

THESE

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Ecole Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

Spécialité : Matière condensée et Nanosciences

Présentée par :

**Richard Skorek**

le 15 Octobre 2013

**Étude par Dynamique d'Amas de  
l'influence des défauts d'irradiation  
sur la migration des gaz de fission  
dans le dioxyde d'uranium**

---

JURY :

Alain Claverie	Rapporteur
Christophe Sigli	Rapporteur
Roland Hayn	Examineur
Alain Barbu	Co-directeur de thèse
Philippe Maugis	Directeur de thèse
Serge Maillard	Encadrant
Antoine Ambard	Invité
Christophe Garnier	Invité
Thomas Jourdan	Invité



## REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Alain Claverie et Christophe Sigli pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi que Roland Hayn, Antoine Ambard, Christophe Garnier et Thomas Jourdan pour avoir participé au jury lors de la soutenance de cette thèse.

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) et je tiens donc à remercier Carole Valot et Virginie Basini, qui se sont succédé à sa tête, ainsi que l'ensemble des membres de ce laboratoire pour leur accueil.

Je remercie en particulier Catherine Sabathier et Gaëlle Carlot, pour m'avoir aidé à faire le lien avec la base de validation expérimentale utilisée dans ce travail, et Guillaume Martin pour son aide sur l'exploitation des calculs de Dynamique Moléculaire.

Je remercie également Philippe Garcia, d'une part pour sa casquette de responsable du projet MATAV, projet qui a financé cette thèse, et d'autre part pour celle de collègue de travail, avec laquelle il m'aura fait part de précieux conseils. Philippe, j'ai eu plaisir à interagir avec toi.

Je remercie ensuite mes directeurs de thèse, Philippe Maugis et Alain Barbu, pour avoir accepté cette responsabilité et pour m'avoir accompagné dans ce travail.

Je remercie Myriam Dumont pour son implication et sa participation à nos nombreuses réunions, ainsi que Thomas Jourdan pour son soutien sans failles dans l'utilisation et le développement de CRESCENDO.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Serge Maillard, mon encadrant CEA et plus proche collaborateur dans ce travail. Serge, c'est d'abord vers toi que je me tournais lors des "difficultés du quotidien", et je te remercie pour la disponibilité dont tu as fait preuve, tes conseils, ton esprit critique et toutes les discussions que nous avons eues. J'ai beaucoup appris à tes côtés.

Merci aux thésards et stagiaires de Cadarache avec qui j'aurai eu plaisir à interagir, trop nombreux pour tous être cités.

Merci en particulier à Boris pour m'avoir pris sous ton aile lorsque je venais d'arriver au laboratoire, à Betty et à Tam pour avoir empli de bonne humeur le bureau que nous partagions, ainsi qu'à Mémé et Gigi, les "boludos" trop "pochados", pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci à Axel, frère d'arme, moitié des Richards et d'Axel Richard Skorek, pour tous ce que nous aurons partagé au cours de ces années de thèse et pour tout ce qui reste à venir. Il est temps de réduire cette liste qui n'a cessé de croître, alors je te dis à bientôt frérot.

Merci à ma Pochada, moitié de GRS mais intégralité de mon cœur. Tu es sans doute ma plus belle découverte lors de cette thèse. Toutes les épreuves que j'ai traversées méritaient de l'être ne serait-ce que pour le bonheur de t'avoir rencontré. Je t'aime.

Merci enfin à ma mère, ma sœur et mon père, pour m'avoir encouragé comme vous l'avez fait et pour avoir participé plus que quiconque à faire de moi la personne que je suis devenu. Je vous aime.

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>5</b>
<b>CHAPITRE 1 : CADRE DE L'ETUDE.....</b>	<b>7</b>
1.1 INTRODUCTION.....	8
1.2 LES GAZ DE FISSION : UN PROBLEME INDUSTRIEL .....	8
1.2.1 <i>La formation des gaz de fission</i>	8
1.2.2 <i>Impact des gaz de fission</i>	9
1.3 LE COMPORTEMENT DES GAZ DE FISSION EN PILE : LES PHENOMENES ET LEUR MODELISATION.....	10
1.3.1 <i>Comportement des gaz de fission en pile</i>	10
1.3.2 <i>MARGARET : le modèle de comportement des gaz de fission du CEA</i>	12
1.3.3 <i>Quelques éléments de validation du modèle</i>	14
1.3.4 <i>Les limites du modèle</i>	15
1.3.5 <i>Vers un modèle plus prédictif du comportement des gaz de fission</i>	18
1.4 RECHERCHE D'UNE BASE DE VALIDATION .....	20
1.5 CONCLUSION .....	20
1.6 REFERENCES.....	21
<b>CHAPITRE 2 : LA DYNAMIQUE D'AMAS.....</b>	<b>27</b>
2.1 INTRODUCTION.....	28
2.2 PRESENTATION DE LA TECHNIQUE .....	28
2.2.1 <i>Représentation du problème</i>	28
2.2.2 <i>Equations maitresses</i>	29
2.2.3 <i>Les coefficients cinétiques</i>	31
2.2.4 <i>Le terme de puits</i>	35
2.2.5 <i>Le terme source d'irradiation</i>	38
2.3 ILLUSTRATION DE LA TECHNIQUE .....	38
2.3.1 <i>Clouet et al. 2005</i>	38
2.3.2 <i>Dalla Torre et al. 2006</i>	39
2.3.3 <i>Jonnet et al. 2008</i>	40
2.3.4 <i>Xu et Wirth 2010</i>	41
2.4 CONCLUSION .....	43
2.5 REFERENCES.....	43
<b>CHAPITRE 3 : REPRESENTATION DE L'UO<sub>2</sub> DANS LE CADRE DE LA DYNAMIQUE D'AMAS.....</b>	<b>49</b>
3.1 INTRODUCTION.....	50
3.2 DEFINITION DES OBJETS MODELISES DANS LE CAS DE L'UO <sub>2</sub> .....	50
3.2.1 <i>Les défauts ponctuels</i>	50
3.2.2 <i>Les défauts agrégés</i>	52
3.3 LES CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DU MODELE .....	53
3.3.1 <i>Hypothèses sur les amas accessibles</i>	53

3.3.2	Rayon des amas	55
3.3.3	Thermodynamique des amas	58
3.4	LES CARACTERISTIQUES CINETIQUES DU MODELE	69
3.4.1	Les coefficients de diffusion	69
3.4.2	La force de piégeage de surface en recuit	72
3.5	MODELE DE TERME SOURCE EN IRRADIATION	74
3.6	ETUDE DE CAS SIMPLES	78
3.6.1	Etat d'équilibre des amas lacunaires	79
3.6.2	Cinétique des amas lacunaires	82
3.6.3	Cinétique des amas lacunaires et interstitiels	84
3.7	CONCLUSION	93
3.8	REFERENCES	94
<b>CHAPITRE 4 : APPLICATION AU COMPORTEMENT DES GAZ EN RECUIT</b>		<b>101</b>
4.1	INTRODUCTION	102
4.2	EXPERIENCE RETENUE POUR LA VALIDATION DU MODELE	102
4.3	DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE	104
4.3.1	Les paramètres imposés	104
4.3.2	Les paramètres ajustés	107
4.3.3	Un premier résultat : l'évaluation des énergies de migration inconnues	111
4.4	ANALYSE DES SIMULATIONS	112
4.4.1	Distribution des amas dans l'espace des tailles	112
4.4.2	Evolution des concentrations	117
4.4.3	Un deuxième résultat : des mécanismes d'évolution des défauts	131
4.5	DISCUSSION	132
4.5.1	Critique de l'estimation préliminaire de l'énergie de migration du $V_2Kr$	132
4.5.2	Mécanisme de formation du Kr	133
4.5.3	Etude de sensibilité	134
4.5.4	Comparaison des coefficients de diffusion du krypton	140
4.6	CONCLUSION	142
4.7	REFERENCES	142
<b>CONCLUSION GENERALE</b>		<b>149</b>
<b>ANNEXE 1 : EQUATIONS D'ETAT DE SPHERES DURES DE CARNAHAN STARLING</b>		<b>153</b>
<b>ANNEXE 2 : ENERGIE LIBRE DU GAZ DANS LA CAVITE</b>		<b>155</b>
	ÉNERGIE LIBRE DU GAZ PARFAIT : $V = \Psi = 0$	156
	ÉNERGIE LIBRE DU GAZ PARFAIT EN INTERACTION AVEC LA PAROI : $V = 0$ ET $\Psi \neq 0$	158
	ÉNERGIE LIBRE DU GAZ REEL : $V \neq 0$ ET $\Psi = 0$	160
	ÉNERGIE LIBRE DU GAZ REEL EN INTERACTION AVEC LA PAROI : $V \neq 0$ ET $\Psi \neq 0$	163
<b>ANNEXE 3 : DETERMINATION DE L'ENERGIE DE DEFORMATION D'UNE BOUCLE DE DISLOCATION COIN</b>		<b>165</b>
<b>ANNEXE 4 : TAUX DE DISPARITION ET DE FORMATION DES AMAS POUR LA SIMULATION DU RECUI A 1250°C</b>		<b>169</b>

$V = \{-1, 0\}$ .....	170
$I = \{1, 0\}$ .....	177
$K_R = \{0, 1\}$ .....	183
$V_2 K_R = \{-2, 1\}$ .....	189

## INTRODUCTION GENERALE

Actuellement en France, près de 80 % de l'électricité est produite par 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)<sup>1</sup>. Le combustible standard de ces centrales, le dioxyde d'uranium, atteint aujourd'hui un taux de combustion<sup>2</sup> de 52 GWj/t en moyenne. Ce taux est limité en particulier par la tenue de la gaine, dont le chargement peut être fortement influencé par les gaz de fission (GF), xénon et krypton, via l'augmentation de la pression interne du crayon ou du gonflement gazeux des pastilles combustibles. La maîtrise du comportement de ces gaz dans le combustible nucléaire est donc un enjeu industriel majeur et c'est pourquoi de nombreux efforts de modélisation y sont consacrés depuis plusieurs dizaines d'années. Cependant, aujourd'hui encore, les codes usuels de simulation du combustible ne rendent pas compte de façon précise de l'ensemble de la phénoménologie des GF. Un programme d'étude a donc été lancé il y a plusieurs années au Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible (LLCC), dans le but de mieux comprendre le comportement des GF dans le combustible, en couplant des caractérisations expérimentales avec des techniques de modélisation à différentes échelles, et de rendre plus prédictifs les codes de simulation.

Dans ce contexte on propose ici d'appliquer au combustible la Dynamique d'Amas, technique largement utilisée pour décrire l'évolution de la concentration des défauts ponctuels et agrégés dans les métaux sous irradiation, en vue d'examiner dans quelle mesure ce type de modèle est pertinent pour l' $\text{UO}_2$ . Pour se faire nous nous concentrerons dans ce travail sur l'interprétation d'expériences de diffusion des gaz rares réalisées au laboratoire.

Ce mémoire comporte quatre chapitres :

- Dans le premier nous présentons le problème industriel des GF ainsi que les efforts de modélisation entrepris pour simuler leurs effets sur le combustible. Nous présentons ensuite plus en détail le code de calcul actuel du CEA et en identifions les limites principales, avant d'exposer en quoi la technique de Dynamique d'Amas (DA) permettrait de dégager des voies d'amélioration. Pour cela nous définissons une base de validation expérimentale, dans laquelle nous retenons des expériences de recuits d'échantillons d' $\text{UO}_2$  implantés avec mesure de relâchement.
- Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la technique de la DA et en donnons quelques exemples d'application tirés de la littérature. L'objectif ici est d'une part d'identifier les points du modèle qui nécessiteront d'être adaptés au cas traité, et d'autre part de confirmer la pertinence de cette technique pour l'étude que nous menons.
- Au cours du troisième chapitre, nous présentons le modèle de DA de l' $\text{UO}_2$  et les développements entrepris dans le code pour implémenter cette physique. Nous réalisons

---

<sup>1</sup> La filière REP est la plus répandue. En 2011, ces réacteurs produisent environ les deux tiers de l'électricité d'origine nucléaire de puissance en fonctionnement dans le monde.

<sup>2</sup> Le taux de combustion, exprimé par exemple en GWj/t ou GWj/t<sub>ML</sub>, représente l'énergie déjà produite par tonne d'oxyde (par exemple  $\text{UO}_2$  ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ) ou de métaux lourds (U ou U+Pu).

ensuite une étude de cas simples en vue de faciliter l'analyse des simulations expérimentales plus complexes traitées au chapitre suivant.

- Dans la quatrième et dernière partie, nous présentons les expériences retenues pour la validation du modèle et justifions les valeurs des différents paramètres qui serviront à les simuler. Nous en proposons enfin une interprétation et discutons des résultats obtenus.

# **Chapitre 1 : CADRE DE L'ETUDE**

## 1.1 INTRODUCTION

---

Ce chapitre présente le cadre de ce travail de thèse. Nous commencerons par introduire la problématique industrielle des gaz de fission à l'origine de ce travail. Nous décrivons ensuite les phénomènes affectant le combustible en relation avec les gaz de fission ainsi que leur modélisation sur un exemple, le modèle de gaz de la plateforme combustible du CEA. Après avoir identifié les limites de celui-ci, nous exposerons notre démarche pour tenter de les dépasser.

## 1.2 LES GAZ DE FISSION : UN PROBLEME INDUSTRIEL

---

### 1.2.1 La formation des gaz de fission

Après capture d'un neutron, la fission d'un atome d'uranium 235 conduit à la formation de deux produits de fission et de deux ou trois neutrons. La nature de ces produits de fission dépend de l'énergie du neutron incident mais leurs nombres de masse sont répartis selon une distribution bimodale représentée Figure 1 : le plus léger des deux se situe généralement autour de 90, contre 140 pour le plus lourd. Les isotopes stables du krypton ( $A = 83 - 86$ ) et du xénon ( $A = 131 - 136$ ) sont proches des pics de cette distribution de masse et représentent donc une proportion importante des produits de fission.

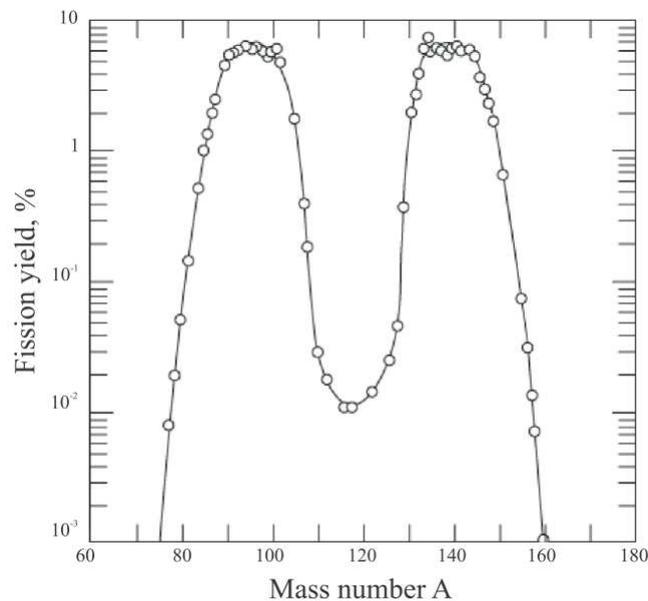


Figure 1 : Rendements de fission des produits de fission issus de l'isotope  $U^{235}$  en fonction de leur nombre de masse.

Le Tableau 1 donne une idée plus précise des proportions des principaux produits de fission. Il indique que le krypton et le xénon, deux espèces regroupées sous le terme de gaz de fission, sont créés en proportion de 0,31 atomes par fission d'atomes d'uranium<sup>3</sup>.

Produits de fission	Nombre d'atomes par fission	Etat chimique
Cs, Rb, Ba, Zr, Nb	0,15	Précipité oxyde
Te, Br, I	0,20	Volatil
Xe, Kr	0,31	Gaz
Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb	0,59	Précipité métallique
Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm	0,61	Solution solide

Tableau 1 : Etat chimique des produits de fission et leur rendement en REP [Grimes, 1989].

Parmi l'ensemble des produits de fission, les gaz rares méritent une attention particulière car ils sont à l'origine de phénomènes importants se produisant dans le crayon combustible.

## 1.2.2 Impact des gaz de fission

Les gaz rares sont très insolubles dans la matrice UO<sub>2</sub> et sont donc plus stables à l'extérieur de celle-ci [Olander, 1976]. Pour cette raison, à mesure que le taux de combustion augmente, ils tendent soit à former des bulles, soit à migrer vers l'extérieur des grains (joints ou surfaces libres) pour rejoindre éventuellement le volume libre de la gaine. Dans ces deux situations ils ont potentiellement un effet négatif sur le comportement thermique et mécanique du crayon [Bernard, 2002].

