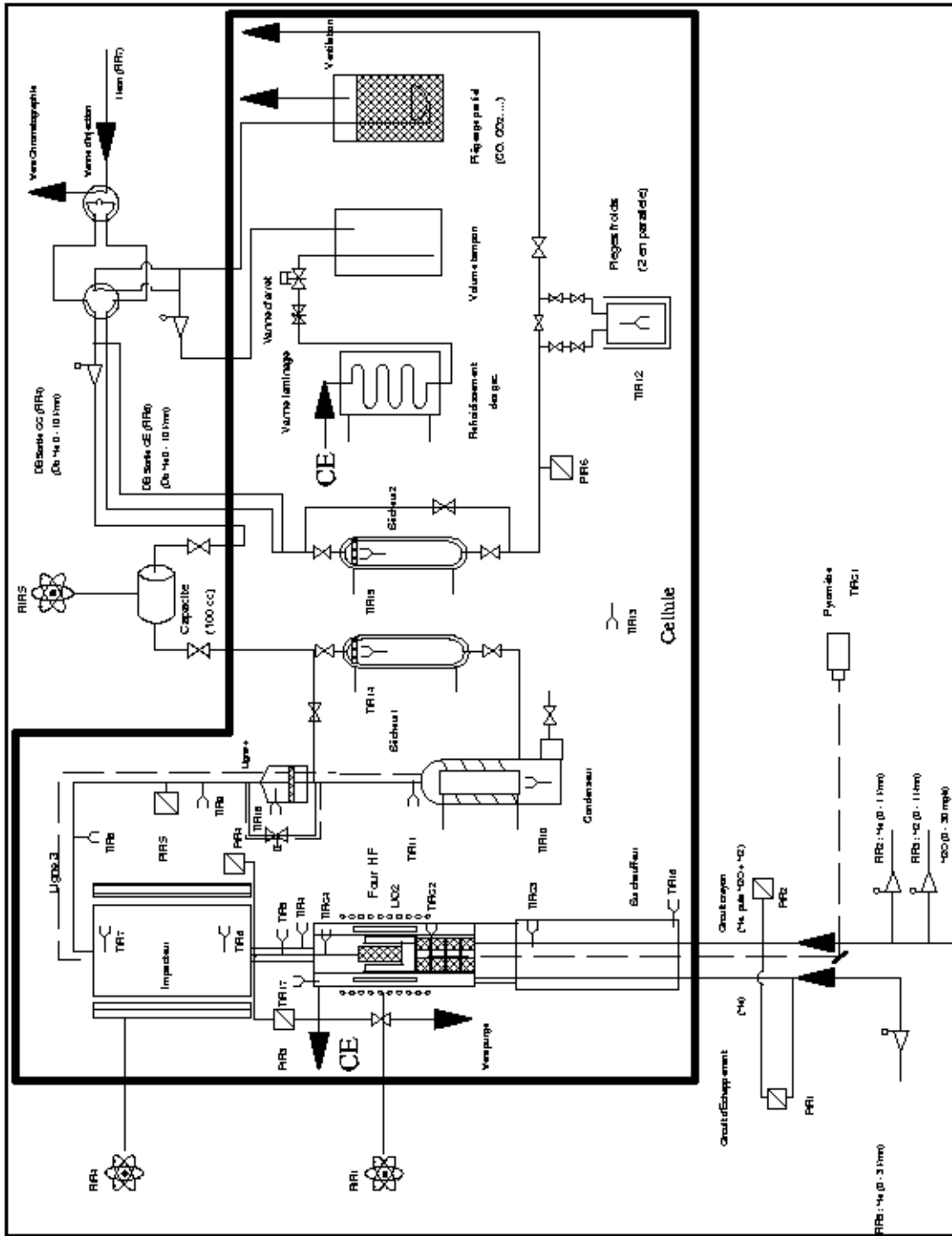


Figure A-1.2 – Dispositif expérimental de la série VERCORS.

## A-2 Grille expérimentale des essais VERCORS

Essai	Vercors 1	Vercors 2 <sup>a</sup>	Vercors 3	Vercors 4 <sup>b</sup>	Vercors 5 <sup>c</sup>	Vercors 6
Combustible	$UO_2$	$UO_2$	$UO_2$	$UO_2$	$UO_2$	$UO_2$
Réacteur	Fessenheim	Bugey	Bugey	Bugey	Bugey	Gravelines
Taux de combustion ( $MW_j/KgU$ )	42.9	38.3	38.3	38.3	38.3	60
Réirradiation	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
<b>Conditions d'essai</b>						
Température max. du combustible (K)	2130	2150	2570	2570	2570	2620
Atmosphère injectée à température max. (mg/s)	$H_2O$ :2.5 $H_2$ :05	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.45	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :0 $H_2$ :0.2	$H_2O$ :25 $H_2$ :0	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5
Température d'oxydation (K)	-	-	-	1523	1573	-
Atmosphère injectée à température d'oxydation (mg/s)	$H_2O$ :2.5 $H_2$ :05	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.45	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.2	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.45	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5
Atmosphère en fin d'essai	Mixte $H_2O + H_2$	Mixte $H_2O + H_2$	Mixte $H_2O + H_2$	Hydrogène	Vapeur d'eau	Mixte $H_2O + H_2$
Temps de maintien (min)	17	13	15	30	30	30
Accès vapeur	-	-	-	2	2	-
<b>Fractions relâchées (%)</b>						
$Mo$ (via $^{99}Mo$ )	-	15	42	47	92	79
$I$ (via $^{131}I$ , $^{133}I$ )	30	23	70	87	93	98-100
$Xe$ (via $^{133}Xe$ )	33	23	77	86	87	~ 100
$Cs$ (via $^{134}Cs$ , $^{137}Cs$ )	42	30	70	93	93	97

<sup>a</sup> Essai avec paliers de température intermédiaires à 1070, 1273, 1470 et 1770 K durant 32, 12, 37 et 30 minutes

<sup>b</sup> Essais sous hydrogène avec palier intermédiaire d'oxydation totale de la gaine sous  $H_2O + H_2$  à 1570 K durant 60 minutes

<sup>c</sup> Essais sous vapeur d'eau pure avec paliers intermédiaires sous mélange hydrogène et vapeur d'eau à 1070, 1270, 1570 K durant 30, 30 et 70 minutes

Tableau A-2.1 – Conditions des essais VERCORS 1 à 6 et synthèse des fractions relâchées en fin d'essai

Essai	Vercors RT1	Vercors RT2	Vercors RT4	Vercors RT3*	Vercors RT7* <sup>b</sup>	Vercors RT6	Vercors RT8
Combustible	$UO_2$	$MOX$ (AUC)	Débris $UO_2/ZrO_2$	Débris $UO_2$	$MOX$ (AUC)	$UO_2$	$UO_2$
Réacteur	Gravelines	Gravelines	Gravelines	BR3	S <sup>t</sup> Laurent B1	Gravelines	Gravelines
Taux de combustion ( $MW_j/KgU$ )	47.3	45.6	37.6	39.0	43.0	71.8	70
Réirradiation	Non	Non	Non	Oui part.	Oui	Oui	Oui
<b>Conditions d'essai</b>							
Température max. du combustible (K)	2570	2440	2520	2970	2890	2470	2650
Atmosphère injectée à température max. (mg/s)	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :14.6 $H_2$ :0.4	$H_2O$ :1.25 $H_2$ :1.25	$H_2O$ :0 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.45	$H_2O$ :0 $H_2$ :0 Air :1.5
Température d'oxydation (K)	1773	1773	1773	1773	1673	1773	1773
Atmosphère injectée à température d'oxydation (mg/s)	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :14.6 $H_2$ :0.4	$H_2O$ :1.25 $H_2$ :1.25	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.5	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.45	$H_2O$ :25 $H_2$ :0
Atmosphère en fin d'essai	Mixte $H_2O + H_2$	Mixte $H_2O + H_2$	Mixte "oxidant"	Mixte "réducteur"	Hydrogène	Mixte $H_2O + H_2$	$He$ + 10% air
Temps de maintien (min)	a	a	a	a	a	a	a
Accès vapeur	1	1	1	4	1	1	1
<b>Fractions relâchées (%)</b>							
$Mo$ (via $^{99}Mo$ )	-	-	-	33.2	7	100	100
$I$ (via $^{131}I$ , $^{133}I$ )	-	-	-	100	99	99.5	100
$Xe$ (via $^{133}Xe$ )	-	-	-	100	~ 100	100	100
$Cs$ (via $^{134}Cs$ , $^{137}Cs$ )	100	100	96	99.8	98	100	100

<sup>a</sup> Succession de paliers de 10 min tous les 100 K à partir de 2270 K jusqu'à la "délocalisation"  
(après palier systématique d'oxydation totale de la gaine sous  $H_2O + H_2$  à 1770 K pendant 60 min)

<sup>b</sup> Présence d'un palier "APRP" de 15 min à 1470 K sous atmosphère mixte  $H_2O + H_2$

\* L'analyse détaillée du programme a conduit à une ré-évaluation des températures maximales atteintes  
au cours des différents essais, pour RT7 et RT3 un abaissement significatif de 200 à 300 K a été obtenu

Remarque : L'essai RT5 a souffert d'une perte d'étanchéité de la boucle expérimentale  
et, si la délocalisation précoce a bien été confirmée, l'exploitation  
quantitative des relâchements des  $\mathcal{PF}$  n'a pas été poursuivie.