- Quand ils forment des bulles, les gaz de fission participent, lors de transitoires à haute température, au gonflement des pastilles pouvant ainsi conduire à l'accroissement du chargement mécanique de la gaine [Garcia, 1997, 1998].
- Quand ils sont relâchés, ces gaz se mélangent à l'hélium initialement présent dans le volume libre, dégradent la conductivité thermique du joint gazeux, et accroissent la pression dans le crayon et le chargement de la gaine. Si ce chargement était assez fort pour conduire au décollement gaine-pastille<sup>4</sup>, on entrerait dans un scénario de divergence thermique du crayon combustible : baisse de conductivité du joint, accroissement de température du combustible, augmentation du relâchement, décollement de la gaine et dégradation du joint thermique (par ex. cf. expérience IFA-610 dans [Cayet, 1998]). Les règles de sûreté qui visent à éviter ce scénario conduisent en pratique à limiter le taux de combustion des crayons.

Comprendre, prédire et maîtriser le comportement des gaz de fission est donc un enjeu industriel important qui a justifié plusieurs décennies d'études expérimentales et théoriques, notamment dans le but d'augmenter les taux de combustion [Bernard, 2002]. Aujourd'hui on dispose d'une vision des principaux phénomènes qui s'exprime notamment, sous forme de modèles plus ou moins détaillés, dans des codes de calcul "métier" utilisés pour le dimensionnement et les études de sûreté relatifs au

<sup>3</sup> Dans un REP, la fission d'un atome d'uranium crée en moyenne environ 0,28 atomes de xénon et 0,03 atomes de krypton.

<sup>4</sup> Pour des crayons standards dans des conditions normales d'utilisation en REP, la pression limite se situe autour de 200 bars.

combustible en pile. Nous allons maintenant présenter brièvement cette phénoménologie et en illustrer la modélisation sur l'exemple de MARGARET, le code métier "gaz de fission" le plus détaillé du CEA.

## **1.3 LE COMPORTEMENT DES GAZ DE FISSION EN PILE : LES PHENOMENES ET LEUR MODELISATION**

---

### **1.3.1 Comportement des gaz de fission en pile**

Les examens post-irradiation de pastilles irradiées en pile montrent que les gaz de fission altèrent fortement la microstructure du combustible. Nous indiquons ci-après quelques-uns de leurs effets (notamment tirés de la synthèse [Garcia, 2012]) :

- Dès le début de l'irradiation et jusqu'à des taux de combustion élevés (typiquement 40 - 50 GWj/t<sub>ML</sub>), des observations au microscope électronique en transmission (MET) montre la présence de bulles nanométriques réparties dans toute la pastille (Figure 2). Leur diamètre (~ 1 nm) et leur concentration ( $10^{23}$  -  $10^{24}$  m<sup>-3</sup>) varient très peu au cours de l'irradiation [Cornell, 1971] [Michel, 2011] et c'est pourquoi on parle de régime permanent des gaz de fission. Ces bulles sont fortement pressurisées avec des pressions de l'ordre du GPa [Nogita, 1998].
- Aux températures plus élevées (800-900 °C), atteintes dans la zone centrale de la pastille, et au-delà de 44 GWj/t environ, il apparaît dans les grains une deuxième population de bulles plus grandes (dites bulles de "précipitation") qui se superpose à la première. La taille de ces bulles dépend de la température et du taux de combustion, et se situe typiquement autour de 100-200 nm pour un taux de combustion de 45 GWj/t<sub>ML</sub>; elles sont ainsi observables au microscope électronique à balayage (MEB) [Noirot, 2004]. Leur concentration se situe autour de  $10^{18}$  m<sup>-3</sup>, et leur pression est de l'ordre du GPa. A des taux de combustion plus élevés, elles peuvent atteindre un diamètre de l'ordre du micron et devenir visibles en microscopie optique (Figure 3). Des bulles intergranulaires de plus grande taille se forment également.
- Dans les zones froides de la pastille combustible (en périphérie) et quand le taux de combustion local excède 60 GWj/t<sub>ML</sub> une nouvelle microstructure apparaît, le "rim" (ou HBS pour High Burnup Structure). La taille des grains passe typiquement de 10 µm à 100 nm et des bulles de gaz pressurisées de taille micrométrique se développent entre ces grains nouvellement formés (Figure 4).



Figure 2 : Observation MET de combustible  $UO_2$  irradié montrant la population de petites bulles [Kashibe, 1993].

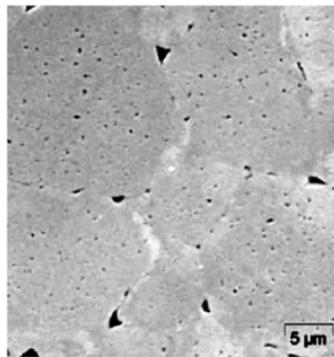


Figure 3 : Observation MEB de combustible  $UO_2$  irradié (61  $GWj/t_U$ ) montrant la population de grosses bulles [Noirot, 2004].

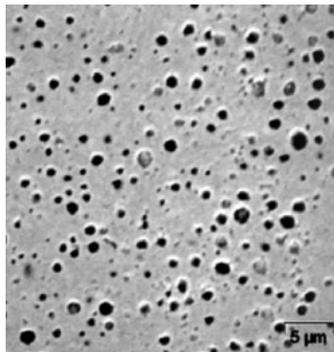


Figure 4 : Observation MEB de combustible  $UO_2$  irradié (taux de combustion local de 100  $GWj/t_U$ ) montrant la microstructure rim [Noirot, 2004].

Une partie du gaz est également relâchée en cours d'irradiation, mais ce relâchement reste faible en régime nominal comme le montre la Figure 5. Le faible relâchement global masque cependant des disparités importantes entre les différentes zones de la pastille, la grande majorité provenant de la partie centrale de celle-ci. Quand le combustible est soumis à des transitoires de puissance comparable à ceux qu'il pourrait rencontrer lors d'une situation accidentelle, le relâchement de gaz de

fission n'est cependant plus négligeable. Par exemple, des crayons irradiés en régime nominal (typiquement  $200 \text{ W.cm}^{-1}$ ) à un taux de combustion de  $25 \text{ GWj/t}_U$  soumis à un palier de puissance de 48 heures à  $325 \text{ W.cm}^{-1}$ , relâchent jusqu'à 20 % de la totalité des gaz présents [Cunningham, 1993].

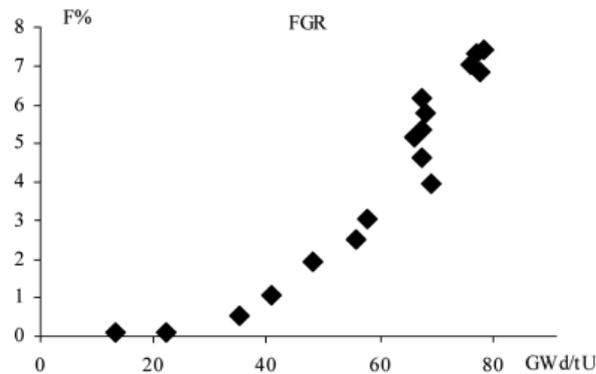


Figure 5 : Fraction de gaz relâché en régime nominal d'irradiation en pile en fonction du taux de combustion [Noirot, 2009].

De nombreux modèles ont été développés pour rendre compte de cette phénoménologie, essentiellement en vue de prédire le relâchement des gaz et le gonflement du combustible. Parmi les plus récents, notamment [Rest, 2010], [Veshchunov, 2009], [Noirot, 2011], nous nous intéresserons au dernier qui décrit le code MARGARET développé et utilisé par le CEA, et qui englobe l'ensemble de la phénoménologie décrite plus haut ; il synthétise ainsi beaucoup de résultats expérimentaux et d'approches de modélisation. Nous présenterons quelques exemples d'application et expliciterons les limites du modèle.

### 1.3.2 MARGARET : le modèle de comportement des gaz de fission du CEA

MARGARET est le code de comportement des gaz de fission du CEA et est intégré au code combustible du DEC pour la filière REP (ALCYONE). Ses premiers développements remontent aux années 90 et il n'a cessé d'être amélioré depuis [Noirot, 2011]. Il permet d'obtenir la situation du gaz (inter- ou intragranulaire, dans les bulles ou dissous), le relâchement et le gonflement, qui sont des données d'entrée importantes pour simuler le comportement mécanique du combustible.

Ce code représente un grain de combustible supposé sphérique. Le gaz est modélisé à la fois dans le grain et à sa surface<sup>5</sup> :

- à l'intérieur du grain sont pris en compte le gaz dissous (avec une concentration qui dépend du rayon), et une population de bulles/cavités. Pour un certain couple température-taux de combustion, une deuxième population de bulles (bulles de "précipitation") est introduite de façon exogène : la température et le taux de combustion déclenchant l'apparition de cette population sont fixés avant tout calcul sur la base de valeurs obtenues à partir d'observations de pastilles irradiées ;
- le gaz en solution est supposé mobile et sous forme substitutionnelle (VXe dans les notations qui seront présentées au chapitre suivant). Il contribue donc, comme les "lacunes" libres, au

<sup>5</sup> La surface peut représenter aussi bien le joint de grain que la surface libre.

volume des bulles à hauteur d'un volume élémentaire  $V_{at}$  (volume du défaut de Schottky  $V_U(V_O)_2$ );

- à la surface du grain, MARGARET considère à la fois le gaz dissous et les pores ou bulles intergranulaires, connectés ou non à l'extérieur.

Dans la version actuelle du code, les variables utilisées dépendent de la morphologie du combustible<sup>6</sup>. Pour alléger la présentation et rester cohérent avec le périmètre de notre étude, limité au comportement intragranulaire, nous nous intéresserons uniquement à la situation où les grains ont leur morphologie "normale" et nous simplifierons la phénoménologie en considérant uniquement le gaz intragranulaire, la première population de bulles, et des scénarios d'irradiation de base. Les équations qui gouvernent les phénomènes du modèle sont alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Xe}}{\partial t} &= \beta + D\Delta C_{Xe} - \frac{dC_{Xe,cav}}{dt} \\ \frac{dC_{cav}}{dt} &= k \bar{C}_{Xe}^2 \left( 1 - \frac{\sqrt[3]{C_{cav}}}{2R + \delta_{coal}} \right) - WC_{cav} \\ \frac{dC_{Xe,cav}}{dt} &= 2k \bar{C}_{Xe}^2 + \frac{4\pi R^2 D}{\delta} \bar{C}_{Xe} C_{cav} - (w + W)C_{cav} \\ \frac{dV_{cav}}{dt} &= \left( 2k \bar{C}_{Xe}^2 + \frac{4\pi R^2 D}{\delta} \bar{C}_{Xe} C_{cav} - wC_{cav} \right) V_{at} + 4\pi R D_V C_{cav} \delta C_V - WV_{cav} \end{aligned}$$

Éq. 1

Les variables utilisées sont définies dans le Tableau 2. Commentons ces équations :

- La première indique que la concentration  $C_{Xe}$  du gaz en solution varie du fait de sa création  $\beta$  par les fissions, de sa diffusion dans le grain et de ses échanges avec les bulles/cavités.
- La deuxième signifie que les bulles/cavités peuvent être formées par la rencontre de deux solutés, et détruites soit par coalescence, soit par remise en solution balistique ( $W$ ).
- La troisième indique que la concentration totale  $C_{Xe,cav}$  de soluté contenu dans l'ensemble des bulles varie par nucléation de nouvelles bulles (lorsque deux atomes de solutés se rencontrent), par piégeage du gaz dans les bulles et par remise en solution avec ( $W$ ) ou sans ( $w$ ) destruction de bulles.
- Enfin, la dernière décrit le changement du volume de la population de bulles/cavités. Il peut se faire par échange de gaz avec la matrice (nucléation, capture, remise en solution sans destruction), par échange thermodynamique de "lacunes" (ici des défauts de Schottky, c'est-à-dire des tri-lacunes  $V_U(V_O)_2$ ) et par destruction balistique de bulles.

<sup>6</sup> Trois morphologies de combustible peuvent être considérées : celle de fabrication (dite "normale"), celle de structure rim, et une autre intermédiaire. MARGARET utilise un jeu de variable différent pour chacune d'elles.

Symbole	Dimension	Définition
$C_{Xe}$	$L^{-3}$	Concentration des atomes de gaz dissous dans la matrice. C'est la seule variable spatialisée du modèle : $C_{Xe} = C_{Xe}(r,t)$ . $\bar{C}_{Xe}$ désigne leur concentration moyenne.
$C_{cav}$	$L^{-3}$	Concentration des bulles/cavités nanométriques.
$C_{Xe,cav}$	$L^{-3}$	Concentration totale du gaz précipité dans les bulles.
$V_{cav}$	$L^3 L^{-3}$	Volume des bulles/cavités par unité de volume.
$\beta$	$L^{-3} T^{-1}$	Taux de création du gaz.
$k$	$L^3 T^{-1}$	Coefficient cinétique de nucléation.
$W$	$T^{-1}$	Fréquence de destruction des bulles avec remise en solution du gaz et des lacunes qu'elle contient.
$\delta_{coal}$	$L^{-3} T^{-1}$	Distance maximale autorisée entre deux bulles. Le terme correspondant de l'équation représente le fait que si les bulles sont très proches, toute nouvelle bulle potentiellement créée va coalescer avec les bulles existantes ( $\sqrt{C_{Xe}}$ étant la distance moyenne entre les centres de bulles).
$R$	$L$	Rayon moyen des bulles/cavités.
$D$	$L^2 T^{-1}$	Diffusivité du gaz.
$\delta$	$L$	Distance caractéristique de la remise en solution balistique.
$w$	$T^{-1}$	Fréquence de remise en solution balistique du gaz sans destruction de la bulle.
$V_{at}$	$L^{-3}$	Volume du Schottky.
$D_V$	$L^2 T^{-1}$	Coefficient de diffusion des Schottky.
$\delta C_V$	$L^{-3}$	Écart de concentration des lacunes à l'équilibre, entre la surface du grain et celle de la bulle de rayon $R$ et à pression de gaz $P$ . Ce terme détermine le flux de lacunes vers les bulles en irradiation de base.

Tableau 2 : Notations utilisées dans le modèle MARGARET.

### 1.3.3 Quelques éléments de validation du modèle

Le code MARGARET a été validé dans le domaine des crayons  $UO_2$  sur de nombreux résultats expérimentaux, parmi lesquels des mesures de relâchement, de gonflement, de porosité, de taille de bulles ou encore des profils de concentration de gaz [Noirot, 2004]. La Figure 6 présente quelques-unes de ces comparaisons mesure/calcul :

- le relâchement, mesuré par perçage de la gaine de crayons après irradiation en pile pour différents taux de combustion moyens (a) ;
- la porosité mesurée par observation MEB d'une pastille (b) ;
- la concentration de xénon en fonction de la distance au centre de la pastille, mesurée par microsonde (c).

Dans ces deux derniers cas les résultats expérimentaux représentés sont issus de pastilles  $UO_2$  dont le taux de combustion a atteint 61 GWj/t<sub>U</sub>.

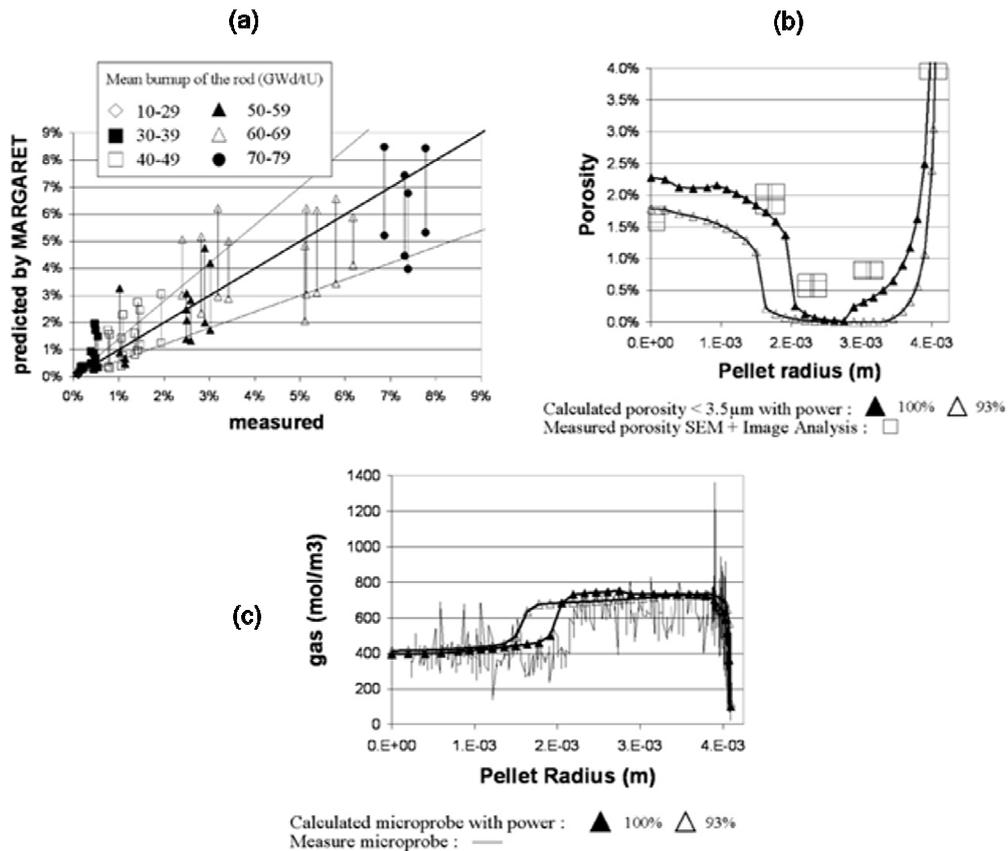


Figure 6 : Quelques comparaisons de MARGARET à l'expérience. a) Relâchement b) Porosité c) Distribution du xénon.