Tableau A-2.2 – Conditions des essais VERCORS RT et synthèse des fractions relâchées en  
fin d'essai

Essai	VERCORS HT1 <sup>a</sup>	VERCORS HT3	VERCORS HT2
Combustible	$UO_2$	$UO_2$	$UO_2$
Réacteur	Gravelines	Gravelines	Gravelines
Taux de combustion ( $MWj/KgU$ )	49.4	49.3	47.7
Réirradiation	Oui	Oui	Oui
<b>Conditions d'essai</b>			
Température max. du combustible (K)	2900	2680	2420
Atmosphère injectée à température max. (mg/s)	$H_2O$ :0 $H_2$ :0.2	$H_2O$ :25 $H_2$ :0	$H_2O$ :0 $H_2$ :0.2
Température d'oxydation (K)	1823	1773	1773
Atmosphère injectée à température d'oxydation (mg/s)	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.2	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.2	$H_2O$ :25 $H_2$ :0.2
Atmosphère en fin d'essai	Hydrogène	Hydrogène	vapeur d'eau
Temps de maintien (min)	7	b	b
Accès vapeur	1	3	3
<b>Fraction relâchées (%)</b>			
$Mo$ (via $^{99}Mo$ )	49	33	100
$I$ (via $^{131}I$ , $^{133}I$ )	100	100	100
$Xe$ (via $^{133}Xe$ )	~ 100	100	100
$Cs$ (via $^{134}Cs$ , $^{137}Cs$ )	100	100	100

<sup>a</sup> Essai sous hydrogène avec palier intermédiaire d'oxydation totale de la gaine sous  $H_2O + H_2$  à 1770 K durant 60 min

<sup>b</sup> Succession de paliers de 10 min tous les 100 K à partir de 2270 K jusqu'à obtention de la "délocalisation" (après palier systématique d'oxydation totale de la gaine sous  $H_2O + H_2$  à 1770 K pendant 60 min

**Tableau A-2.3** – Conditions des essais VERCORS HT et synthèse des fractions relâchées en fin d'essai

## A-3 Cinétiques de relâchement des essais VERCORS

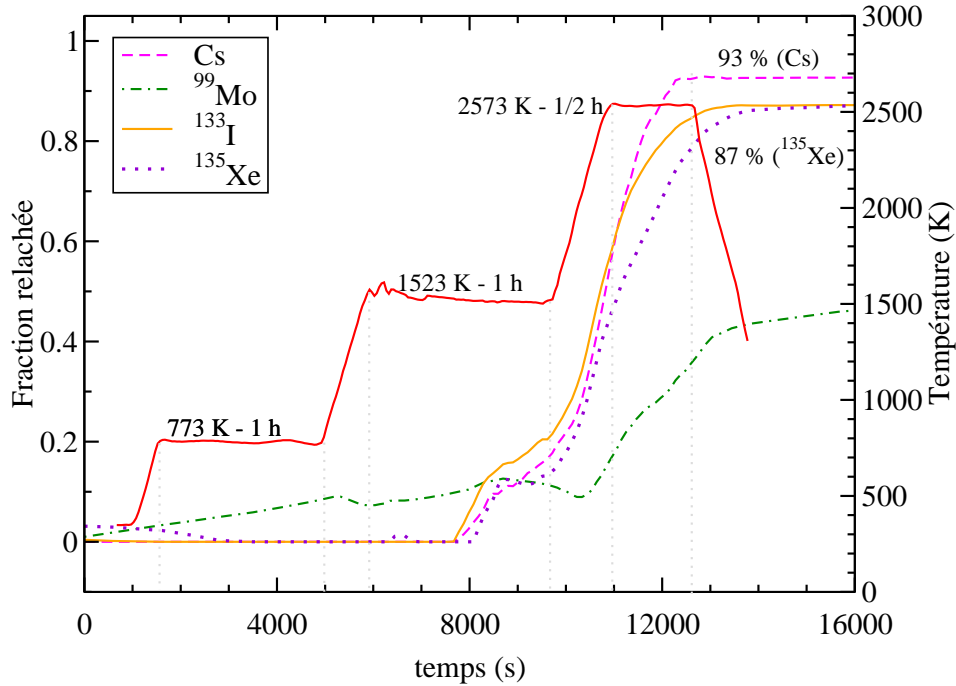


Figure A-3.1 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS 4.

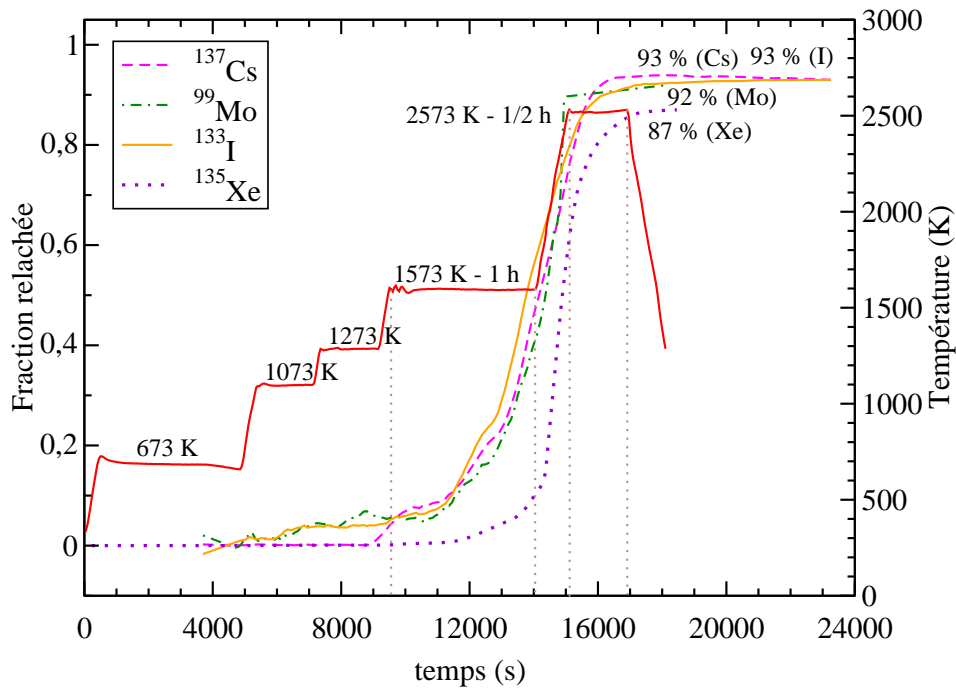


Figure A-3.2 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS 5.