Comme on peut le constater sur ces quelques exemples, ce modèle mésoscopique (au niveau du grain) relativement simple de comportement des gaz, permet de simuler avec une bonne précision des grandeurs macroscopiques mesurables et importantes pour le fonctionnement en pile. Cependant, cet accord repose parfois sur des considérations empiriques dont les origines physiques sont encore mal comprises, ce qui limite les capacités prédictives du modèle. Nous allons maintenant les détailler.

### 1.3.4 Les limites du modèle

Comme tout modèle, MARGARET comporte des limites que nous pouvons classer en trois catégories.

En premier lieu, certains comportements macroscopiques importants ne sont correctement simulés que grâce à l'utilisation d'équations ad hoc. Il s'agit essentiellement de :

- l'apparition des bulles de "précipitation" ;
- le relâchement important de gaz en recuit ;

Deuxièmement, le modèle de remise en solution balistique des gaz dans MARGARET fait débat.

Enfin, un certain nombre de connaissances acquises par ailleurs sur le matériau et son comportement sous irradiation ne sont pas incorporée dans la phénoménologie de MARGARET, essentiellement par soucis de simplicité. On peut citer par exemple :

- la création de défauts ponctuels sous irradiation,

- la création et par conséquent, la migration du gaz en interstitiel (et non sous forme substitutionnelle),
- une remise en solution balistique négligeable,
- une solubilité non nulle des gaz rares,
- la nucléation hétérogène des bulles,
- le caractère continu (non limité à deux populations homogènes) de la distribution de tailles de bulles.

Ces différents points ne revêtent pas tous la même importance et certains font encore débat (cf. par ex. [Garcia, 2012]).

### **1.3.4.1 Les phénomènes représentés par des mécanismes ad hoc**

#### **1.3.4.1.1 Apparition des bulles de "précipitation"**

Comme nous l'avons indiqué au § 1.3.2, le mécanisme à l'origine de l'apparition des bulles de "précipitation" au centre de la pastille n'est pas pris en compte dans MARGARET : le nombre, la taille, et le moment de l'apparition de ces bulles sont fixés sur la base d'observations de pastilles irradiées [Noirot, 2006a]. Ce phénomène n'apparaît donc pas dans le modèle comme une conséquence des équations.

#### **1.3.4.1.2 Relâchement de gaz en recuit**

Le modèle est mis en défaut lorsque l'on s'intéresse au relâchement de gaz lors de recuits post-irradiation à haute température. Il ne prévoit en effet que peu ou pas de relâchement dans ces conditions, alors qu'expérimentalement on constate qu'il est important : il atteint par exemple 60 % pour une pastille de taux de combustion 13 GWj/t<sub>0</sub> recuite 5 h à 1600°C [Noirot, 2006b].

L'origine de cette différence est qu'en recuit la remise en solution balistique est inactive puisqu'il n'y a pas d'irradiation, et, comme MARGARET ne tient pas compte d'une éventuelle remise en solution due à la température, une forte proportion de gaz est piégée de façon irréversible sur les nombreuses (10<sup>23</sup> m<sup>-3</sup>) bulles existantes et ne peut donc atteindre la surface. Pour pallier cet inconvénient, MARGARET inhibe en recuit thermique ce terme de piégeage<sup>7</sup>, ce qui nuit à la cohérence interne du modèle.

#### **1.3.4.2 Un phénomène au modèle controversé : la remise en solution balistique**

Dans la partie 1.3.1 nous faisons remarquer que, très vite au cours de l'irradiation, apparaissent dans toute la pastille des bulles nanométriques dont les caractéristiques en taille et en concentration varient peu jusqu'à des taux de combustion élevés. Dans MARGARET, deux mécanismes empêchent la concentration des bulles de croître indéfiniment (Éq. 1) : il s'agit de leur destruction par les pointes de fission et leur coalescence géométrique. Depuis les travaux originels sur ce terme de Nelson [Nelson, 1969], de nouvelles informations ont été obtenues récemment sur les dégâts d'irradiation, de

---

<sup>7</sup> Terme  $\frac{4\pi R^2 D}{\delta} \bar{C}_{Xe} C_{cav}$  de Éq. 1.

sorte qu'il est légitime de s'interroger sur la formulation de Nelson de la remise en solution des atomes de gaz.

Le modèle de Nelson correspond à une remise en solution balistique : dans les cascades de déplacement consécutives aux fissions, certains chocs font intervenir des atomes de gaz qui sous certaines circonstances vont quitter les bulles dans lesquelles ils sont piégés. Le rôle des fissions dans l'évolution du nombre de bulles a été réévalué grâce aux progrès des simulations atomistiques. L'ensemble des phénomènes a ainsi été balayé : tant l'interaction électronique, responsable des pointes thermiques, [Huang, 2010] que nucléaire, responsable des effets balistiques traités par Nelson, [Schwen, 2009].

- Dans l'étude par Dynamique Moléculaire (DM) de Huang, les atomes de la boîte de simulation situés sur la trace de fission reçoivent en début de simulation une énergie très importante (pointe thermique, conséquence de l'interaction électronique et du couplage électron-phonon). La boîte évolue ensuite conformément aux potentiels d'interactions choisis<sup>8</sup>. Le paramètre clé de ce phénomène est celui du couplage électron-phonon à l'origine du dépôt initial d'énergie. C'est lui qui détermine la densité initiale d'énergie dans le matériau et in fine d'éventuels changements de microstructure. Ce paramètre clé a été préalablement ajusté sur des expériences pour que la simulation de la pulvérisation du combustible irradié aux ions énergétiques reproduise bien la géométrie des cratères observés expérimentalement à la surface de l'échantillon. Dans les résultats de cette étude aucune remise en solution de Xe pour des pouvoirs d'arrêt électronique inférieur à 32,8 keV/nm n'a pu être observée, alors que cette grandeur vaut 22 keV/nm dans l'UO<sub>2</sub> en cours d'irradiation. Si on en croit ces résultats, la remise en solution par les pointes thermiques dues aux fragments de fission n'est donc pas un phénomène déterminant dans l'évolution de la population de bulles.
- Schwen fait le même genre d'étude pour le mécanisme de remise en solution balistique, c'est-à-dire sous l'effet des interactions entre les noyaux mobiles et ceux du réseau, qui devient majoritaire devant l'interaction électronique lorsque les noyaux mobiles ont une énergie typiquement inférieure à 10 MeV. Une simulation Monte Carlo de type BCA (Binary Collision Approximation, avec un code dérivé de TRIM [Ziegler, 2008]) des cascades de déplacements issues de fissions avec une population de bulles de Xe réparties dans une matrice UO<sub>2</sub> permet de déterminer le spectre d'énergie de premier déplacement des atomes de Xe. Ensuite, des simulations en Dynamique Moléculaire du mouvement des atomes de Xe déplacés permettent de déterminer la distribution des distances de remise en solution. En moyenne 5 atomes de Xe sont remis en solution par fission, soit une fréquence de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , 50 fois inférieure à la valeur proposée par le modèle de Nelson [Nelson, 1969], généralement utilisée dans les codes combustible et en particulier dans MARGARET.

Ces deux études remettent donc en question la validité du mécanisme de remise en solution par irradiation dans l'UO<sub>2</sub> en pile et donc l'interprétation du régime permanent des gaz de fission du modèle.

---

<sup>8</sup> Potentiel de Morelon pour les interactions U-U, U-O et O-O ; potentiel de Born-Meyer pour Xe-U et potentiel de Lennard-Jones pour Xe-Xe et Xe-O.

### **1.3.4.3 Les phénomènes négligés**

Nous allons maintenant passer aux phénomènes dont les effets sont potentiellement importants et qui ne sont pris en compte que d'une manière simplifiée dans MARGARET.

#### **1.3.4.3.1 Relatifs aux défauts ponctuels**

Une fission génère environ 0,3 atomes de gaz rares mais également plusieurs milliers de paires de Frenkel (couples lacune-interstitiel créés lorsqu'un atome du réseau déplacé ne reprend pas une place dans le réseau). Ces défauts d'irradiation, en nombre bien plus élevé que les atomes de gaz, peuvent interagir entre eux et avec les gaz, et jouent donc un rôle potentiellement important dans l'évolution du combustible.

#### **1.3.4.3.2 Relatifs aux gaz**

MARGARET considère une unique espèce de Xe mobile : la forme substitutionnelle  $V_{Xe}$ , correspondant à un atome de xénon dans un défaut de Schottky. Il n'y a pas d'évidence que cette espèce en tant que telle soit mobile, mais plutôt une forme avec deux lacunes d'U, voire deux Schottky (notée  $V_2Xe$ ) [Andersson, 2011]. Par ailleurs, [Liu, 2011] rappelle que le Xe est créé en position interstitielle et calcule une faible énergie de migration (1,6 eV) pour cette position. Il y a donc vraisemblablement au moins deux formes mobiles de xénon que nous noterons Xe (pour la forme interstitielle) et  $V_2Xe$  (pour la forme substitutionnelle).

Un des résultats récents non pris en compte dans le code est la solubilité non nulle des gaz de fission. Or des calculs de structure électronique [Dorado, 2010] ont montré que l'énergie d'incorporation du Xe dans un Schottky est relativement faible (1,8 eV). Ceci laisse entrevoir une solubilité non négligeable du Xe sous forme mobile substitutionnelle ( $V_2Xe$ ).

#### **1.3.4.3.3 Relatifs aux bulles**

On a vu lors de la présentation des équations du modèle (Éq. 1) que la nucléation des bulles dans MARGARET a lieu lors de la rencontre de deux solutés. Des calculs de DM [Martin, 2010b] suggèrent cependant un mécanisme de nucléation hétérogène des bulles dans lequel des cavités, créées directement dans les cascades de déplacement, piègent le gaz insoluble et mobile. De plus, l'absence de description de la distribution de taille et de densité des bulles dans le code rend difficile l'analyse de l'apparition de la deuxième population de bulles, alors qu'on s'attend à ce que cette population émerge comme une conséquence naturelle de l'évolution des tailles de bulles, voire d'une interaction de celles-ci avec des dislocations ([Thomas, 1991], [Garcia, 2012]) éventuellement issues de la croissance des boucles créées en irradiation.

### **1.3.5 Vers un modèle plus prédictif du comportement des gaz de fission**

A la lumière de cette analyse de la phénoménologie, on peut proposer le scénario suivant pour décrire l'évolution de la distribution des bulles : dans les cascades de déplacements provoquées par les fragments de fission, des cavités sont créées en même temps que de nombreuses paires de Frenkel. Les atomes de gaz apparaissent en position interstitielle, migrent sous cette forme et sont rapidement piégés par les défauts lacunaires. De ce fait, les cavités créées à une certaine taille dans

les cascades, peuvent grossir par agrégations successives d'espèces mobiles substitutionnelles et deviennent progressivement des bulles pressurisées qui cessent de piéger le gaz si leur pression est trop élevée (remise en solution thermodynamique). Si la température le permet, les lacunes migrent également, sont piégées par les bulles et causent leur grossissement, d'où l'apparition d'une population de bulles plus grosses pendant que de nouvelles bulles sont créées en permanence.

Ce scénario, certes incomplet et non démontré, nous semble une base de départ pertinente. Il importe de l'appuyer sur un modèle qui a minima comportera les éléments énoncés plus haut. La plupart pourraient être intégrés à MARGARET, moyennant l'ajout ou la modification de fonctions et paramètres supplémentaires :

- la remise en solution du gaz,
- les concentrations des défauts ponctuels et des espèces mobiles essentielles (lacunes, auto-interstitiels et solutés en position interstitielle ou substitutionnelle),
- la nucléation hétérogène de cavités (sans gaz),
- les boucles de dislocation, nécessaires dès lors qu'on considère les interstitiels (on pourrait les représenter par une ou plusieurs populations selon les observations microscopiques).

Cette approche présente cependant deux limites :

- Les espèces ajoutées vont se combiner, ce qui nécessiterait soit d'introduire les concentrations correspondantes, soit de pratiquer un artifice de calcul plus ou moins arbitraire pour exprimer comment les réactions considérées affectent les quelques populations d'amas considérées (ce qui est déjà le cas dans MARGARET lorsque l'agrégation de Xe substitutionnels créent de nouvelles bulles directement à une taille supérieure à 2).
- Les simplifications inhérentes au caractère "opérationnel" du modèle (une ou deux classes de bulles ou de boucles) risquent de sélectionner implicitement des mécanismes ou des chemins réactionnels dans l'ensemble des possibilités offertes par la variété des réactifs. Une technique de calcul explorant l'ensemble de ces possibilités permettrait d'identifier les chemins réactionnels principaux et de simplifier le modèle en connaissance de cause pour ne garder dans un code métier que les entités et réactions essentielles.

Ainsi, pour intégrer à terme cette phénoménologie dans un code métier, nous considérons qu'il est nécessaire dans un premier temps de faire le détour par un modèle plus complet permettant de dépasser les limites énoncées ci-dessus. Un tel modèle contribuerait de surcroît à l'analyse fine de certaines situations expérimentales destinées notamment à mieux connaître les propriétés de base du matériau. Pour l'objectif qui lui est assigné, ce modèle devra traiter les mêmes échelles de temps et d'espace que MARGARET, à savoir le grain et l'année<sup>9</sup>. Un tel modèle existe sous le nom de Dynamique d'Amas (DA), et fait l'objet d'un important retour d'expérience dans le domaine des métaux sous irradiation. Le prochain chapitre sera consacré à la présentation de cette technique et les suivants à son application à l' $\text{UO}_2$ .

---

<sup>9</sup> Dans les réacteurs 900 MWe d'EDF, le combustible reste environ 4 ans dans le réacteur.

## 1.4 RECHERCHE D'UNE BASE DE VALIDATION

---

La DA permet d'accéder directement à quatre grandeurs : la concentration des amas, leur taille, la densité du gaz dans les bulles, et le relâchement de gaz. Chacune d'elles peut être évaluée par l'une ou l'autre de ces techniques de caractérisation :

1. le MET pour la concentration et la taille des bulles (notamment nanométriques) (Figure 2), le MEB pour les bulles micrométriques (Figure 3) ;
2. l'EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) ou EDX [Une, 1987, Thomas, 1991] ou le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) [Martin, 2008] pour la densité en gaz ;
3. le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) peut également être utilisé, en complément de l'EDS pour caractériser la fraction de gaz dans les bulles de grande taille et également leur pression ;
4. la TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) [Kornelsen, 1972, Evans, 1992] pour le relâchement de gaz.

En outre, on distingue dans notre domaine quatre grandes classes d'expériences selon que le matériau est irradié en pile (aux neutrons) ou hors pile (aux ions ou aux électrons), et qu'il est recuit après irradiation ou pas.

Enfin, chacune des techniques de caractérisation énumérées peut être utilisée in situ ou post mortem.

Ce large choix de situations expérimentales et de techniques de caractérisation permet de valider un modèle de DA sur un nombre important de grandeurs calculées par celui-ci. Il importe cependant de définir des priorités conduisant à choisir quelques expériences parmi les nombreuses possibilités. Dans ce travail notre choix s'est opéré de la façon suivante :

- Nous avons retenu les expériences d'implantations aux ions. En effet, les phénomènes qui contrôlent le relâchement de gaz de fission lors de l'irradiation des pastilles de combustible en REP sont nombreux et complexes, tandis que les implantations sont en général plus simples et mieux contrôlées ; en particulier, elles ne conduisent pas à l'activation des échantillons ce qui facilite leur caractérisation.
- De plus, pour disposer du maximum d'informations nous avons choisi de travailler avec les expériences réalisées par le laboratoire, à savoir essentiellement :
  - des implantations / recuits à faible fluence ( $< 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) avec mesure de relâchement,
  - des implantations / recuits à forte fluence ( $10^{14} - 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) avec observation MET des bulles,
  - des observations MET sous faisceau d'ion (plateforme JANNUS<sup>10</sup>) à diverses températures.

Nous avons retenu le premier cas pour commencer car il apparaît comme le plus simple sachant que c'est celui qui perturbe le moins le matériau et qu'on dispose d'un assez grand nombre de mesures.

## 1.5 CONCLUSION

---

Nous avons vu que la création et la migration des gaz de fission dans l'UO<sub>2</sub> a une grande importance industrielle puisqu'elle est dimensionnante pour la durée de vie en pile du combustible,

---

<sup>10</sup> Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation.

d'où de nombreux efforts de compréhension et de modélisation entrepris sur ce sujet. Le modèle de comportement des gaz MARGARET, développé au CEA et destiné au code combustible, reproduit correctement les principaux effets des gaz sur le combustible (relâchement, gonflement, évolution de la microstructure). Cependant, certains comportements importants du combustible ne sont pas contenus dans les équations du modèle et sont introduits empiriquement dans le code (double population, relâchement en recuit), tandis que des phénomènes élémentaires essentiels relèvent de modèles contestables (remise en solution balistique) ou sont ignorés par soucis de simplification (gaz mobile sous forme interstitielle et substitutionnelle, présence d'auto-défauts, solubilité thermodynamique, distribution de tailles pour les bulles et les boucles...).

La plupart de ces lacunes pourraient vraisemblablement être comblées par une modification adéquate de MARGARET. Cependant, nous pensons que le détour par un modèle "complet" (prenant en compte toutes les tailles d'amas sans a priori) nous permettra de mettre en évidence les phénomènes importants pour interpréter les expériences et pour amender ultérieurement le modèle "simplifié" MARGARET. La Dynamique d'Amas répond à ce besoin. Cette thèse est donc une première tentative d'application de cette classe de modèle au comportement des gaz dans l'UO<sub>2</sub>. Le chapitre qui suit va nous permettre de présenter cette technique.

## 1.6 REFERENCES

---

- Andersson, D. A., Nerikar, P. V., & Stanek, C. R. (2011). U and Xe transport in UO<sub>2+x</sub>: DFT calculations. *Physical Review B*, 84.
- Balescu, R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*.
- Bernard, L. C., Jacoud, J. L., & Vesco, P. (2002). An efficient model for the analysis of fission gas release. *Journal of Nuclear Materials*, 302(2–3), 125-134.
- Brailsford. (1976). Point defect sink strengths and void-swelling.
- Brearley, I. R., & MacInnes, D. A. (1980). An Improved Equation of State for Inert Gases at High Pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 95.
- Van Brutzel, L., Rarivomanantsoa, M., & Ghaleb, D. (2006). Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO<sub>2</sub> matrix by molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1–3), 28-35.
- Bullough, R., Hayns, M. R., & Wood, M. H. (1980). Sink strengths for thin film surfaces and grain boundaries. *Journal of Nuclear Materials*, 90.
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science and Engineering*.
- Casanova, E. (1998). *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié en transitoire de puissance*.

- Castell, M. R. (2003). Wulff shape of microscopic voids in UO<sub>2</sub> crystals. *Physical Review B*, 68(23), 235411.
- Cayet, N., Baron, D., & Beguin, S. (1998). CYRANO3: EDF's fuel rod behaviour code: presentation and overview of its qualification on HRP and various other experiments. *Proceedings of the Seminar on Thermal Performance of High Burn-up LWR Fuel*. OECD Publishing.
- Christien, F., & Barbu, A. (2004). Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3), 90-96.
- Clouet, E., Barbu, A., Lae, L., & Martin, G. (2005). Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in Al alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Materialia*, 53.
- Cornell, R. M., & Turnbull, J. A. (1971). The nucleation of bubbles and resolution effects in UO<sub>2</sub> irradiated at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 41.
- Cunningham, M. E., Freshley, M. D., & Lanning, D. D. (1993). Fission gas release during power bumping at high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 200(1), 24-40.
- Dalla Torre, J., Fu, C.-C., Willaime, F., Barbu, A., & Bocquet, J.-L. (2006). Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron: Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3), 42-49.
- Dorado, B. (2010). *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations*.
- Dorado, B., Freyss, M., & Martin, G. (2009). GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 69(2), 203-209.
- Evans, J. H., van Veen, A., & Westerduin, K. T. (1992). A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 195(3), 250-259.
- Fraczkiewicz, M. (2010). *Dopage au Cr de UO<sub>2</sub> : modifications physiques induites*.
- Fu, C., & Willaime, F. (2007). Interaction between helium and self-defects in alpha-iron from first principles. *Journal of Nuclear Materials*, 367, 244-250.
- Garcia, P. (1997). Modelling the steady state and transient mechanical behaviour of fuel rods. *Transactions of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*. Présenté à SM.iRT 14, Lyon, France.

- Garcia, P., Martin, G., Sabathier, C., Carlot, G., Michel, A., Martin, P., Dorado, B., et al. (2012). Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277(0), 98-108.
- Garcia, P., Struzik, C., & Agard, M. (1998). The effect of fission gas swelling on cladding strains during power ramp tests. Présenté à IAEA Technical comitee meeting.
- Govers, K. (2010). On the solution and migration of single Xe atoms in UO<sub>2</sub> – An interatomic potentials study. *Journal of Nuclear Materials*, 405.
- Grimes, R. W., Catlow, C. R. A., & Stoneham, A. M. (1989). Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10), 1856–1860.
- Hall, R. O. A., Mortimer, M. J., & Mortimer, D. A. (1987). Surface energy measurements on UO<sub>2</sub>: a critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 148, 237-256.
- Hansen, J. P., & McDonald, I. R. (2006). *Theory of Simple Liquids* (3<sup>e</sup> éd.).
- Huang, M., Schwen, D., & Averback, R. S. (2010). Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution. *Journal of Nuclear Materials*, 399(2-3), 175-180.
- Jonnet, J., Uffelen, P. V., & Wiss, T. (2008). Growth mechanisms of interstitial loops in alpha-doped UO<sub>2</sub> samples. *Journal of Nuclear Materials*.
- Jourdan, T., & Crocombette, J.-P. (2012). Rate theory cluster dynamics simulations including spatial correlations within displacement cascades. *Physical Review B*, 86(5), 054113.
- Jourdan, T., Fu, C. C., Joly, L., Bocquet, J. L., Caturla, M. J., & Willaime, F. (2011). Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped  $\alpha$ -iron. *Physica Scripta*, T145, 014049.
- Kashibe, S., Une, K., & Nogita, K. (1993). Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6-83 GWd/t. *Journal of Nuclear Materials*, 206.
- Kornelsen, E. V. (1972). The interaction of injected helium with lattice defects in a tungsten crystal. *Radiation Effects*, 13(3-4), 227-236.
- Liu, X.-Y., Uberuaga, B. P., Andersson, D. A., Stanek, C. R., & Sickafus, K. E. (2011). Mechanism for transient migration of xenon in UO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98, 151902.

- Lucas, G., & Schäublin, R. (2009). Stability of helium bubbles in alpha-iron: A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 386–388(0), 360-362.
- Maillard, S. (2012). *Thermodynamique d'un gaz d'amas*.
- Marian, J., & Bulatov, V. (2011). Stochastic Cluster Dynamics Method for Simulations of Multispecies Irradiation Damage Accumulation.
- Martin, G., Garcia, P., Maillard, S., Van Brutzel, L., & Dorado, B. (2010a). *Etude par dynamique moléculaire classique des défauts d'irradiation dans UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 09-006). CEA.
- Martin, G., Garcia, P., & Sabathier, C. (2010b). Irradiation-induced heterogeneous nucleation in UO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*.
- Martin, P., Garcia, P., Carlot, G., Sabathier, C., Valot, C., Nassif, V., Proux, O., et al. (2008). XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), 2887-2891.
- Matzke, H. J. (1986). Diffusion processes in nuclear fuels. *Journal of the Less Common Metals*, 121, 537-564.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids Fundamentals*.
- Michel, A. (2011). *Etude du comportement des gaz de fission dans UO<sub>2</sub> : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles*.
- Michel, A., Sabathier, C., Carlot, G., Kaïtasov, O., Bouffard, S., Garcia, P., & Valot, C. (2011). An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press.
- Murphy, S. T., Chartier, A., Van Brutzel, L., & Crocombette, J.-P. (2012). Free energy of Xe incorporation at point defects and in nanovoids and bubbles in UO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(14), 144102.
- Nelson, R. S. (1969). The stability of gas bubbles in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 31(2), 153-161.

- Nogita, K., & Une, K. (1998). High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO<sub>2</sub> fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141.
- Noirot, J., Aubrun, I., Desgranges, Hanifi, & Lamontagne. (2009). High burnup changes in UO<sub>2</sub> fuels irradiated up to 83 GWd/t in M5® claddings. *Nuclear engineering and technology*, 41, 155.
- Noirot, J., Noirot, L., Desgranges, L., Lamontagne, Blay, Pasquet, & Muller. (2004). Fission gas inventory in PWR High burnup fuel: experimental characterisation and modelling. *Proceedings of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance Orlando, Florida, September 19-22, 2004*. Orlando.
- Noirot, L. (2006a). MARGARET: an advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43.
- Noirot, L. (2006b). *Validation du modèle MARGARET dans le domaine des crayons UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 06-029). CEA.
- Noirot, L. (2011). MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Nuclear Engineering and Design, In Press, Corrected Proof*.
- Olander, D. R. (1976). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*.
- Ortiz, C. J., Caturla, M. J., Fu, C.-C., & Willaime, F. (2007). He diffusion in irradiated alpha-Fe. An ab-initio-based rate theory model. *Physical Review B*.
- Perini, A., Jacucci, G., & Martin, G. (1984). Cluster free energy in the simple-cubic Ising model. *Physical Review B*, 29(5), 2689-2697.
- Phani, K. K., & Sanyal, D. (2008). The relations between the shear modulus, the bulk modulus and Young's modulus for porous isotropic ceramic materials. *Materials Science and Engineering A*, 490.
- Reiss, H. (1950). The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 840-848.
- Rest, J. (2010). An analytical study of gas-bubble nucleation mechanisms in uranium-alloy nuclear fuel at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*.
- Ronchi, C. (1981). Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities.

- Schwen, D., Huang, M., Bellon, P., & Averback, R. S. (2009). Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 392.
- Soullard, J. (1977). *Contribution à l'étude des défauts de structure dans UO<sub>2</sub>*.
- Thomas, L. E. (1991). Condensed-phase xenon and krypton in UO<sub>2</sub> spent fuel. In S. E. Donnelly & J. H. Evans (Éd.), *Fundamental aspects of inert gases in solids* (Plenum Publishing Corporation., p. 431-441). New York, London.
- Tolman, R. C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 333-337.
- Une, K., Tanabe, I., & Oguma, M. (1987). Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO<sub>2</sub> fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 150(1), 93-99.
- Veshchunov, M. S., & Shestak, V. E. (2009). Model for evolution of crystal defects in UO<sub>2</sub> under irradiation up to high burn-ups. *Journal of Nuclear Materials*, 384.
- Viaud, C. (2009). *Étude du Comportement Thermique de l'He Implanté dans le Liner Mo du Réacteur GFR*.
- Viaud, C., Maillard, S., & Carlot, G. (2009). Behaviour of He after implantation in Mo. *Journal of Nuclear Materials*, 385.
- Vidal, J. (1997). *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions TECHNIP.
- Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2), 121-127.
- Waite, T. R. (1958). General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 103.
- Was, G. S. (2007). *Fundamentals of Radiation Materials Science*.
- Xu, D., & Wirth, B. D. (2010). Modeling spatially dependent kinetics of He desorption in BCC Fe following He ion implantation. *Journal of Nuclear Materials*, 403.
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., & Littmark, U. (2008). *The Stopping and Range of Ions in Matter*.

# **Chapitre 2 : LA DYNAMIQUE D'AMAS**

## 2.1 INTRODUCTION

---

La Dynamique d'Amas (DA) est une technique qui permet de suivre l'évolution au cours du temps d'une distribution<sup>11</sup> d'amas sous l'effet d'émissions et d'absorptions d'espèces mobiles (par exemple la croissance de gouttelettes d'eau par agrégation de molécules). Historiquement, la DA est utilisée depuis les années 50 [Reiss, 1950] pour l'étude des cinétiques de changement de phase. Lorsqu'elle est appliquée à un matériau, cette technique permet de traiter par exemple le problème de la précipitation de solutions solides ; les amas sont dans ce cas des agrégats de solutés. Elle est aujourd'hui largement utilisée dans l'industrie nucléaire pour étudier notamment l'endommagement des métaux sous irradiation qui se traduit notamment par la croissance d'amas de défauts ponctuels (boucles de dislocation pour les auto-interstitiels ou cavités pour les lacunes ou les atomes de gaz) [Christien, 2004].

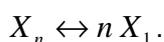
Dans ce chapitre nous allons tout d'abord présenter cette technique avant d'en donner quelques exemples d'application tirés de la littérature.

## 2.2 PRESENTATION DE LA TECHNIQUE

---

### 2.2.1 Représentation du problème

La dynamique d'amas se fonde sur une représentation "chimique" du problème : chaque amas peut être vu comme une "molécule" dissoute dans un solvant. Un amas désigne un défaut ponctuel (lacune, interstitiel, soluté) ou l'agrégation de plusieurs d'entre eux, et le solvant un matériau. Ces amas évoluent par des réactions d'absorption ou d'émission de briques élémentaires, les amas mobiles. Si on ne considère pour le moment que les auto-défauts d'un matériau monoatomique, c'est-à-dire ses lacunes et auto-interstitiels (SIA<sup>12</sup>), un amas peut être caractérisé par la notation unique<sup>13</sup>  $X_n$ . Par convention, les indices  $n$  négatifs se rapportent aux lacunes et les  $n$  positifs aux auto-interstitiels. Ainsi,  $X_{-4}$  désigne un amas de 4 lacunes et  $X_{10}$  un amas de 10 auto-interstitiels. La dissociation d'une boucle  $X_n$  s'écrit alors :



Pour suivre l'évolution de la concentration des amas au cours du temps, il est commode de les représenter dans un espace des tailles. Comme illustré sur la Figure 7, un espace des tailles de dimension un permet de représenter l'ensemble des amas  $X_n$ . Chaque point  $y$  représente un amas de taille différente, dont la concentration sera précisée par une autre coordonnée.

---

<sup>11</sup> A notre connaissance, les simulations de Monte-Carlo sont le seul autre outil numérique permettant, après traitement, de connaître l'intégralité de la distribution.

<sup>12</sup> Self-Interstitial Atoms : terme anglo-saxon pour désigner un auto-interstitiel.

<sup>13</sup> Un amas est a priori entièrement caractérisé par la donnée du nombre de ses différents constituants, sa taille et sa forme. Cette description conduit cependant à un traitement beaucoup trop complexe, de sorte que les amas constitués du même nombre de constituants sont considérés comme identiques. De cette façon, si les amas ne contiennent par exemple que des auto-défauts, ceux-ci peuvent être caractérisés par un paramètre unique  $n$  désignant le nombre d'auto-défauts que contiennent ces amas.



Figure 7 : Espace des tailles 1D.

Si les amas contiennent deux constituants, comme des auto-défauts et un type de soluté, deux indices sont nécessaires pour les désigner. Ces amas peuvent être notés  $X_n G_p$ , ou plus simplement  $(n,p)$ , où  $n$  renvoie au nombre d'auto-défauts (lacunes si  $n < 0$  et SIA si  $n > 0$ ), et  $p$  au nombre de solutés. A titre d'exemple,  $X_{-20}G_5$  désigne alors un amas de 20 lacunes contenant 5 solutés (c'est-à-dire une bulle), et  $X_{10}G_5$  une boucle de dislocation contenant 10 auto-interstitiels et 5 solutés (pour le moment rien n'est avancé quant à l'existence de ces amas). La représentation graphique des amas  $X_n G_p$  au cours du temps nécessite un espace des tailles à deux dimensions tel que représenté sur la Figure 8.

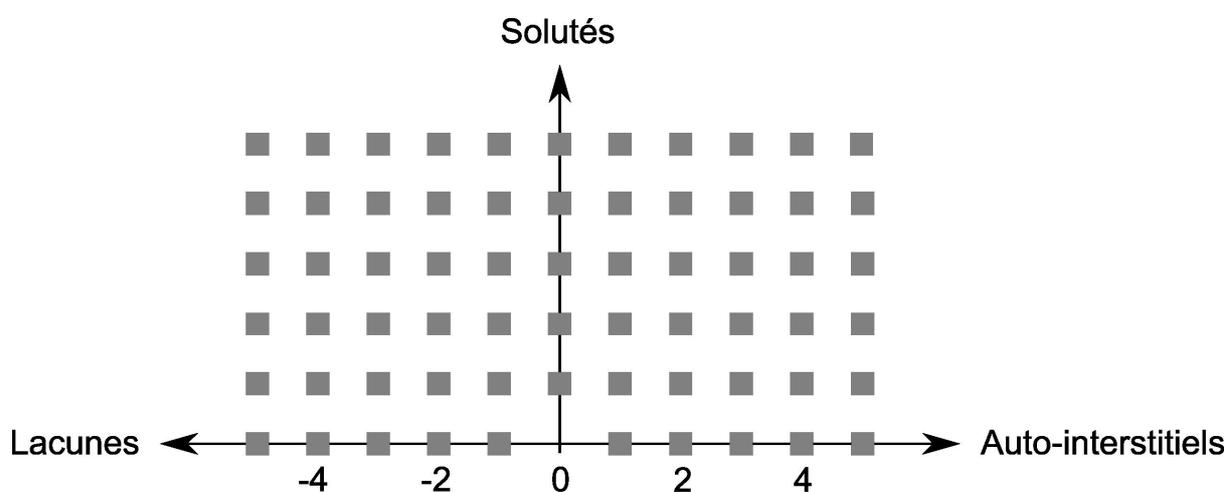
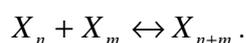


Figure 8 : Espace des tailles 2D.