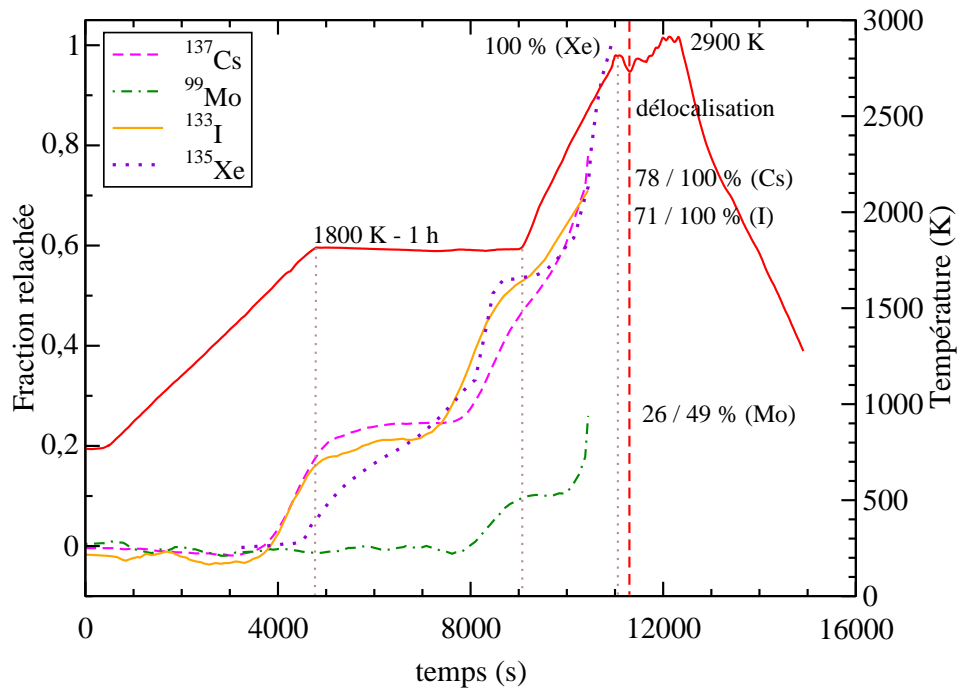


Figure A-3.3 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT1.

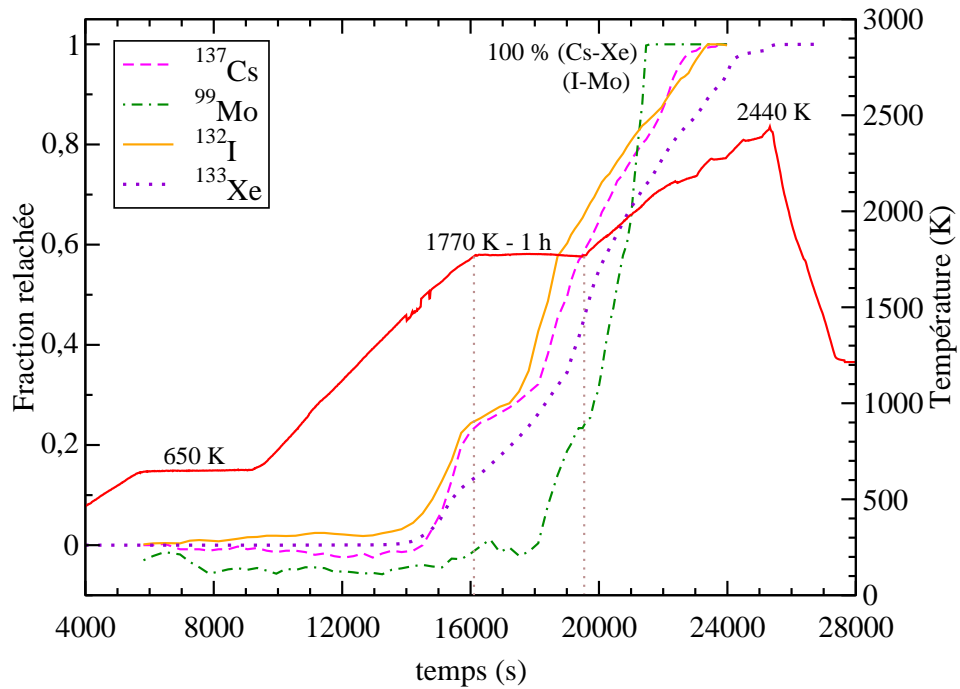


Figure A-3.4 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT2.

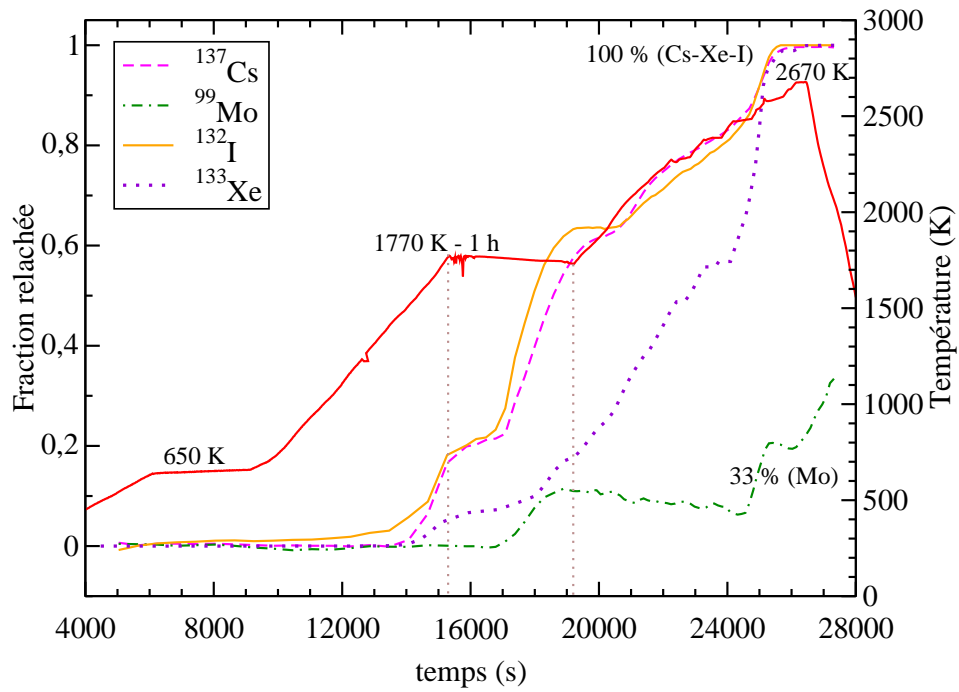


Figure A-3.5 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS HT3.

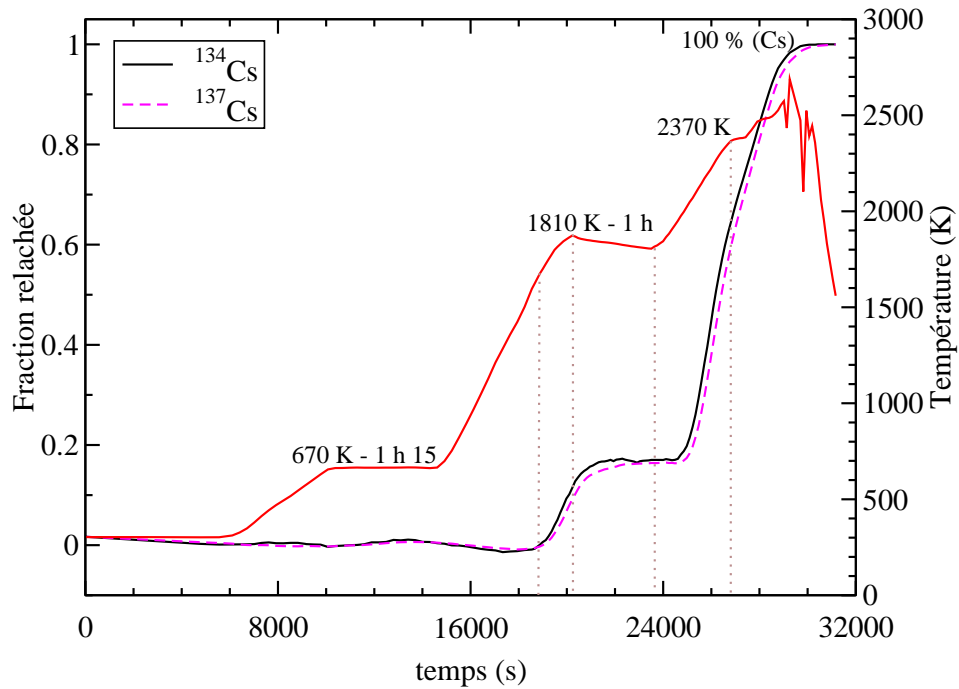


Figure A-3.6 – Relâchement des produits de fission lors de l'essai VERCORS RT1.

# Annexe B

## Phases solides de césium

### B-1 Phases solides oxydes de césium et de molybdène

#### B-1.1 Oxydes simples de césium $\text{Cs}_2\text{O}$ , $\text{Cs}_2\text{O}_2$ et $\text{CsO}_2$

##### 1.1.1 Structures cristallographiques

Le diagramme de phase Cs-oxygène est très complexe, un grand nombre de phases oxydes ont pu être identifiées (Knights et Phillips [1979]). Nous avons limité la présente étude à l'oxyde  $\text{Cs}_2\text{O}$ , au peroxyde  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  et au superoxyde  $\text{CsO}_2$ . Les structures cristallographiques de ces trois oxydes sont représentées sur la Figure B-1.1.

L'oxyde  $\text{Cs}_2\text{O}$  cristallise dans la structure rhomboédrique de type anti- $\text{CdCl}_2$ . Le groupe d'espace est  $R\bar{3}m$  (Tsai et al. [1956]). La maille élémentaire hexagonale (voir Figure B-1.1) contient trois triples couches Cs-O-Cs faiblement liées entre elles par des interactions de type van der Waals, les distances entre atomes de césium de deux couches adjacentes sont fortes, 4.19 Å. Dans les couches  $\text{Cs}_2\text{O}$ , les distances Cs-O sont de 2.86 Å, les atomes d'oxygène sont aux centres de sites octaédriques d'atomes de césium.

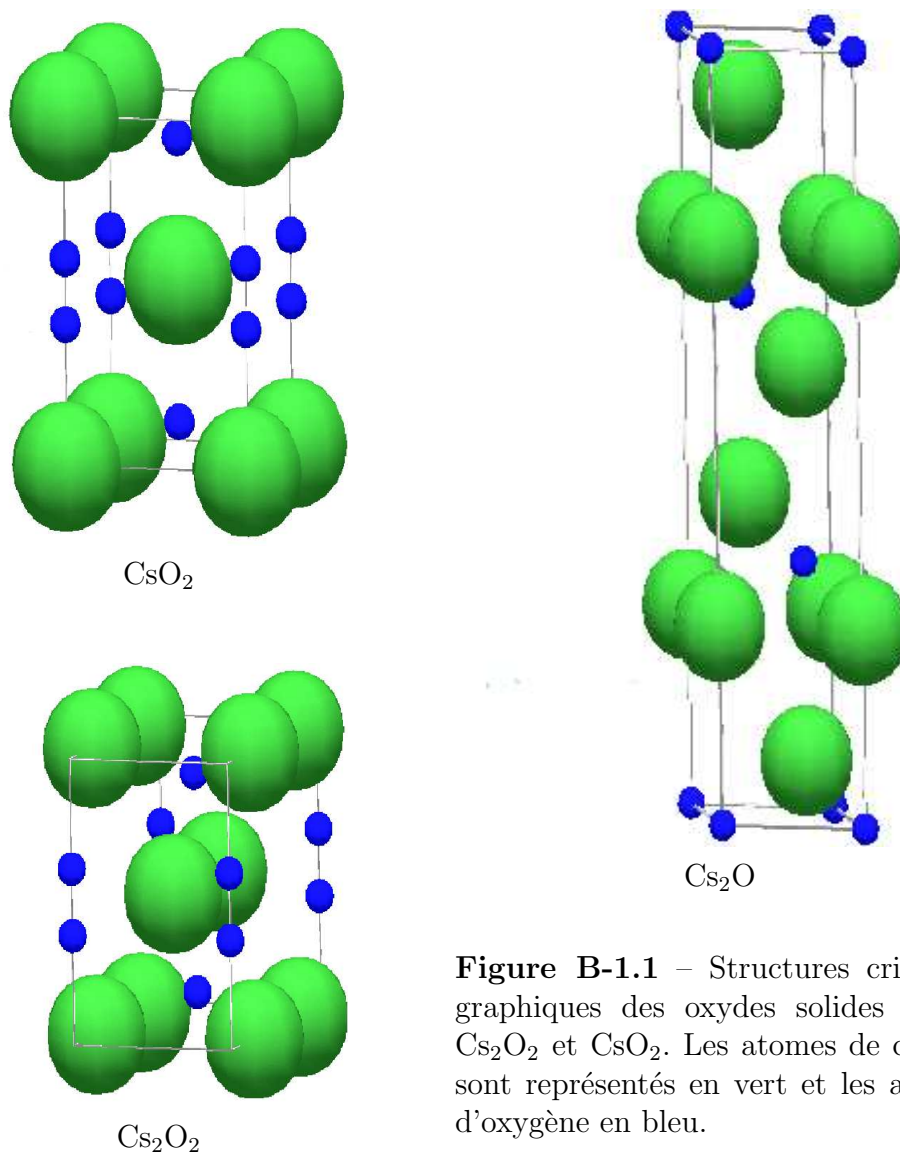
Le peroxyde  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  a une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Immm$  (Wyckoff [1963]). La maille élémentaire (voir Figure B-1.1) contient deux couches  $\text{Cs}_2\text{O}_2$ . La structure est caractérisée par la présence d'entités quasi-moléculaires  $\text{O}_2$ , les distances O-O (1.51 Å), sont plus grandes que dans la molécule isolée  $\text{O}_2$  (1.21 Å).

Le superoxyde  $\text{CsO}_2$  cristallise en structure quadratique  $I4/mmm$  au dessous de 368 K (voir Figure B-1.1), et présente une structure cubique,  $Fm\bar{3}m$ , au dessus de 368 K. Seule la structure quadratique (Wyckoff [1963]), caractérisée par la présence d'entités quasi-moléculaires  $\text{O}_2$  ( $d_{\text{O-O}} = 1.31$  Å) dans les couches  $\text{CsO}_2$ , a été étudiée ici.

Les paramètres de maille et les positions atomiques de ces solides ont été calculés par minimisation de l'énergie totale et des forces de Hellmann-Feymann. Les valeurs calculées, en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales sont données dans le Tableau B-1.1.

Oxyde	Groupe de symétrie	Paramètres de maille calculés (Å)	Paramètres de maille expérimentaux (Å)
Cs <sub>2</sub> O	R-3m	a = 4.260 c = 19.010	a = 4.256 c = 18.99
Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Immm	a = 4.269 b = 7.472 c = 6.480	a = 4.322 b = 7.517 c = 6.430
CsO <sub>2</sub>	I4/mmm	a = 4.325 b = 7.267	a = 4.477 b = 7.350

**Tableau B-1.1** – Groupe de symétrie et paramètres de maille des oxydes solides simples de césium Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CsO<sub>2</sub>.



**Figure B-1.1** – Structures cristallo-graphiques des oxydes solides Cs<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CsO<sub>2</sub>. Les atomes de césium sont représentés en vert et les atomes d'oxygène en bleu.

### 1.1.2 Structures électroniques

Les densités d'états des trois oxydes sont représentées sur les figures B-1.2 à B-1.4.

Pour l'oxyde  $\text{Cs}_2\text{O}$ , les 3 bandes majoritairement O-2*p* en faible interaction avec Cs-6*s*, sont entièrement occupées (voir Figure B-1.2). Ces bandes, de largeur  $\sim 1$  eV, sont séparées par une bande d'énergie interdite de 1.15 eV des états vides Cs-6*s*, 6*p*. Le composé est un semi-conducteur de couleur jaune-orangé, en accord avec les spectres d'absorption optique mesurés à 4.2 K (Gemming et al. [2005]) qui présentent un premier pic d'absorption de faible intensité à environ 1.65 eV et une deuxième structure plus importante à environ 2.1 eV. Ces structures sont également présentes à 1.65 eV et 1.95 eV dans les spectres de photoluminescence à 4.2 K. Le gap calculé dans l'approximation GGA est du bon ordre de grandeur, mais un peu plus faible que la valeur expérimentale, comme attendu avec cette méthode, ainsi qu'en LDA (Gemming et al. [2005]). La structure électronique peut être décrite schématiquement en terme d'un transfert de charge formel de l'électron 6*s* du césium vers les bandes O-2*p*.  $\text{Cs}_2\text{O}$  est un composé essentiellement ionique.