Dans la partie suivante nous allons présenter les équations maîtresses de la nucléation, ensemble d'équations différentielles ordinaires dont la résolution permet de suivre l'évolution au cours du temps de la concentration de ces amas.

## 2.2.2 Equations maîtresses

Les échanges de matières sont décrits par un ensemble de réactions élémentaires entre amas qui à une dimension<sup>14</sup> s'écrivent :



La variation de la quantité d'amas de  $X_n$  est la résultante de toutes les réactions dans laquelle elle intervient. Elle est donnée par une équation maîtresse qui pour un amas  $X_n$  immobile s'écrit sous la forme générale suivante :

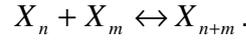
<sup>14</sup> C'est-à-dire en ne considérant que des amas de type  $X_n$ .

$$\text{Éq. 2} \quad \frac{dC_n}{dt} = \sum_{\substack{m \\ \text{mobile}}} [f_{n-m \rightarrow n} C_{n-m} - f_{n \rightarrow n-m} C_n + f_{n+m \rightarrow n} C_{n+m} - f_{n \rightarrow n+m} C_n] + G_n,$$

avec  $C_n$  la concentration de l'amas  $X_n$ ,  $f_{n \rightarrow n'}$  la fréquence de transition d'un amas de taille  $n$  vers celui de taille  $n'$ , et  $G_n$  le taux de production des amas  $X_n$  dans les cascades de déplacements (terme source). En introduisant le flux  $J$  défini par :

$$J_{n \rightarrow n+m} = f_{n \rightarrow n+m} C_n - f_{n+m \rightarrow n} C_{n+m},$$

correspondant au taux net d'apparition de l'amas  $X_{n+m}$  dans la réaction chimique :



Éq. 2 peut se réécrire :

$$\frac{dC_n}{dt} = \sum_{\substack{m \\ \text{mobile}}} [J_{n-m \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n+m}] + G_n.$$

Si l'amas  $X_n$  est mobile, les réactions auxquelles il participe doivent également être prises en compte. L'équation maîtresse devient alors :

$$\text{Éq. 3} \quad \frac{dC_n}{dt} = \sum_{\substack{m \\ \text{mobile}}} [J_{n-m \rightarrow n} - J_{n \rightarrow n+m}] - \sum_m [J_{m \rightarrow m+n}] + G_n - K_n,$$

avec  $K_n$  le taux d'élimination des amas  $X_n$  aux puits de défauts (dislocations, jdg, surfaces). En introduisant les coefficients d'émission  $A$  et d'absorption  $B$  définis comme :

$$\begin{aligned} f_{n \rightarrow n-m} &= A_{n \rightarrow n-m} \\ f_{n \rightarrow n+m} &= B_{n \rightarrow n+m} C_m \end{aligned},$$

et en considérant que seuls les amas  $X_{-1}$  et  $X_1$  sont mobiles, les équations maîtresses de la nucléation s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\pm 1}}{dt} &= 2A_{\pm 2 \rightarrow \pm 1} C_{\pm 2} - 2B_{\pm 1 \rightarrow \pm 2} C_{\pm 1}^2 \\ &+ \sum_{n \neq \pm 2} A_{n \rightarrow n \mp 1} C_n - \sum_{n \neq \pm 1} B_{n \rightarrow n \pm 1} C_n C_{\pm 1} \\ &+ G_{\pm 1} - K_{\pm 1} \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}
\frac{dC_n}{dt} = & B_{n-1 \rightarrow n} C_1 C_{n-1} - B_{n \rightarrow n+1} C_1 C_n \\
& + B_{n+1 \rightarrow n} C_{-1} C_{n+1} - B_{n \rightarrow n-1} C_{-1} C_n \\
& + A_{n+1 \rightarrow n} C_{n+1} - A_{n \rightarrow n-1} C_n \\
& + A_{n-1 \rightarrow n} C_{n-1} - A_{n \rightarrow n+1} C_n \\
& + G_n
\end{aligned}$$

La résolution numérique de ce système d'équations différentielles couplées permet de suivre l'évolution au cours du temps de la distribution d'amas. D'un point de vue dimensionnel, si les concentrations sont exprimées en fraction de site alors :  $[A] = [B] = [G] = [K] = T^{-1}$ . Si elles sont exprimées en nombre par unité de volume :  $[A] = T^{-1}$ ,  $[B] = L^3 T^{-1}$  et  $[G] = [K] = T^{-1} L^{-3}$ . Si  $C_n$  est une concentration par unité de volume,  $c_n$  une concentration en fraction de sites et  $C_{at}$  la densité volumique de site alors on a la relation :

$$\begin{aligned}
C_n &= c_n \times C_{at} \\
&= c_n \times \frac{1}{V_{at}},
\end{aligned}$$

avec  $V_{at}$  le volume associé à un site. Dans cette étude les concentrations seront données par unité de volume ( $cm^{-3}$ ) et les expressions des coefficients cinétiques tiendront bien sûr compte de ce choix.

A deux dimensions si on note  $\nu = (n,p)$  et  $\mu = (n,q)$ , les équations maitresses ont même forme que dans le cas une dimension :

$$\text{Éq. 4} \quad \frac{dC_\nu}{dt} = \sum_{\substack{\mu \\ \text{mobile}}} [J_{\nu-\mu \rightarrow \nu} - J_{\nu \rightarrow \nu+\mu}] + G_\nu$$

si l'amas  $\nu$  n'est pas mobile, et :

$$\text{Éq. 5} \quad \frac{dC_\nu}{dt} = \sum_{\substack{\mu \\ \text{mobile}}} [J_{\nu-\mu \rightarrow \nu} - J_{\nu \rightarrow \nu+\mu}] - \sum_{\mu} [J_{\mu \rightarrow \mu+\nu}] + G_\nu - K_\nu$$

s'il est mobile.

Nous allons maintenant déterminer une expression des coefficients cinétiques A et B.

### 2.2.3 Les coefficients cinétiques

Les coefficients cinétiques régissent les fréquences d'absorption et d'émission des amas. Ce sont eux qui contiennent la physique d'un modèle de dynamique d'amas : le modèle cinétique est principalement lié au coefficient d'absorption tandis que le modèle thermodynamique intervient dans la définition du coefficient d'émission.

### 2.2.3.1 Le coefficient d'absorption B

Déterminons tout d'abord l'expression du taux d'absorption d'un amas  $\mu$  par un amas  $\nu$ , noté  $B_{\nu \rightarrow \nu+\mu}$ , dans les conditions où la diffusion des amas mobiles est isotrope et à trois dimensions [Olander, 1976]. Pour cela on considère une situation idéalisée dans laquelle le matériau ne contient que les espèces  $\nu$  et  $\mu$ , respectivement fixes et mobiles. Les amas  $\nu$  seront considérés comme des puits sphériques de rayon  $R$ , dont la taille restera constante au cours des réactions d'absorption. Les défauts  $\mu$  seront quant à eux considérés ponctuels et donc sans dimension. Si  $C_\nu$  est la concentration en amas  $\nu$ , le rayon de capture associé à  $\nu$  est défini par :

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{1}{C_\nu}.$$

Le problème revient à résoudre l'équation de diffusion en sphérique pour  $R < r < \mathcal{R}$ , puis à calculer le flux de  $\mu$  à la surface de  $\nu$  (Figure 9). En se plaçant dans le cas d'un recuit (terme source  $G_\mu$  nul) et en notant  $C_\mu(r,t)$  la concentration de  $\mu$  en  $r$  à l'instant  $t$ , cette équation s'écrit en sphérique :

$$\frac{\partial C_\mu(r,t)}{\partial t} = \frac{D_\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_\mu(r,t)}{\partial r} \right)$$

avec  $D_\mu$  le coefficient de diffusion de  $\mu$ , supposé indépendant de la concentration. Si la concentration en  $\mu$  change lentement au cours du temps (régime stationnaire), l'équation à résoudre devient :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_\mu(r,t)}{\partial r} \right) = 0$$

avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} C_\mu(R,t) = C_R \\ C_\mu(\infty,t) = C(\mathcal{R}) \end{cases}.$$

On obtient alors :

$$C_\mu(r) = C_R + (C(\mathcal{R}) - C_R) \left( 1 - \frac{R}{r} \right).$$

On peut dès lors calculer le flux de particules à la surface d'un puits  $\nu$  :

$$J = -D \frac{\partial C_\mu(r)}{\partial r} \Big|_{r=R}$$

$$= -D \frac{C(\mathcal{R}) - C_R}{R}$$

et le taux d'absorption de  $\mu$  par unité de volume s'écrit :

$$-4\pi R^2 C_\nu J = 4\pi R D_\mu C_\nu (C(\mathcal{R}) - C_R)$$

$$= B_{\nu \rightarrow \nu + \mu} C_\nu (C(\mathcal{R}) - C_R)$$

$$= B_{\nu \rightarrow \nu + \mu} C_\nu C(\mathcal{R}), \text{ si } C(\mathcal{R}) \gg C_R$$

Si  $\mu$  n'est plus considéré ponctuel mais de rayon  $R_\mu$ , et si  $\nu$  a pour diffusivité  $D_\nu$ , le coefficient d'absorption devient :

Éq. 6 
$$B_{\nu \rightarrow \nu + \mu} = 4\pi (R_\nu + R_\mu) (D_\nu + D_\mu).$$

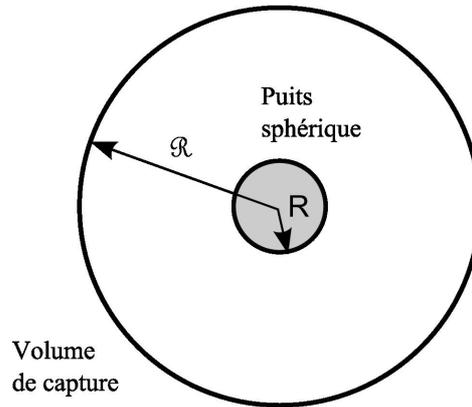


Figure 9 : Illustration pour la détermination du taux d'absorption.

### Remarques :

- Cette expression du coefficient d'absorption (Éq. 6) n'est en principe valable que pour un amas isolé dans un milieu infini ; lorsque plusieurs amas sont présents et suffisamment proches les uns des autres, le chevauchement des champs de diffusion peut altérer le taux d'absorption. Une correction dite "multi-puits" [Brailsford, 1976] peut alors être appliquée pour tenir compte de cet effet. L'expression obtenue sans correction multi-puits constitue cependant une bonne approximation lorsque la fraction volumique des amas est suffisamment faible.
- En raison de la présence d'un réseau dans un matériau cristallin, le coefficient d'absorption entre les amas  $\nu = X_n G_p$  et  $\mu = X_m G_q$  aura en fait l'expression :

Éq. 7 
$$B_{\nu \rightarrow \nu + \mu} = 4\pi (R_\nu + R_\mu + R_0) (D_\nu + D_\mu),$$

où  $R_0$  est une constante de l'ordre de la maille atomique, qui tient compte du fait que deux amas peuvent réagir sans pour cela rentrer en contact.

- Dans ce travail nous utiliserons la notation condensée :

$$\text{Éq. 8} \quad B_{n,p,m,q} = B_{v \rightarrow v+\mu}.$$

- Notons enfin que Waite [Waite, 1958] propose une expression plus générale de ce taux d'absorption.

### 2.2.3.2 Coefficient d'émission A

Le coefficient d'émission se déduit du coefficient d'absorption et de la distribution à l'équilibre thermodynamique des amas. A l'équilibre, on écrira le bilan détaillé pour chaque classe d'amas  $X_v$ , de sorte que chaque flux J intervenant dans l'équation maîtresse Éq. 4 soit nul (c'est-à-dire que chaque réaction chimique d'échange de mobile est à l'équilibre) :

$$J_{v-\mu \rightarrow v} = J_{v \rightarrow v+\mu} = 0.$$

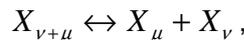
soit :

$$\begin{aligned} J_{v \rightarrow v+\mu} &= f_{v \rightarrow v+\mu} \bar{C}_v - f_{v+\mu \rightarrow v} \bar{C}_{v+\mu} \\ &= B_{v \rightarrow v+\mu} \bar{C}_\mu \bar{C}_v - A_{v+\mu \rightarrow v} \bar{C}_{v+\mu}, \\ &= 0 \end{aligned}$$

les barres indiquant qu'il s'agit des concentrations à l'équilibre. On obtient donc la relation :

$$\frac{\bar{C}_\mu \bar{C}_v}{\bar{C}_{v+\mu}} = \frac{A_{v+\mu \rightarrow v}}{B_{v \rightarrow v+\mu}}.$$

On reconnaît ici l'expression de la loi d'actions de masse pour la réaction chimique de dissociation d'un amas  $X_{v+\mu}$  :



dont la constante (égale au rapport de constantes cinétiques) s'écrit :

$$\frac{A_{v+\mu \rightarrow v}}{B_{v \rightarrow v+\mu}} = \frac{e^{-\frac{F_\mu + F_v - F_{v+\mu}}{kT}}}{V_{at}},$$

où  $F_\eta$  est l'énergie libre de l'amas  $X_\eta$ . Le coefficient d'émission dépend donc seulement de l'énergie libre des amas ; l'émission est une propriété intrinsèque des amas. A deux dimensions, le coefficient d'émission d'un amas  $\mu = (m,q)$  par un amas  $v = (n,p)$  s'écrira donc :

$$\text{Éq. 9} \quad A_{v+\mu \rightarrow v} = \frac{1}{V_{at}} B_{v \rightarrow v+\mu} e^{-\frac{F_{v+\mu \rightarrow v}^b}{kT}},$$

où :

$$\text{Éq. 10} \quad F_{v+\mu \rightarrow v}^b = F_{v+\mu \rightarrow \mu}^b = F_v + F_\mu - F_{v+\mu}$$

désigne l'énergie libre de la réaction chimique (également énergie libre de liaison entre les amas  $v$  et  $\mu$ ).

Le calcul des énergies libres des amas est une étape importante dans un modèle de DA car ces énergies déterminent la stabilité relative des amas et influencent donc fortement la cinétique de certaines réactions. Le modèle développé pour le calcul de ces énergies sera présenté au chapitre suivant. Notons que le choix de la référence pour le calcul de ces énergies n'a aucune conséquence, puisque les grandeurs intervenant dans les coefficients cinétiques sont toujours des différences d'énergies.

## 2.2.4 Le terme de puits

Les défauts étendus d'un matériau, tel que les dislocations, joints de grain ou surfaces libres, sont des puits pour les défauts mobiles. Le terme de piégeage  $K_v$  apparaissant dans Éq. 5 est la somme des piégeages de chacun d'eux :

$$K_v = \sum_S K_{v,S}$$

avec  $K_{v,S}$  le taux d'absorption par unité de volume des amas  $v = X_n G_p$  par les puits  $S$ . Ce terme s'écrit généralement :

$$K_{v,S} = k_{v,S}^2 D_v C_v$$

où  $k_{v,S}^2$  est la force des puits  $S$  pour les amas  $v$ . La distance moyenne qu'un défaut  $v$  parcourt avant de rencontrer un puits  $S$  est alors  $1/k_{v,S}$ . Si les puits peuvent également émettre des amas  $v$ , c'est-à-dire s'ils sont à la fois des puits et sources de défauts, le taux d'absorption net devient :

$$\text{Éq. 11} \quad K_{v,S} = k_{v,S}^2 D_v [C_v - C_{v,eq}]$$

avec  $C_{v,eq}$  la concentration d'équilibre de  $v$  au voisinage du puits.

Nous présentons ci-dessous les expressions couramment utilisées pour la force de piégeage des dislocations et des surfaces libres.

### 2.2.4.1 Piégeage par les dislocations

Dans un souci de simplification, la force de piégeage des dislocations s'écrit [Was, 2007] :

$$k_{v,d}^2 = \rho Z_\alpha,$$

où  $\rho$  est la densité de dislocation ( $.m^{-1}$ ) et  $Z_\alpha$  ( $\alpha = v$  pour les lacunes et  $\alpha = i$  pour les SIA) le facteur de biais qui permet de prendre en compte de manière simple l'absorption préférentielle des SIA par les dislocations.