La densité d'états de  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  (voir Figure B-1.3) est caractérisée par l'éclatement des 5 bandes occupées, essentiellement O-2*p*, en trois structures correspondant respectivement à une, deux et deux bandes étroites. Compte tenu des propriétés structurales, le peroxyde se comporte comme un composé quasimoléculaire formé d'entités  $\text{O}_2^{2-}$  en interaction faible entre elles. Par ordre d'énergies croissantes, la première bande occupée est essentiellement associée à l'interaction liante  $\sigma_z$  entre orbitales O-2*p<sub>z</sub>* de l'ion moléculaire le long de l'axe-c. Les bandes suivantes sont respectivement associées aux états liants et antiliants  $\pi_{x,y}$ . Le peroxyde est un semiconducteur, les états antiliants  $\sigma_z$  de l'ion moléculaire  $\text{O}_2^{2-}$ , en interaction avec les états Cs-6*s*,6*p*, sont vides, la bande interdite a une largeur de 1.9 eV. La densité d'états occupés du peroxyde solide correspond donc au schéma des niveaux d'énergie de l'ion moléculaire isolé  $\text{O}_2^{2-}$ , de configuration électronique  $3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$  à l'état fondamental.

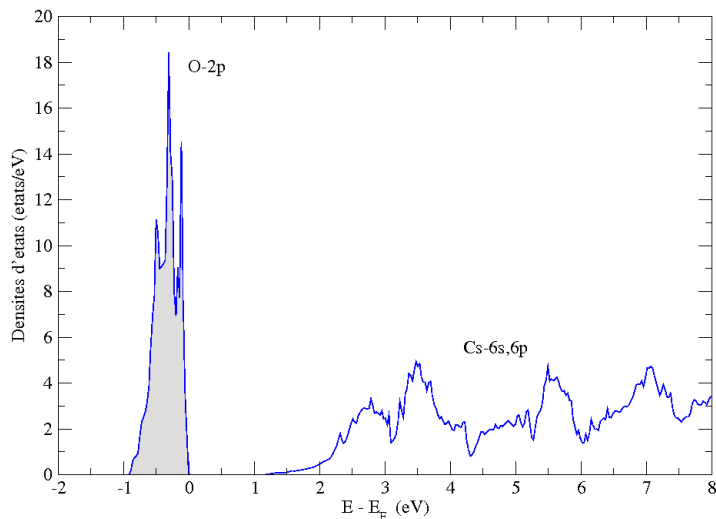
De façon similaire, la densité d'états du superoxyde  $\text{CsO}_2$  représentée sur la Figure B-1.4 peut être interprétée à partir du schéma des niveaux d'énergie moléculaires de  $\text{O}_2^-$ , de configuration électronique  $3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^3$  à l'état fondamental. Pour le superoxyde, les bandes antiliantes  $\pi_{x,y}$  ne sont pas entièrement remplies, le composé est métallique.

Les densités d'états calculées sont en bon accord avec les bandes de valence obtenues par spectroscopie de photoémission UV par Van den Berghe [2001] et des résultats antérieurs Dolle et al. [1989]; Su et al. [1983]; Shi et Jacobi [1992]; Jupille et al. [1992]. En effet, ces spectres montrent clairement que la bande de valence (BV) de  $\text{Cs}_2\text{O}$  est constituée par un seul pic, de largeur 1 eV, alors que la BV de  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  présente 3 structures distinctes associées à l'ion  $\text{O}_2^{2-}$ . La position des pics calculés est  $-0.6$  eV,  $-3.5$  eV et  $-5.1$  eV par rapport au haut de la BV, ce qui donne une énergie de liaison relative de  $-4.5$  eV et  $-2.9$  eV des deux pics de basse énergie, par rapport au pic de plus haute énergie, en excellent accord avec les valeurs mesurées de  $-4.4$  eV et  $-2.8$  eV (Van den Berghe [2001]). Pour le peroxyde  $\text{CsO}_2$ , les données de la littérature présentent une assez forte dispersion, certains pics ont été associés à la présence d'hydroxyde de césium. Néanmoins, les pics observés dans la BV de  $\text{O}_2^-$  s'étendent sur 7.1 eV, en accord avec l'écart énergétique entre les structures calculées situées entre  $-0.4$  eV et  $-7.5$  eV. Une comparaison plus fine des pics intermédiaires observés expérimentalement nécessiterait la prise en compte de la structure de multiplet de l'ion moléculaire à sous-couche incomplète, au cours du processus d'excitation du photoélectron.

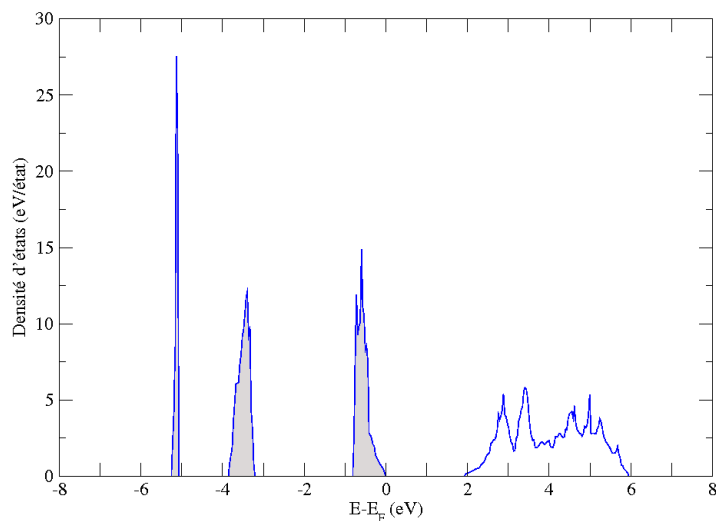
Les énergies de formation standard calculées à partir de la réaction [B-1.a] sont en accord satisfaisant avec les enthalpies standard expérimentales (Cordfunke et Konings [1990]).



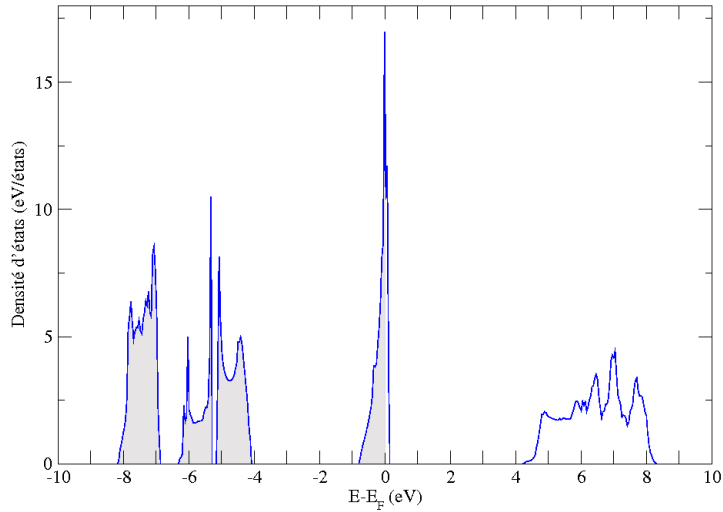
Les valeurs calculées ont été utilisées dans le Chapitre IV.



**Figure B-1.2** – Densité d'états de  $Cs_2O$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.



**Figure B-1.3** – Densité d'états de  $Cs_2O_2$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.



**Figure B-1.4** – Densité d'états de  $\text{CsO}_2$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.

## B-1.2 Oxydes simples de molybdène $\text{MoO}_2$ et $\text{MoO}_3$

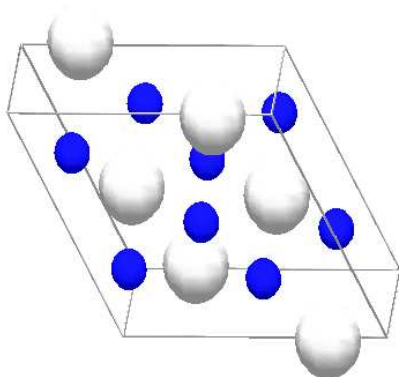
### 1.2.1 Structures cristallographiques

$\text{MoO}_2$  cristallise dans une structure de type rutile distordue, de symétrie monoclinique (Wyckoff [1963]) comme représenté à la Figure B-1.5. Le groupe d'espace associé est  $P2_1/c$ . Dans cette structure, les atomes de molybdène sont entourés de 6 atomes d'oxygène formant un octaèdre déformé. Les distances Mo-O sont les suivantes :  $\text{Mo-O}(1)=1.942 \text{ \AA}$ ,  $2x\text{Mo-O}(1)=1.982 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(2)=1.995 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(2)=2.059 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(2)=2.071 \text{ \AA}$ . Le cristal est constitué de chaînes d'octaèdres liés par les sommets et les arêtes.

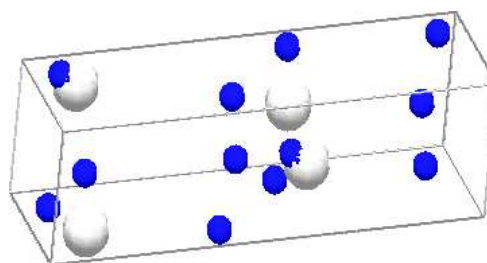
$\text{MoO}_3$  présente une structure orthorhombique (voir Figure B-1.6), de groupe d'espace  $Pbnm$  ( $a = 3.9628 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.855 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.6964 \text{ \AA}$ ) qui peut être décrite par un empilement de couches formées de deux couches parallèles d'octaèdres MoO. Les distances Mo-O dans les octaèdres distordus sont :  $\text{Mo-O}(1)=1.67 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(2)=1.73 \text{ \AA}$ ,  $2x\text{Mo-O}(3)=1.95 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(2)=2.25 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mo-O}(3)=2.33 \text{ \AA}$ .

Oxyde	Groupe de symétrie	Paramètres de maille calculés	Paramètres de maille expérimentaux
MoO <sub>2</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	a = 5.608 Å b = 4.894 Å c = 5.659 Å $\beta = 121^\circ$	a = 5.611 Å b = 4.856 Å c = 5.629 Å $\beta = 120.95^\circ$
MoO <sub>3</sub>	Pnma	a = 13.901 Å b = 3.711 Å c = 3.918 Å	a = 13.855 Å b = 3.696 Å c = 3.963 Å

**Tableau B-1.2** – Caractéristiques structurales des oxydes de molybdène : valeurs expérimentales et valeurs calculées dans l’approximation GGA.



**Figure B-1.5** – Structure cristallographique de MoO<sub>2</sub>. Les atomes de Mo sont représentés en gris, et les atomes d’oxygène en bleu.



**Figure B-1.6** – Structure cristallographique de MoO<sub>3</sub>. Les atomes de Mo sont représentés en gris, et les atomes d’oxygène en bleu.

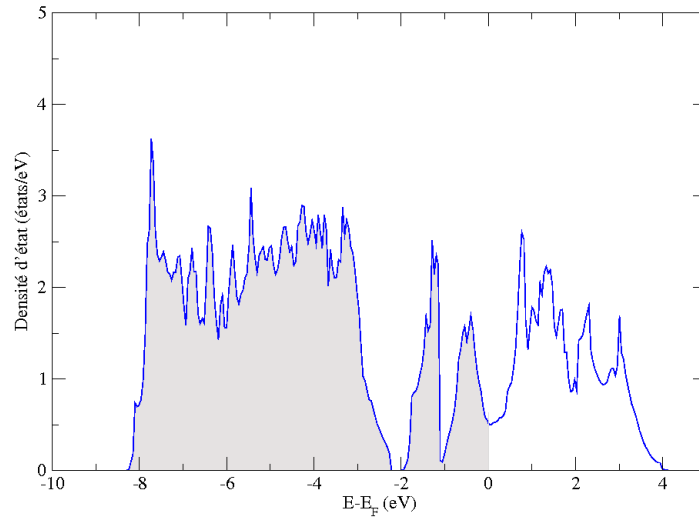
## 1.2.2 Structures électroniques

La densité d’états de MoO<sub>2</sub>, tracée sur la Figure B-1.7 montre que la bande de valence est constituée par ordre d’énergies croissantes, d’une structure de largeur 5.9 eV associée à l’interaction liante entre les 6 bandes O-2*p* et les orbitales 4*d*, 5*s*, 5*p* de Mo. Ces états sont remplis par 12 des 14 électrons de valence du composé. Les deux électrons externes sont situés au bas de la bande 4*d* de Mo, dans les états 4*d* non liants issus des états dits *t*<sub>2*g*</sub> en symétrie cubique. Le composé est métallique. Cette densité d’états occupés est en accord avec les calculs LDA (Eyert et al. [2000]) et en très bon accord avec les spectres de photoémission XPS et UPS (Beatham et Orchard [1979]; Werfel et Minni [1983]). La largeur totale des bandes occupées obtenues dans l’expérience  $\sim 8.8$  eV est en bon accord avec la valeur calculée  $\sim 8.3$  eV. De plus, les spectres montrent clairement, comme dans la densité d’états calculée, la présence de deux structures, l’une de largeur  $\sim 6$  eV à basse énergie majoritairement associée aux états liants O-2*p*, Mo-4*d*, et l’autre de largeur  $\sim 2.8$  eV due aux états Mo-4*d* proches du niveau de Fermi. Dans cette dernière structure, les deux pics qui apparaissent dans la densité d’états calculée à  $-0.6$  eV et  $-1.5$  eV sont également observés dans le spectre expérimental à  $-0.6$  eV et  $-1.7$  eV.

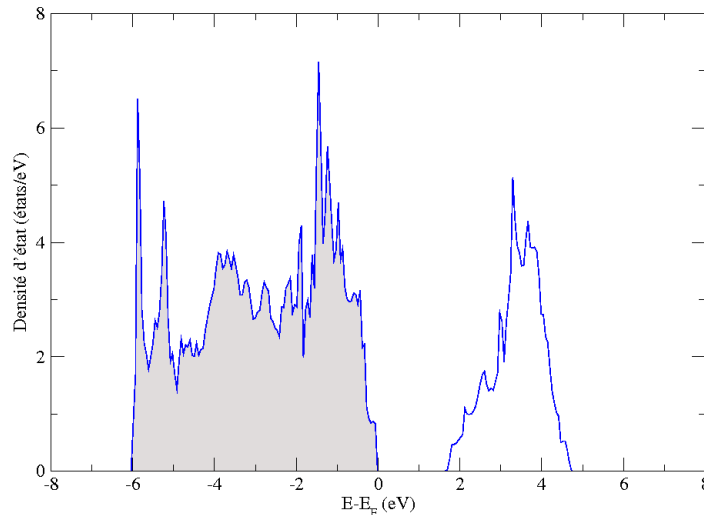


Les mesures de réflectivité optique (Chase [1974]; Dissanayake et Chase [1978]) montrent que les états vides Mo-4*d* sont situés à environ 2.5 eV au-dessus des bandes O-2*p*, en bon accord avec notre valeur calculée, 2.3 eV.

La densité d'états de MoO<sub>3</sub> représentée sur la Figure B-1.8 montre que la structure associée aux 9 bandes liantes O-2*p*, en interaction avec les états Mo-4*d*, 5*s*, 5*p* est entièrement remplie par les 18 électrons de valence du composé. La largeur de la bande de valence est en accord avec les spectres de photoémission (Cox [1995]). Les bandes 4*d* de Mo sont entièrement vides et séparées par une bande d'énergie interdite de 1.8 eV du haut de la bande de valence. Le composé est un semiconducteur, en accord avec les observations expérimentales qui conduisent à un gap de 3 eV. La valeur calculée de la largeur de la bande interdite est plus faible que la valeur expérimentale, comme attendu dans l'approximation GGA.



**Figure B-1.7** – Densité d'états de MoO<sub>2</sub>. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.



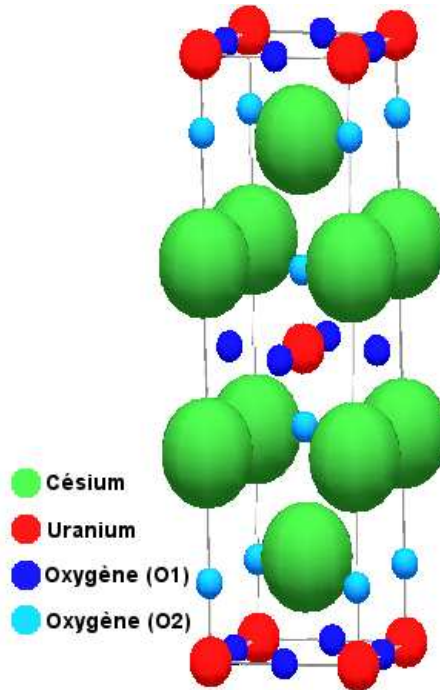
**Figure B-1.8** – Densité d'états de  $\text{MoO}_3$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.