#### 2.2.4.2 Piégeage par des surfaces libres

La force de piégeage d'une surface libre a été déterminée par Bullough [Bullough, 1980] dans le cas d'une lame mince irradiée d'épaisseur  $2L$ . L'auteur l'a calculé à partir du profil donné par l'équation de la diffusion en régime stationnaire et les conditions aux limites suivantes :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} + G - k_v^2 D C = 0$$

$$C(0) = 0.$$

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=L} = 0$$

$C$  est la concentration en gaz,  $k_v^2$  la force de puits du volume<sup>15</sup> de la lame mince vis-à-vis du gaz,  $D$  le coefficient de diffusion du gaz et  $G$  le terme source d'irradiation. La solution de ce système est une concentration proportionnelle au terme source  $G$  :

$$C(x) = \frac{G}{D k_v^2} \left[ 1 - \frac{\cosh(k_v (L-x))}{\cosh(k_v L)} \right].$$

Ce profil est représenté sur la Figure 10. La perte de soluté aux 2 surfaces est alors :

$$\frac{1}{2L} \times 2D \left. \frac{dC(x)}{dx} \right|_{x=0} = \frac{G}{L k_v} \tanh(k_v L).$$

Si la lame mince est remplacée par un milieu continu effectif, la force de puits dans ce milieu s'écrit :

$$k^2 = k_v^2 + k_s^2,$$

où  $k_s^2$  est la force de puits des surfaces libres de la lame mince, que l'on cherche à déterminer. Dans ce milieu, l'équation de la diffusion en régime stationnaire est remplacée par une équation cinétique qui prend la forme :

<sup>15</sup> Piégeage dû à la distribution de défaut et aux dislocations.

$$G - k^2 D \langle C \rangle = 0,$$

avec  $\langle C \rangle$  la concentration en soluté dans le milieu effectif (par définition indépendant des coordonnées d'espace). La perte de soluté en surface s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} k_s^2 D \langle C \rangle &= k_s^2 D \times \frac{G}{D(k_v^2 + k_s^2)} \\ &= \frac{G k_s^2}{k_v^2 + k_s^2} \end{aligned}$$

En égalisant la perte en soluté dans la lame mince et dans le milieu effectif on obtient :

$$\frac{G}{L k_v} \tanh(k_v L) = \frac{G k_s^2}{k_v^2 + k_s^2}.$$

La force de piégeage des surfaces en irradiation et en régime stationnaire est alors :

Éq. 12 
$$k_s^2 = \frac{\frac{k_v}{L}}{\coth(k_v L) - \frac{1}{k_v L}}.$$

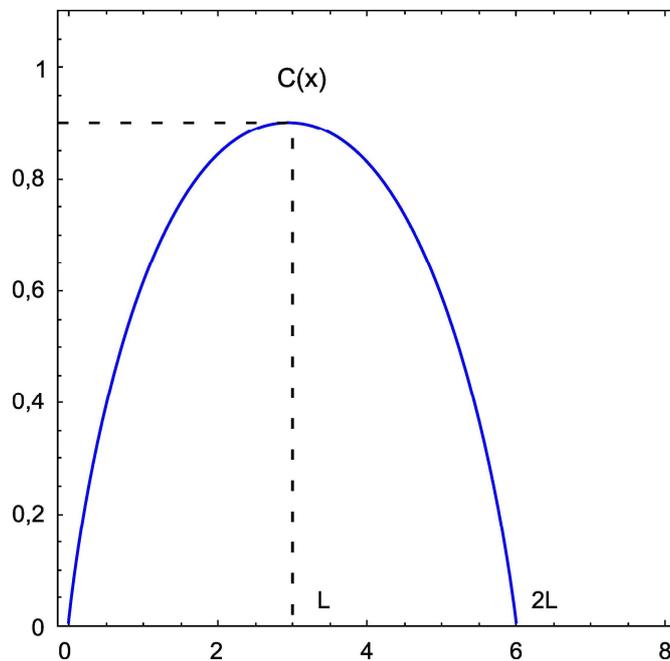


Figure 10 : Profil de concentration en régime stationnaire d'une lame mince irradiée d'épaisseur  $2L$ .

Nous verrons au chapitre suivant qu'il sera nécessaire de développer une force de puits adaptée aux cas des recuits (en l'absence de terme source).

## 2.2.5 Le terme source d'irradiation

Le terme source  $G_v$  est le taux de création des amas  $v = (n,0)$  par unité de volume au sein des cascades de déplacement ;  $p$  vaut ici 0 car on considère qu'à l'issue des cascades, des cavités vides apparaissent et n'ont pas le temps de se remplir pendant les quelques dizaines de pico secondes de ces événements. Ce terme s'écrit :

$$\text{Éq. 13} \quad G_v = \frac{\alpha_v}{|n|} G_{pF},$$

avec  $\alpha_v$  la proportion d'auto-défauts (lacunes ou interstitiels) créés sous la forme de  $v$  (par exemple  $\alpha_{(-2,0)} = 0,5$  signifie que la moitié des défauts lacunaires sont créés sous forme de bi-lacunes) et  $G_{pF}$  le taux de production des paires de Frenkel par unité de volume ( $s^{-1} \cdot cm^{-3}$ ). Les coefficients  $\alpha_v$  sont par définition normalisés :

$$\sum_{n < 0} \alpha_{(n,0)} = 1$$
$$\sum_{n > 0} \alpha_{(n,0)} = 1$$

## 2.3 ILLUSTRATION DE LA TECHNIQUE

A titre d'illustration, nous allons maintenant donner quatre exemples d'études pour lesquelles la DA a donné des résultats encourageants.

### 2.3.1 Clouet et al. 2005

La première illustration est tirée du travail de [Clouet, 2005]. Dans cette étude, les auteurs s'intéressent à la cinétique de précipitation en recuit d' $Al_3X$  dans l'alliage Al-X ( $X = Zr$  ou Sc) ; l'objectif est de mieux contrôler le phénomène de cristallisation. Des simulations en Monte-Carlo cinétique, de l'évolution dans le temps de la densité de précipité et de leur taille moyenne, ont été réalisées par la même équipe dans une étude antérieure ; les auteurs ont ensuite souhaité comparer ces résultats à ceux prédits par un modèle de type DA. Avec Zr et Sc comme seules espèces mobiles, le modèle retenu dans l'étude ne nécessite que les coefficients de diffusion de ces monomères et l'énergie libre d'interface précipité/matrice. Mise à part une cinétique de formation des précipités plus lente en DA pour les plus fortes concentrations, l'accord entre les 2 techniques s'est révélé satisfaisant pour les différentes températures et concentrations en soluté testées. Forts de ces résultats, les auteurs ont poursuivi l'étude en comparant des simulations en DA aux résultats d'expériences de recuits de longue durée issus de la littérature. Ce type d'analyse était envisageable puisque contrairement au Monte-Carlo cinétique, qui ne peut actuellement simuler que des durées physiques courtes, la DA peut être utilisée pour des simulations de longues durées. Pour ce qui est de Al-Sc, la DA a correctement reproduit à la fois le rayon moyen des précipités pour 3 températures différentes (300, 350 et 400°C) et leur distribution en taille pour des temps de recuits compris entre 27 et 3093 h. A noter toutefois qu'une grandeur n'a pu être reproduite correctement par la DA : la densité de précipités simulée s'est révélée d'un ordre de grandeur trop élevée. L'origine de cette différence n'a pas été identifiée par les auteurs. Pour les alliages Al-Zr, la comparaison n'a pas été menée car le modèle de

DA suppose des précipités de forme sphérique répartis de façon homogène dans l'espace. Dans le cas de l'alliage Al-Zr, la précipitation est non seulement hétérogène pour de faibles concentrations en soluté, mais encore les précipités apparaissent sous forme de bâtonnets ; la DA telle que pratiquée dans cet article ne peut donc être appliquée dans des conditions appropriées dans le cas de cet alliage.

### 2.3.2 Dalla Torre et al. 2006

Dans le travail de [Dalla Torre, 2006] la DA est appliquée pour interpréter des mesures de résistivité dans des échantillons de fer  $\alpha$ . L'intérêt de ces mesures est qu'elles permettent d'obtenir des informations sur le comportement des défauts dans le matériau. Dans l'expérience en question, du fer pur a été irradié à basse température (4,5 K) avec un faisceau d'électrons de 3 MeV. Au cours d'un recuit isochrone (c'est-à-dire à taux d'accroissement constant de la température), la résistivité a été mesurée en fonction de la température pour des échantillons irradiés à différentes doses. Le tracé de la dérivée de la résistivité en fonction de la température présente des pics qui correspondent à des étapes d'annihilation, d'agrégation ou de dissociation des défauts (Figure 11).

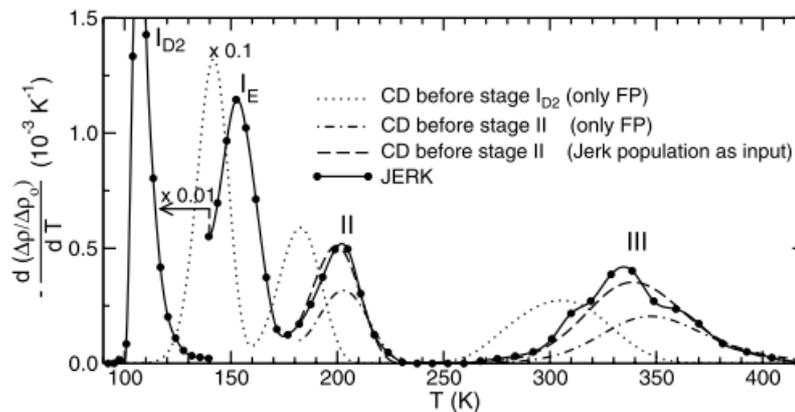


Figure 11 : Restauration de résistivité isochrone dans du fer  $\alpha$  après irradiation à faible dose ( $2 \cdot 10^{-6}$  dpa) avec des électrons de 3 MeV. Comparaison entre des simulations en Monte Carlo (JERK) et en DA (avec différentes distributions initiales).

Dans une étude antérieure, une approche multi-échelle avait été adoptée pour déterminer les différents mécanismes à l'origine de chacun des pics, sur la base de calculs Monte Carlo cinétique (JERK) utilisant des paramètres calculés par ab-initio. Le bon accord expérience-simulation, à la fois sur le nombre de pics et leur position, a permis de valider les différents mécanismes mis en jeu. Pour tenter de réduire les temps de calculs liés aux simulations Monte-Carlo, les auteurs ont ensuite cherché à vérifier si la DA pouvait également reproduire les courbes expérimentales. Les mêmes données énergétiques ont pour cela été introduites dans un modèle de DA, et plusieurs distributions initiales de défauts ont été testées. Pour comprendre les différences entre ces distributions, quelques précisions, même très schématiques, doivent être apportées. L'irradiation se fait à 4,5 K et le recuit isochrone commence à cette température. Le premier pic représenté sur la Figure 11 ( $I_{D2}$ ) est lié à des recombinaisons de défauts corrélés (I et V d'une paire de Frenkel). Autour de 130 K le pic qui apparaît ( $I_E$ ) correspond aux recombinaisons de défauts non corrélés (I et V appartenant à des paires de Frenkel différentes). Les pics qui se manifestent ensuite sont dus à la migration de défauts ou à la dissociation d'amas.

Les auteurs ont alors montré que la capacité de la DA à reproduire les résultats dépendait de la distribution initiale utilisée. En particulier, ils ont réussi à reproduire correctement les courbes dans le cas où la simulation de DA commençait après le pic  $I_E$  avec la distribution de défaut (I, V et leurs agrégats) donnée par Monte Carlo<sup>16</sup> à l'issue du pic  $I_E$ .

Cette étude montre donc l'importance du choix de la distribution initiale dans un calcul de DA.

### 2.3.3 Jonnet et al. 2008

La seule application de la DA au combustible nucléaire que nous ayons rencontrée a été réalisée par Jonnet [Jonnet, 2008]. L'objectif était d'étudier le mécanisme de formation du rim<sup>17</sup> en pile et l'auteur s'est donc intéressé aux boucles de dislocation en raison de leur rôle supposé dans la formation de cette structure. Le combustible irradié en pile étant difficile à étudier, le travail a porté sur une situation expérimentale plus simple : des pastilles d' $UO_2$  dopées en  $^{238}Pu$  radioactif et stockées à l'ambiante pour différentes durées (4 ou 7 ans). La désintégration du  $^{238}Pu$  a progressivement endommagé le matériau (auto-irradiation) et conduit à la formation de boucles de dislocation générées par agrégation des SIA. L'analyse d'observations MET (Figure 12) a permis d'obtenir la distribution en taille des boucles d'interstitiels (Figure 13) et leur concentration.

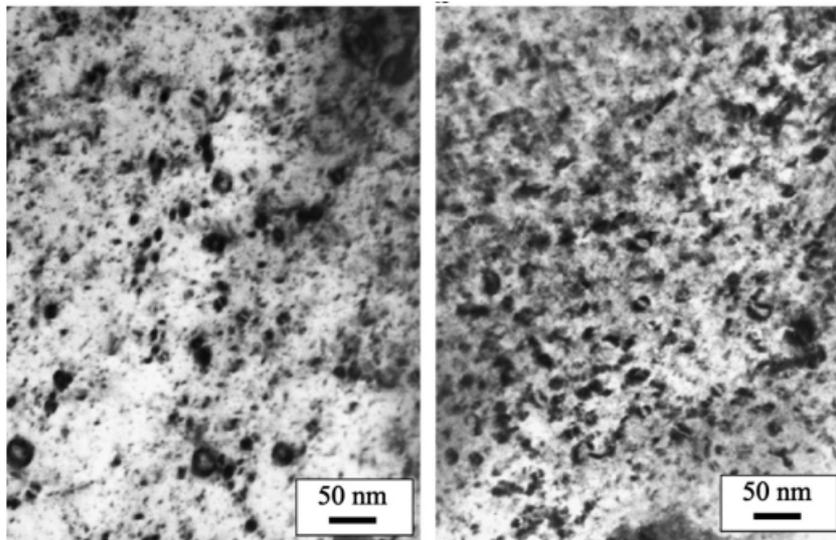


Figure 12 : Images MET en champs clair de pastilles auto-irradiées 4 (image de gauche) et 7 ans. Les boucles de dislocation sont les principaux défauts observés.

---

<sup>16</sup> En DA les pics  $I_{D2}$  et  $I_E$  sont confondus car leur séparation est due aux corrélations spatiales entre défauts, non prise en compte en DA. C'est pourquoi commencer la simulation DA après le pic  $I_E$  avec la distribution de défauts donnée par Monte Carlo donne les meilleurs résultats.

<sup>17</sup> cf. Figure 4.

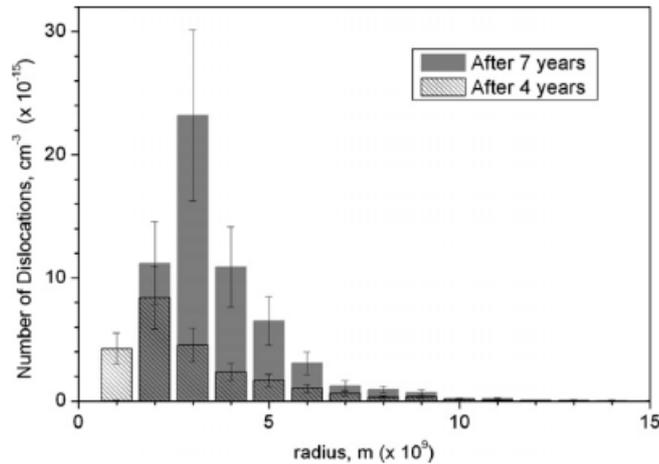


Figure 13 : Distribution en taille des boucles dans les pastilles auto-irradiées 4 et 7 ans.

Les auteurs ont alors cherché à reproduire cette distribution en DA. Pour simplifier la modélisation, seuls les interstitiels et lacunes d'U ont été considérés, car c'est l'uranium qui, en tant qu'espèce la moins mobile, contrôle la vitesse de la réaction [Matzke, 1986]. Jonnet est parvenu à obtenir un résultat satisfaisant (seule la concentration maximale des boucles n'a pu être correctement reproduite) en considérant que les boucles étaient mobiles<sup>18</sup> et capable de s'agréger.

Cette étude illustre certains des aspects de la DA qui nous intéresseront dans notre étude : suivi de la distribution de tailles d'amas et investigation des mécanismes.

### 2.3.4 Xu et Wirth 2010

Nous présentons pour finir une application de la DA à l'interprétation d'expériences de TDS [Xu, 2010]. L'étude citée s'intéresse au comportement de l'hélium dans le fer car ce gaz sera implanté en quantités importantes dans les futurs réacteurs à fusion et le modèle de DA sera à deux dimensions, à la différence des cas précédents.

Les expériences de TDS ont été réalisées sur des monocristaux de fer  $\alpha$  implantés avec des ions  $^4\text{He}^+$  de 5 ou 10 keV à une fluence de  $10^{18}$  ou  $10^{19}$  He/m<sup>2</sup>. Les spectres de désorption obtenus après une rampe en température de 1 K/s pour chaque couple d'énergie et de fluence sont représentés sur la Figure 14 (points gris).

<sup>18</sup> L'expression de la diffusivité des boucles utilisée est  $D_{boucle} \propto D_I / R$ , avec  $D_I$  la diffusivité des SIA et  $R$  le rayon de la boucle.

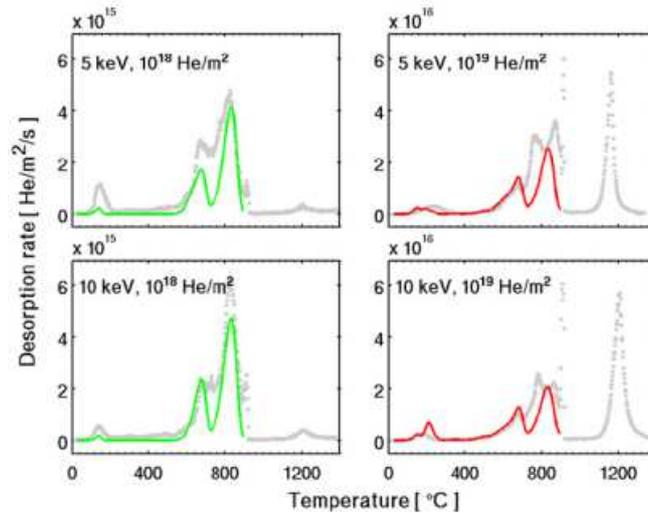


Figure 14 : Spectres de désorption expérimentaux (points gris) et simulés d'hélium implanté à différentes énergies et fluences dans des monocristaux de fer.