## B-2 Oxydes ternaires de césium

### B-2.1 $\text{Cs}_2\text{UO}_4$

#### 2.1.1 Structure cristallographique

$\text{Cs}_2\text{UO}_4$  cristallise en structure quadratique, de groupe d'espace  $I4/mmm$  comme schématisé à la Figure B-2.1. Les paramètres structuraux obtenus par diffraction de neutrons (Van den Berghe et al. [2002]) sont rassemblés dans le Tableau B-2.1. La structure peut être décrite en termes d'une alternance dans la direction de l'axe-c de couches d'octaèdres  $\text{UO}_6$  liés par les sommets, et de doubles couches de césium. Les quatre atomes d'oxygène dans les plans d'uranium, notés O1 sont situés à des distances plus grandes,  $2.196(1) \text{ \AA}$ , que les 2 atomes O2 dans la direction de l'axe-c,  $1.914(2) \text{ \AA}$ , cette distance est toutefois plus grande que dans l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$  où elle n'est que de  $1.7 - 1.8 \text{ \AA}$ .

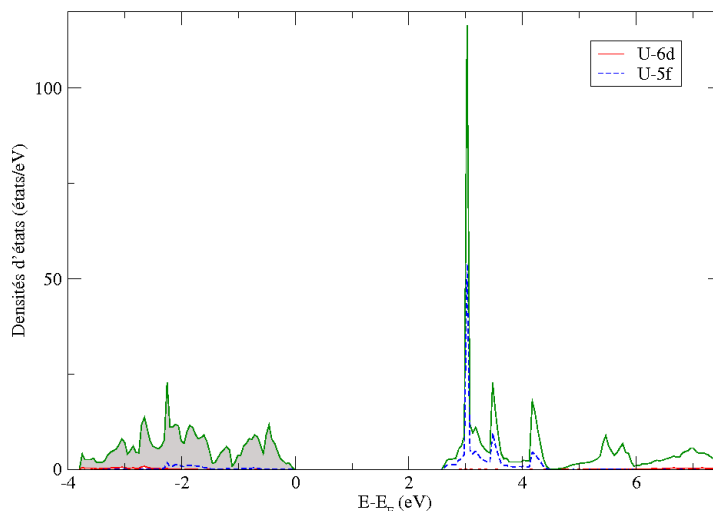


**Figure B-2.1** – Maille quadratique de  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ .

#### 2.1.2 Structure électronique

La densité d'états calculée en GGA+ $U$  ( $U = 4.0 \text{ eV}$ ) représentée sur la Figure B-2.2 montre que la bande de valence, de largeur  $\sim 3.8 \text{ eV}$  est constituée de 12 bandes d'états liants

O-2*p* en interaction avec les orbitales U-6*d*, 5*f*. Les 7 bandes étroites U-5*f*, en interaction avec les états U-6*d* sont vides et situées au dessus de la bande d'énergie interdite de largeur  $\sim 2.6$  eV. L'uranium dans ce composé est formellement dans l'état U<sup>VI</sup>. Les observations par spectroscopie de photoémission de l'évolution de la bande de valence de UO<sub>2</sub> par dépôt de doses croissantes de césium (Van den Berghe et al. [2002]) montre que la structure associée aux états 5*f* de UO<sub>2</sub> disparaît complètement lorsque l'état de valence U<sup>VI</sup> est atteint, en accord avec la densité d'états obtenue dans nos calculs.



**Figure B-2.2** – Densité d'états de Cs<sub>2</sub>UO<sub>4</sub>. Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.

## B-2.2 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

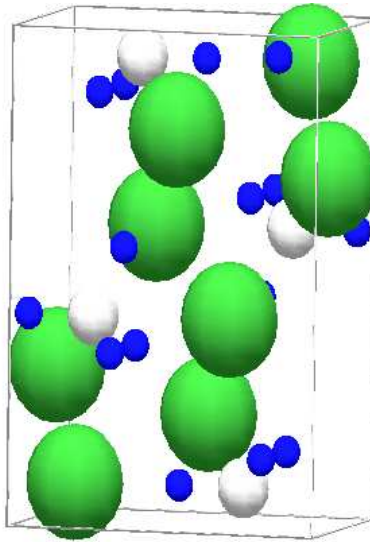
### 2.2.1 Structure cristallographique

Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> est isostructural à K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sa structure (voir Figure B-2.3) est orthorhombique, de groupe d'espace Pnma (Kools et al. [1970]). Cette structure est caractérisée par la présence de tétraèdres de charge formelle  $-2$ , MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sans connexion directe. Les distances Mo-O dans les cages tétraédriques sont de 1.79 Å, les distances Mo-Mo varient entre 5.38 et 6.04 Å et les distances Mo-Cs sont comprises entre 3.80 et 4 Å. Les valeurs calculées des paramètres structuraux, rassemblées dans le Tableau B-2.1 sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales.

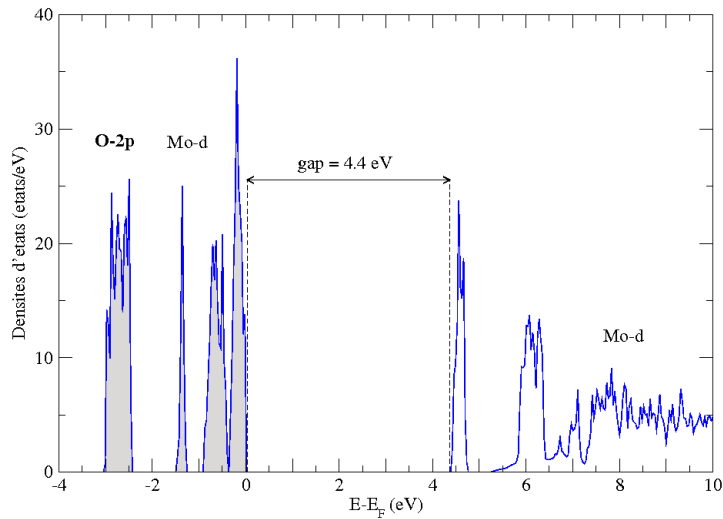
### 2.2.2 Structure électronique

Le solide se comporte formellement comme un solide quasi moléculaire formé d'entités tétraédriques (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> en faible interaction entre elles. Ceci conduit à une structure de bandes à caractère quasi-moléculaire. L'ensemble des 12 bandes majoritairement O-2*p*, en interaction liante avec les états Mo-4*d*, 5*s*, 5*p* de largeur totale  $\sim 3$  eV sont "éclatées" en quatre structures correspondant respectivement par ordre d'énergies croissantes à 5, 1, 3, et 3 bandes de faible

largeur (voir Figure B-2.4). Ces 12 bandes sont entièrement remplies par les 24 électrons de valence par formule  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , elles sont séparées par une forte bande interdite d'énergie,  $\sim 4.4$  eV des états antiliants (majoritairement Mo- $d$ ). Le composé est isolant.



**Figure B-2.3** – Maille orthorhombique de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Les atomes de césium, d'oxygène et molybdène sont représentés respectivement par des sphères vertes, bleues et grises.



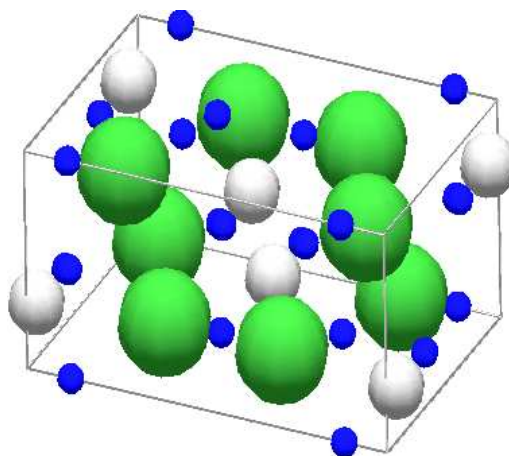
**Figure B-2.4** – Densité d'états de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.

## B-2.3 $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$

### 2.3.1 Structure cristallographique

La structure cristallographique de  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  a été déterminée par DRX par Chen et Corbett [1989].

$\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$  cristallise en structure orthorhombique, de groupe d'espace  $\text{Cmcm}$ . La structure représentée sur la Figure B-2.5 est caractérisée par l'existence, dans la direction de l'axe-c, de chaînes de pyramides à bases carrées (constituées d'unités  $\text{ZrO}_5$ ) ayant en commun un côté du carré. Les plans des oxygènes, O(1), qui forment la base carrée des pyramides sont parallèles aux plans (a,c). Les atomes de zirconium sont situés alternativement de part et d'autres des plans carrés d'oxygènes O(1). Chaque atome de zirconium est lié, par une liaison parallèle à l'axe-b, à un atome d'oxygène O(2). A l'intérieur d'une chaîne de pyramides  $\text{ZrO}_5$ , la distance du zirconium au plan carré des 4 oxygènes est  $\text{Zr-O}(1)=2.091 \text{ \AA}$ , la distance de Zr à l'oxygène apical  $\text{Zr-O}(2)=1.91 \text{ \AA}$ . Chaque chaîne peut être considérée formellement comme une infinité de motifs anioniques  $[\text{Zr}(\text{O}(2))(\text{O}(1))_{4/2}]^{2-}$ . Les distances entre atomes Zr et O des différentes chaînes sont au moins de l'ordre de  $4 \text{ \AA}$ .



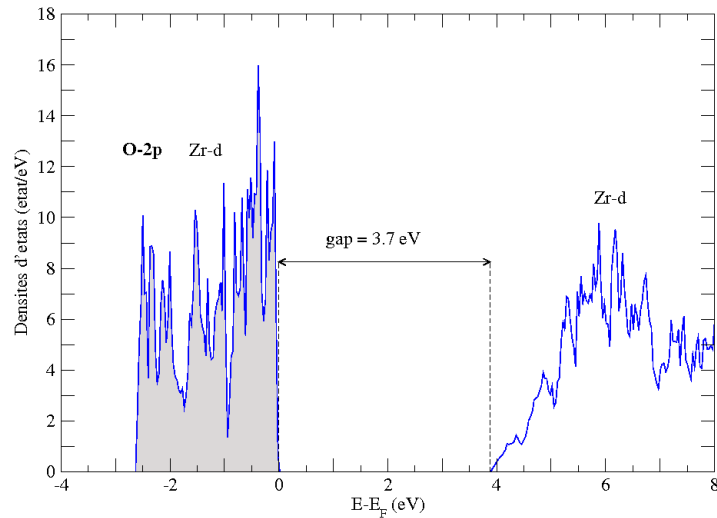
**Figure B-2.5** – Structure cristallographique de  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ . Les atomes de césium, d'oxygène et molybdène sont représentés respectivement par des sphères vertes, bleues et grises.

Oxyde	Groupe de symétrie	Paramètres de maille calculés ( $\text{\AA}$ )	Paramètres de maille expérimentaux ( $\text{\AA}$ )
$\text{Cs}_2\text{UO}_4$ GGA	$I4/mmm$	a = 4.399 c = 14.914	a = 4.392 c = 14.804
$\text{Cs}_2\text{UO}_4$ GGA+U	$I4/mmm$	a = 4.428 c = 14.612	a = 4.392 c = 14.804
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	$\text{Pnma}$	a = 8.456 b = 6.479 c = 11.460	a = 8.510 b = 6.562 c = 11.608
$\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$	$\text{Cmcm}$	a = 11.282 b = 7.684 c = 5.967	a = 11.271 b = 7.743 c = 5.956

**Tableau B-2.1** – Groupe de symétrie et paramètres de maille des oxydes solides ternaires de césium,  $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ .

### 2.3.2 Structure électronique

La densité d'états tracée sur la Figure B-2.6 montre que les 9 bandes liantes majoritairement O-2*p*, Zr-4*d*, 5*s*, 5*p*, de largeur  $\sim 2.7$  eV, sont entièrement occupées par les 18 électrons de valence, elles sont séparées par un intervalle d'énergie interdite de 3.8 eV, des bandes *d* de Zr, le composé est donc isolant.



**Figure B-2.6** – Densité d'états de  $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ . Les états occupés sont représentés en gris. L'énergie de Fermi ( $E_F$ ) est prise comme origine.

Pour tous les oxydes simples et ternaires de césium étudiés, les enthalpies de formation calculées sont en accord satisfaisant avec les mesures calorimétriques (Cordfunke et al. [1987]).

## RESUME

La connaissance du comportement des produits de fission ( $\mathcal{PF}$ ) dans le combustible nucléaire est importante pour des questions de sûreté et également pour comprendre l'évolution des propriétés du combustible sous irradiation. Compte tenu de la difficulté de mise en œuvre et d'interprétation des expériences sur le combustible en conditions extrêmes, les prévisions théoriques présentent un intérêt particulier. L'objectif principal de la thèse est centré sur le comportement du césium dans  $\text{UO}_2$ , par calculs ab initio de structure électronique. Nous avons étudié la solubilité du césium dans les défauts ponctuels de la matrice et sa diffusion, puis la stabilité relative du césium dissous dans le combustible vis à vis de la précipitation de phases solides. Nous nous sommes particulièrement attachés à mettre en évidence le rôle des corrélations électroniques entre les électrons  $f$  de l'uranium sur ces différentes propriétés, après avoir testé leur importance sur la description du cristal parfait  $\text{UO}_2$ . Les énergies de formation des principaux défauts ponctuels dans  $\text{UO}_2$  ont été calculées par méthode ab initio, l'évolution de leur concentration en fonction de la stoechiométrie du combustible et de la température a été estimée dans le cadre du modèle des défauts ponctuels. Les barrières énergétiques et les chemins de migration pour l'auto-diffusion des lacunes et interstitiels d'oxygène et des lacunes d'uranium dans  $\text{UO}_2$  sont évalués et discutés. La solubilité du césium dans le dioxyde d'uranium est trouvée très faible, en accord avec les mesures expérimentales. Les sites de piégeage les plus favorables ont été déterminés dans les différents domaines de stoechiométrie du combustible. Nos résultats montrent que la diffusion du césium à partir de son site d'incorporation le plus favorable dans l'oxyde sur-stoechiométrique est limitée par la diffusion des lacunes d'uranium. La formation des principales phases solides issues de l'oxydation du césium ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  et  $\text{CsO}_2$ ) et de son interaction avec le combustible ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ), le  $\mathcal{PF}$  molybdène ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) et le zirconium ( $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ) a été considérée car l'existence possible de ces phases, leur solubilité et leur interdépendance affectent le relâchement du césium.

Mots clés : combustible nucléaire, dioxyde d'uranium, produits de fission, défauts ponctuels, solubilité, diffusion, phases solides de césium, méthodes ab initio, corrélations électroniques.

---

## ABSTRACT

The knowledge of the behaviour of fission products ( $\mathcal{FP}$ ) in the nuclear fuel is very important not only for nuclear safety considerations but also for understanding the evolution of the fuel properties under irradiation. Due to the difficulty of performing and interpreting experiments on the nuclear fuel in extreme conditions, theoretical predictions are of special interest. In this work, we have focused mainly on the behaviour of caesium in  $\text{UO}_2$  through ab initio electronic structure calculations. The solubility of caesium at point defects in the matrix and its diffusion have been studied. We have also studied the relative stability of caesium dissolved in the fuel in comparison to the solid precipitates. The role of electronic correlation effects of the  $f$  electrons of uranium on these properties is particularly emphasized, its importance is first tested on the description of the defect free  $\text{UO}_2$  crystal. The formation energies of the main point defects in  $\text{UO}_2$  are calculated by ab initio methods while their concentration as a function of fuel stoichiometry and temperature is estimated within the point defect model. The migration barriers and migration paths for the self-diffusion of oxygen and uranium vacancies and oxygen interstitials in  $\text{UO}_2$  are evaluated and discussed. The solubility of caesium is found to be very low in  $\text{UO}_2$  in agreement with experimental measurements. The most favourable trapping sites are determined as a function of oxygen concentration in the fuel. Our results show that in the hyper-stoichiometric regime, the diffusion of caesium from its most favourable trapping site is limited by the uranium vacancy diffusion mechanism. We also considered the formation of the main solid phases of caesium resulting from its oxidation ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  et  $\text{CsO}_2$ ) and from its interaction with the fuel ( $\text{Cs}_2\text{UO}_4$ ), with the  $\mathcal{FP}$  molybdenum ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ) and with zirconium ( $\text{Cs}_2\text{ZrO}_3$ ). The possible formation of such phases, their solubility and their interdependence will affect the release behaviour of caesium.

Key words : nuclear fuel, uranium dioxide, fission products, point defects, solubility, diffusion, solid phases of caesium, ab initio calculations, electronic correlations.