Même pour une implantation dans des monocristaux, l'interprétation de ces résultats de désorption n'est pas simple. Les auteurs se sont donc tournés vers la DA pour que la modélisation comporte le moins d'hypothèses simplificatrices possible, notamment sur la distribution des défauts. Le modèle de DA utilisé pour simuler ces spectres est à deux dimensions, c'est-à-dire qu'il représente les bulles d'hélium  $V_nHe_p$  comme des amas à deux constituants V et He. L'équation qui décrit l'évolution de la concentration d'un amas immobile est de la forme d'Éq. 4 mais sans le terme source  $G_v$  puisqu'il s'agit de recuits. Pour les amas mobiles c'est une équation de la forme d'Éq. 5 qui est utilisée<sup>19</sup>. Les défauts considérés mobiles sont les défauts ponctuels (V, I, He)<sup>20</sup> et le bi-SIA ( $I_2$ ). Les énergies de migration et de liaison proviennent respectivement de calculs de structure électronique et d'un modèle thermodynamique. Seule l'énergie de migration de la lacune et l'énergie de liaison de l'He à quelques amas élémentaires ( $VHe$ ,  $VHe_2$ ,  $V_2He_3$ ,  $V_2He_4$  et  $V_3He_5$ ) ont été optimisées pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Les résultats de ces optimisations sont représentés en trait plein sur la Figure 14. Ces courbes s'arrêtent à 914°C car au-delà le fer connaît une transition de phase (fer  $\gamma$ ).

On remarque que le modèle reproduit les principales caractéristiques des spectres expérimentaux, même si l'intensité des pics n'est pas toujours correctement reproduite. L'analyse de la distribution de défauts a permis aux auteurs de mettre en évidence l'influence du rapport He/V des bulles sur leur évolution :

- A basse température ( $T < 550^\circ\text{C}$ ) les bulles évoluent de façon à se rapprocher d'un rapport He/V compris entre 1 et 1,6. Un murissement d'Ostwald (avec émission de lacunes) est mis en évidence pour les échantillons implantés à  $10^{18} \text{ He/m}^2$ .
- A haute température ( $T > 550^\circ\text{C}$ ) les bulles se rapprochent d'un rapport He/V  $\approx 1$ . Un murissement d'Ostwald (avec émission de lacunes et d'hélium) est observé pour les échantillons implantés à  $10^{19} \text{ He/m}^2$ .

Pour ce qui nous concerne, l'intérêt principal de cette étude est de montrer qu'un modèle de DA (ici 2D) peut être utilisé pour interpréter des expériences de désorption de gaz.

<sup>19</sup> Également sans terme source mais avec en plus un terme de diffusion, le modèle de DA utilisé par les auteurs étant spatialisé (la concentration des amas dépend d'une coordonnée spatiale).

<sup>20</sup> He désigne l'hélium en position interstitielle.

## 2.4 CONCLUSION

---

Dans ce chapitre nous avons présenté la technique de la Dynamique d'Amas et donné quelques exemples de son application tirés de la littérature.

La description du modèle a souligné les points qui dépendent du système étudié, les principaux étant :

- le choix des espèces mobiles et la détermination de leurs diffusivités (Éq. 6) ;
- l'énergie libre de formation des amas (Éq. 10) ;
- la force de piégeage ;
- le terme source (Éq. 13).

Le travail d'adaptation au cas qui nous intéresse, le recuit d'échantillons d'UO<sub>2</sub> implantés en gaz avec mesure de relâchement (§1.4), fera l'objet du chapitre suivant.

Les exemples d'application que nous avons donné ont ensuite permis de montrer la pertinence de cette technique pour l'étude que nous allons mener. Parmi ses différents avantages, le plus important en ce qui nous concerne est peut-être celui de permettre une analyse fine des mécanismes, en traitant l'ensemble de la distribution des tailles d'amas. L'analyse de notre système fera l'objet du chapitre 4.

## 2.5 REFERENCES

---

- Andersson, D. A., Nerikar, P. V., & Stanek, C. R. (2011). U and Xe transport in UO<sub>2+x</sub>: DFT calculations. *Physical Review B*, 84.
- Balescu, R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*.
- Bernard, L. C., Jacoud, J. L., & Vesco, P. (2002). An efficient model for the analysis of fission gas release. *Journal of Nuclear Materials*, 302(2–3), 125-134.
- Brailsford. (1976). Point defect sink strengths and void-swelling.
- Brearley, I. R., & MacInnes, D. A. (1980). An Improved Equation of State for Inert Gases at High Pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 95.
- Van Brutzel, L., Rarivomanantsoa, M., & Ghaleb, D. (2006). Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO<sub>2</sub> matrix by molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1–3), 28-35.
- Bullough, R., Hayns, M. R., & Wood, M. H. (1980). Sink strengths for thin film surfaces and grain boundaries. *Journal of Nuclear Materials*, 90.
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science and Engineering*.

- Casanova, E. (1998). *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié en transitoire de puissance*.
- Castell, M. R. (2003). Wulff shape of microscopic voids in UO<sub>2</sub> crystals. *Physical Review B*, 68(23), 235411.
- Cayet, N., Baron, D., & Beguin, S. (1998). CYRANO3: EDF's fuel rod behaviour code: presentation and overview of its qualification on HRP and various other experiments. *Proceedings of the Seminar on Thermal Performance of High Burn-up LWR Fuel*. OECD Publishing.
- Christien, F., & Barbu, A. (2004). Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3), 90-96.
- Clouet, E., Barbu, A., Lae, L., & Martin, G. (2005). Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in Al alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Materialia*, 53.
- Cornell, R. M., & Turnbull, J. A. (1971). The nucleation of bubbles and resolution effects in UO<sub>2</sub> irradiated at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 41.
- Cunningham, M. E., Freshley, M. D., & Lanning, D. D. (1993). Fission gas release during power bumping at high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 200(1), 24-40.
- Dalla Torre, J., Fu, C.-C., Willaime, F., Barbu, A., & Bocquet, J.-L. (2006). Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron: Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3), 42-49.
- Dorado, B. (2010). *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations*.
- Dorado, B., Freyss, M., & Martin, G. (2009). GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 69(2), 203-209.
- Evans, J. H., van Veen, A., & Westerduin, K. T. (1992). A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 195(3), 250-259.
- Fraczkiewicz, M. (2010). *Dopage au Cr de UO<sub>2</sub> : modifications physiques induites*.
- Fu, C., & Willaime, F. (2007). Interaction between helium and self-defects in alpha-iron from first principles. *Journal of Nuclear Materials*, 367, 244-250.

- Garcia, P. (1997). Modelling the steady state and transient mechanical behaviour of fuel rods. *Transactions of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*. Présenté à SM.iRT 14, Lyon, France.
- Garcia, P., Martin, G., Sabathier, C., Carlot, G., Michel, A., Martin, P., Dorado, B., et al. (2012). Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277(0), 98-108.
- Garcia, P., Struzik, C., & Agard, M. (1998). The effect of fission gas swelling on cladding strains during power ramp tests. Présenté à IAEA Technical comitee meeting.
- Govers, K. (2010). On the solution and migration of single Xe atoms in UO<sub>2</sub> – An interatomic potentials study. *Journal of Nuclear Materials*, 405.
- Grimes, R. W., Catlow, C. R. A., & Stoneham, A. M. (1989). Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10), 1856–1860.
- Hall, R. O. A., Mortimer, M. J., & Mortimer, D. A. (1987). Surface energy measurements on UO<sub>2</sub>: a critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 148, 237-256.
- Hansen, J. P., & McDonald, I. R. (2006). *Theory of Simple Liquids* (3<sup>e</sup> éd.).
- Huang, M., Schwen, D., & Averback, R. S. (2010). Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution. *Journal of Nuclear Materials*, 399(2-3), 175-180.
- Jonnet, J., Uffelen, P. V., & Wiss, T. (2008). Growth mechanisms of interstitial loops in alpha-doped UO<sub>2</sub> samples. *Journal of Nuclear Materials*.
- Jourdan, T., & Crocombette, J.-P. (2012). Rate theory cluster dynamics simulations including spatial correlations within displacement cascades. *Physical Review B*, 86(5), 054113.
- Jourdan, T., Fu, C. C., Joly, L., Bocquet, J. L., Caturla, M. J., & Willaime, F. (2011). Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped  $\alpha$ -iron. *Physica Scripta*, T145, 014049.
- Kashibe, S., Une, K., & Nogita, K. (1993). Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6-83 GWd/t. *Journal of Nuclear Materials*, 206.

- Kornelsen, E. V. (1972). The interaction of injected helium with lattice defects in a tungsten crystal. *Radiation Effects*, 13(3-4), 227-236.
- Liu, X.-Y., Uberuaga, B. P., Andersson, D. A., Stanek, C. R., & Sickafus, K. E. (2011). Mechanism for transient migration of xenon in UO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98, 151902.
- Lucas, G., & Schäublin, R. (2009). Stability of helium bubbles in alpha-iron: A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 386–388(0), 360-362.
- Maillard, S. (2012). *Thermodynamique d'un gaz d'amas*.
- Marian, J., & Bulatov, V. (2011). Stochastic Cluster Dynamics Method for Simulations of Multispecies Irradiation Damage Accumulation.
- Martin, G., Garcia, P., Maillard, S., Van Brutzel, L., & Dorado, B. (2010a). *Etude par dynamique moléculaire classique des défauts d'irradiation dans UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 09-006). CEA.
- Martin, G., Garcia, P., & Sabathier, C. (2010b). Irradiation-induced heterogeneous nucleation in UO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*.
- Martin, P., Garcia, P., Carlot, G., Sabathier, C., Valot, C., Nassif, V., Proux, O., et al. (2008). XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), 2887-2891.
- Matzke, H. J. (1986). Diffusion processes in nuclear fuels. *Journal of the Less Common Metals*, 121, 537-564.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids Fundamentals*.
- Michel, A. (2011). *Etude du comportement des gaz de fission dans UO<sub>2</sub> : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles*.
- Michel, A., Sabathier, C., Carlot, G., Kaïtasov, O., Bouffard, S., Garcia, P., & Valot, C. (2011). An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press.
- Murphy, S. T., Chartier, A., Van Brutzel, L., & Crocombette, J.-P. (2012). Free energy of Xe incorporation at point defects and in nanovoids and bubbles in UO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(14), 144102.

- Nelson, R. S. (1969). The stability of gas bubbles in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 31(2), 153-161.
- Nogita, K., & Une, K. (1998). High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO<sub>2</sub> fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141.
- Noirot, J., Aubrun, I., Desgranges, Hanifi, & Lamontagne. (2009). High burnup changes in UO<sub>2</sub> fuels irradiated up to 83 GWd/t in M5® claddings. *Nuclear engineering and technology*, 41, 155.
- Noirot, J., Noirot, L., Desgranges, L., Lamontagne, Blay, Pasquet, & Muller. (2004). Fission gas inventory in PWR High burnup fuel: experimental characterisation and modelling. *Proceedings of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance Orlando, Florida, September 19-22, 2004*. Orlando.
- Noirot, L. (2006a). MARGARET: an advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43.
- Noirot, L. (2006b). *Validation du modèle MARGARET dans le domaine des crayons UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 06-029). CEA.
- Noirot, L. (2011). MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Nuclear Engineering and Design, In Press, Corrected Proof*.
- Olander, D. R. (1976). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*.
- Ortiz, C. J., Caturla, M. J., Fu, C.-C., & Willaime, F. (2007). He diffusion in irradiated alpha-Fe. An ab-initio-based rate theory model. *Physical Review B*.
- Perini, A., Jacucci, G., & Martin, G. (1984). Cluster free energy in the simple-cubic Ising model. *Physical Review B*, 29(5), 2689-2697.
- Phani, K. K., & Sanyal, D. (2008). The relations between the shear modulus, the bulk modulus and Young's modulus for porous isotropic ceramic materials. *Materials Science and Engineering A*, 490.
- Reiss, H. (1950). The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 840-848.
- Rest, J. (2010). An analytical study of gas-bubble nucleation mechanisms in uranium-alloy nuclear fuel at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*.

- Ronchi, C. (1981). Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities.
- Schwen, D., Huang, M., Bellon, P., & Averback, R. S. (2009). Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 392.
- Soullard, J. (1977). *Contribution à l'étude des défauts de structure dans UO<sub>2</sub>*.
- Thomas, L. E. (1991). Condensed-phase xenon and krypton in UO<sub>2</sub> spent fuel. In S. E. Donnelly & J. H. Evans (Éd.), *Fundamental aspects of inert gases in solids* (Plenum Publishing Corporation., p. 431-441). New York, London.
- Tolman, R. C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 333-337.
- Une, K., Tanabe, I., & Oguma, M. (1987). Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO<sub>2</sub> fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 150(1), 93–99.
- Veshchunov, M. S., & Shestak, V. E. (2009). Model for evolution of crystal defects in UO<sub>2</sub> under irradiation up to high burn-ups. *Journal of Nuclear Materials*, 384.
- Viaud, C. (2009). *Étude du Comportement Thermique de l'He Implanté dans le Liner Mo du Réacteur GFR*.
- Viaud, C., Maillard, S., & Carlot, G. (2009). Behaviour of He after implantation in Mo. *Journal of Nuclear Materials*, 385.
- Vidal, J. (1997). *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions TECHNIP.
- Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1–2), 121-127.
- Waite, T. R. (1958). General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 103.
- Was, G. S. (2007). *Fundamentals of Radiation Materials Science*.
- Xu, D., & Wirth, B. D. (2010). Modeling spatially dependent kinetics of He desorption in BCC Fe following He ion implantation. *Journal of Nuclear Materials*, 403.
- Ziegler, J. F., Biersack, J. P., & Littmark, U. (2008). *The Stopping and Range of Ions in Matter*.

# **Chapitre 3 :**

## **REPRESENTATION DE L'UO<sub>2</sub> DANS LE CADRE DE LA DYNAMIQUE D'AMAS**

## 3.1 INTRODUCTION

---

Nous présentons ici à la fois le modèle d' $\text{UO}_2$  traité par la DA et les développements entrepris dans le code pour implémenter cette physique. Le code de DA que nous utilisons, CRESCENDO<sup>21</sup>, est co-développé par le CEA et EDF R&D [Jourdan, 2011]. Pour être utilisé dans un grand nombre de situations physiques (matériaux, conditions de fonctionnement), le code source traite dans des modules distincts la physique "générique" (équations maîtresse, gestion du solveur...) et la physique spécifique des systèmes étudiés (modèle thermodynamique, coefficients cinétiques, forces de puits, terme source des amas). Notre cas d'étude nécessite de spécifier la physique de ces quatre domaines.

Après avoir brièvement décrit les types de défauts que nous avons retenus pour notre problème, nous traiterons donc successivement ces quatre domaines et terminerons par une étude de cas simples à valeur pédagogique, qui facilitera l'analyse de simulations plus complexes.

## 3.2 DEFINITION DES OBJETS MODELISES DANS LE CAS DE L' $\text{UO}_2$

---

### 3.2.1 Les défauts ponctuels

Dans sa version actuelle, CRESCENDO est à deux dimensions, c'est-à-dire que chaque amas est représenté par un couple d'indices  $(n,p)$ , où  $n$  renvoie au nombre d'auto-défauts dans l'amas (lacunes si  $n < 0$  et auto-interstitiels si  $n > 0$ ), et  $p$  au nombre d'atomes de soluté qu'il contient ( $p > 0$ ). Deux dimensions sont ainsi adaptées pour traiter de la précipitation d'un soluté dans un matériau monoatomique, comme par exemple du Cu dans du Fe. Une dimension est théoriquement nécessaire pour chaque espèce atomique (constitutive de la matrice ou dissoute). Ainsi, pour traiter de la précipitation d'un gaz rare dans un matériau diatomique tel que l' $\text{UO}_2$ , trois dimensions et donc trois indices sont en principe nécessaires (un pour l'U, un pour l'O et un pour le gaz). Cependant, l'ajout de dimensions augmente considérablement le nombre d'équations différentielles à résoudre, et par conséquent le temps de calcul et la mémoire nécessaire en machine. Pour un nombre de dimensions élevé, une technique de dynamique d'amas dite "stochastique" semble plus adaptée, car seules les équations faisant intervenir des concentrations non nulles d'amas sont effectivement résolues (ce qui en diminue substantiellement le nombre) [Marian, 2011]. Cette technique n'a toutefois pas été retenue, car elle ne nous paraît pas encore mûre et que dans notre cas elle serait intéressante surtout pour le traitement des défauts chargés (amas non-stœchiométriques de défauts ponctuels U ou O), qui sont de toute façon moins bien connus que les défauts neutres. L'utilisation de la Dynamique d'Amas "classique" de CRESCENDO a donc conduit à simplifier la représentation des auto-défauts dans l' $\text{UO}_2$  pour que l'on puisse travailler dans un espace à deux dimensions seulement, ce qui implique de fixer a priori la stœchiométrie des amas (c'est-à-dire imposer une relation entre leur contenu en lacunes d'U et en lacunes d'O, idem pour les interstitiels). Sur la base des résultats de Dynamique Moléculaire classique, montrant que la majorité des défauts qui subsistent après une

---

<sup>21</sup> Chemical Rate Equations for the Simulation of Clustering and the Evolution of the Number or Density of Objects.

cascade de déplacement sont électriquement neutres [Martin, 2010b], nous avons considéré comme auto-défauts élémentaires le Schottky et l'anti-Schottky.

Cette hypothèse est importante et mérite que nous nous y attardions un instant. En effet, elle implique qu'aucun défaut chargé ne pourra être pris en compte, ce qui peut sembler inapproprié sachant que la forte différence d'électronégativité entre l'oxygène et l'uranium ( $\approx 2.1$  sur l'échelle de Pauling) conduit à un caractère essentiellement ionique des liaisons chimiques dans l' $\text{UO}_2$  ( $\sim 70\%$ <sup>22</sup>). On pourra également objecter que les résultats de Dynamique Moléculaire mentionnés ont été obtenus à partir de potentiels reposant sur un modèle d'ions rigides, et donc favorisant la formation de défauts neutres. Cependant, d'après des calculs de structure électronique en GGA+U [Dorado, 2009], l'énergie de formation des défauts de Schottky dans le dioxyde d'uranium est nettement inférieure à celle des trios de lacunes isolées, tout au moins au voisinage de la stœchiométrie. Il est donc raisonnable de considérer que la majorité des défauts formés sont électriquement neutres dans le système réel.

La maille conventionnelle de l' $\text{UO}_2$  et sa représentation simplifiée retenue dans notre modèle sont respectivement illustrées en a) et b) de la Figure 15. Cette représentation simplifiée correspond à des "molécules" d' $\text{UO}_2$  situées sur le sous-réseau CFC des atomes d'U. Les termes de lacunes et d'auto-interstitiels (SIA) correspondent alors à un déficit ou un surplus d'une "molécule" d' $\text{UO}_2$ , à savoir respectivement un Schottky ou un anti-Schottky<sup>23</sup>. Dans CRESCENDO ces défauts seront notés comme des auto-défauts élémentaires, c'est-à-dire (-1,0) et (1,0). L'autre défaut élémentaire, noté (0,1), correspond à un soluté en position interstitielle. Les différents types d'amas qui peuvent être formés à partir de ces trois défauts sont représentés dans l'espace (n,p) de la Figure 16-a. Comme nous l'avons vu au §2.2.1, cet espace des tailles est un moyen commode de représenter la distribution en nombre des défauts à un instant donné. Celui de la Figure 16-a est [-5,5] x [0,4], mais sera typiquement de [-60,60] x [0,20] dans nos simulations. On trouvera sur la Figure 16-b quelques exemples de défauts dans l'espace réel du modèle cristallographique simplifié.

<sup>22</sup> Le caractère ionique d'une liaison entre deux éléments A et B peut être approximé par l'expression  $1 - e^{-0.25(X_A - X_B)^2}$ , où  $X_A$  et  $X_B$  désignent les électronégativités des éléments respectifs.

<sup>23</sup> Avec la notation de Kröger-Vink, qui est d'usage dans les céramiques, un Schottky et un anti-Schottky se notent respectivement  $\{V_U^{\bullet\bullet\bullet\bullet} : V_O^{\bullet\bullet} : V_O^{\bullet\bullet}\}^\times$  et  $\{U_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet} : O_I^{\bullet\bullet} : O_I^{\bullet\bullet}\}^\times$ .

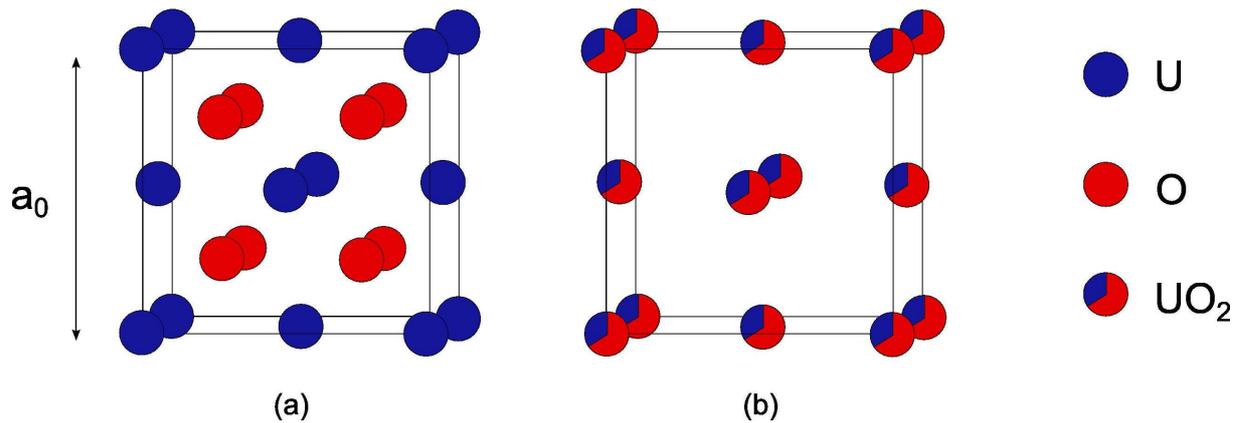


Figure 15 : Structure cristallographique de l' $\text{UO}_2$  (a) et sa représentation dans notre modèle (b). En (b) les "molécules" d' $\text{UO}_2$  sont positionnées sur le réseau CFC de l'uranium.

### 3.2.2 Les défauts agrégés

L'agrégation d'un ensemble de défauts peut a priori conduire à des amas de formes et donc de natures différentes. Nous justifions maintenant les choix qui ont été faits dans cette étude.

Tout d'abord, nous avons considéré que l'agrégation d'interstitiels forme des boucles de dislocations. En effet, il est généralement admis que tout autre amas d'interstitiels déformerait trop fortement le réseau pour pouvoir se former. Ces boucles seront de plus considérées comme circulaires, pour d'évidentes raisons de simplification. Ensuite, nous avons supposé que l'agrégation de lacunes forme des cavités. Enfin, nous avons supposé que les cavités et bulles<sup>24</sup> sont sphériques. Là encore ce n'est qu'une approximation, puisqu'en réalité les cavités et bulles faiblement pressurisées adoptent une forme polyédrique (octaèdre tronqué) donnée par la construction de Wulff [Castell, 2003].

<sup>24</sup> Nous définirons ici une bulle comme une cavité contenant du gaz.

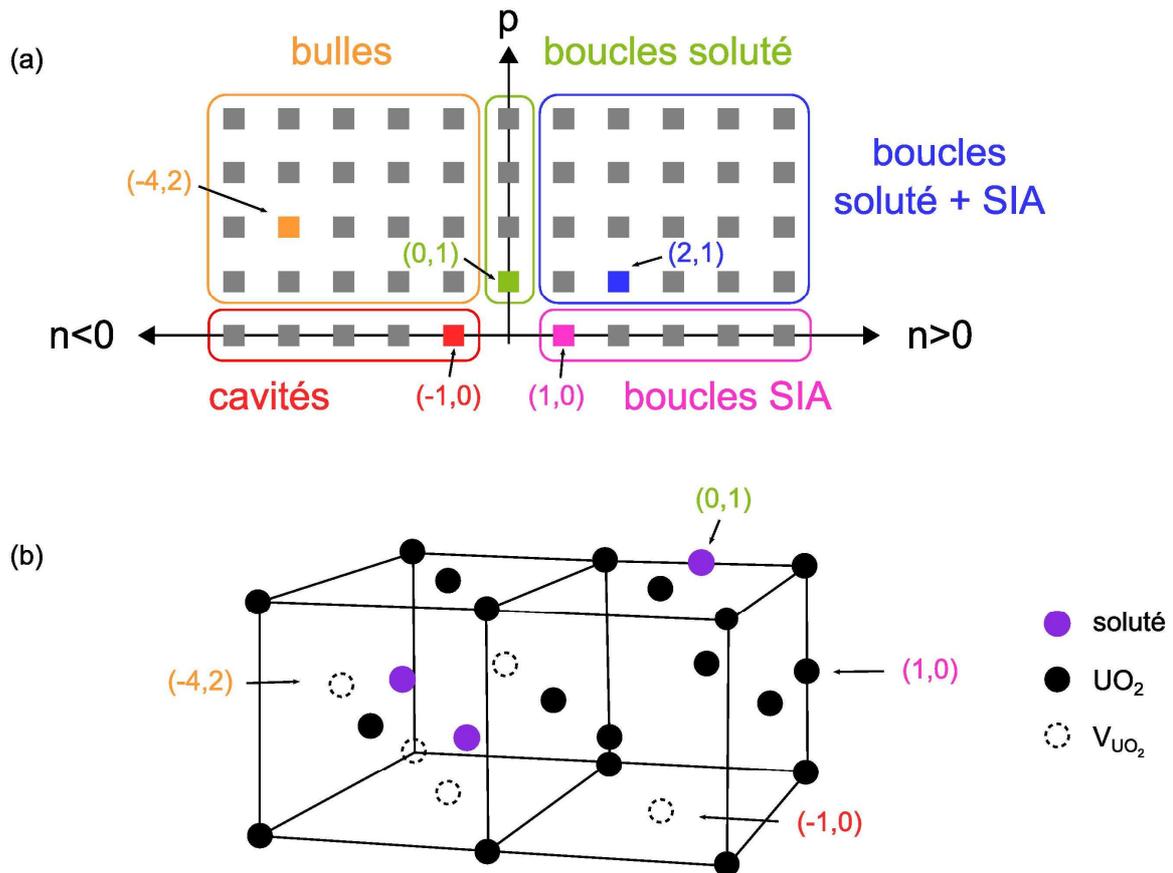


Figure 16 : (a) Espace des tailles général dans un modèle de DA à 2D (b) Illustration de quelques défauts dans l'espace physique.

Dans notre modèle d' $UO_2$ , on a donc considéré que les défauts ponctuels sont des Schottky et anti-Schottky, tandis que les défauts agrégés sont des boucles circulaires et des bulles sphériques. Cependant, tous les défauts qui viennent d'être évoqués n'ont pas été pris en compte et ce point va maintenant être précisé.

### 3.3 LES CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DU MODELE

#### 3.3.1 Hypothèses sur les amas accessibles

Avant tout calcul, et pour alléger ceux-ci, nous allons exclure a priori certains types d'amas. Nous omettrons ainsi les boucles de dislocation contenant des solutés, exception faite de la "boucle" élémentaire notée  $(0, 1)$  et qui correspond au soluté isolé en position interstitielle. Cette approximation revient à considérer que l'interaction du soluté interstitiel avec les autres interstitiels est négligeable devant son interaction avec les défauts lacunaires. Par conséquent, le gaz dans nos simulations ne sera présent que dans les bulles, ou sous forme d'interstitiels isolés. Cette hypothèse conduit probablement à une sous-estimation du piégeage du gaz (puisque les boucles ne le piègent pas) et des lacunes libres (puisque elles ont plus de gaz à piéger). Les amas  $(n, p)$  qui sont accessibles dans l'espace des tailles suite à cette restriction vérifient donc une des conditions suivantes :

$$(n,p) \exists \text{ si : } \begin{cases} n \leq -1 \text{ et } p \geq 0 \\ n = 0 \text{ et } p = 1 \\ n \geq 1 \text{ et } p = 0 \end{cases} .$$

A titre d'exemples, les réactions :

$$(4,0) + (-2,1) \rightarrow (2,1) ,$$

et :

$$(0,1) + (0,1) \rightarrow (0,2) ,$$

notées respectivement 1 et 2 sur la Figure 17, seront interdites, les amas qui en résultent n'étant pas accessibles.

D'autres amas ne peuvent se former pour des raisons thermodynamiques. C'est le cas des bulles qui, au-delà d'un certain contenu en soluté, ne sauraient exister. En effet, sans rentrer dans les détails du modèle thermodynamique de gaz qui fera l'objet du §3.3.3, on comprend intuitivement que si chaque soluté est traité comme une sphère dure, une bulle dont le volume serait inférieur à celui de l'ensemble des solutés qu'elle contiendrait n'aurait aucun sens. Ce critère conduit à la définition d'une densité<sup>25</sup> maximale  $\eta_{\max}$  (de l'ordre de 1) que les bulles ne pourront dépasser. Dans l'espace des tailles de la Figure 17, cela se traduit par l'absence de bulles au-dessus de la courbe  $\eta = \eta_{\max}$ . La réaction 3 sur cette même figure et qui s'écrit :

$$(-3,3) + (1,0) \rightarrow (-2,3) ,$$

est un exemple de réaction interdite car dans ce cas l'amas (-2,3) dépasserait la densité limite. Pour être pris en compte dans nos simulations un amas (n,p) devra donc vérifier une des conditions suivantes :

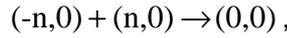
$$(n,p) \exists \text{ si : } \begin{cases} n \leq -1, p \geq 0 \text{ et } \eta(n,p) \leq \eta_{\max} \\ n = 0 \text{ et } p = 1 \\ n \geq 1 \text{ et } p = 0 \end{cases} .$$

L'espace des tailles correspondant est illustré sur la Figure 17. Les différentes classes de défaut y sont également indiquées. Nous verrons lors de la présentation du modèle thermodynamique que le critère sur  $\eta$  découle en fait de l'équation d'état utilisée, qui conduit à une énergie libre de la bulle infinie lorsque  $\eta \geq \eta_{\max}$ .

Pour être tout à fait exhaustif, nous précisons également qu'à l'exception des réactions d'annihilation du type :

---

<sup>25</sup> La densité d'une bulle est définie par Éq. 15.



les réactions faisant intervenir l'"amas" (0,0), amas qui correspondrait à un atome du réseau, ont été interdites. Ainsi, l'émission d'un amas par lui-même ne pourra avoir lieu, ainsi que la génération spontanée de paires de Frenkel (en plus de ce qu'apporte l'irradiation). L'ensemble des réactions interdites qui viennent d'être mentionnées ont conduit à une modification appropriée du fichier source des coefficients cinétiques.

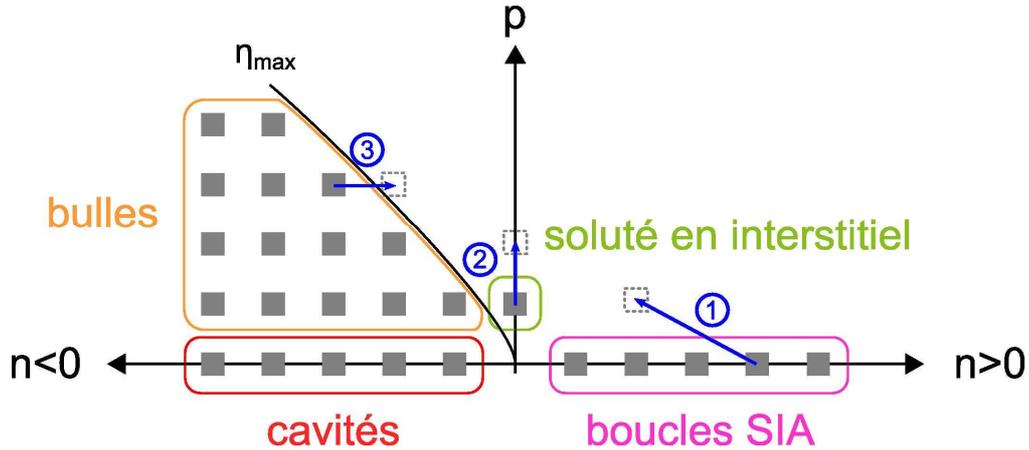


Figure 17 : Espace des tailles du modèle. Les réactions numérotées 1 à 3 sont des exemples de réactions interdites (voir texte).

### 3.3.2 Rayon des amas

Les coefficients cinétiques des amas (Éq. 7 et Éq. 9) dépendent de leur rayon selon les relations suivantes, obtenues en considérant que les bulles sont des sphères et les boucles des disques :

$$\text{Éq. 14} \quad R_n = \begin{cases} \left(\frac{3\Omega}{4\pi}\right)^{1/3} |n|^{1/3} & \text{si } n \leq -1 \\ \left(\frac{\Omega}{\pi b}\right)^{1/2} & \text{si } n = 0 \\ \left(\frac{\Omega}{\pi b}\right)^{1/2} n^{1/2} & \text{si } n \geq 1 \end{cases} .$$

Nous avons attribué au soluté en position interstitielle ( $n = 0$ ) le même rayon que celui du site interstitiel (tel qu'il est donné par la formule des boucles pour  $n = 1$ ). Le terme  $\Omega$  est le volume "atomique" d'un  $\text{UO}_2$  et  $b$  la norme du vecteur de Burgers des boucles. La Figure 16-b permet de préciser  $\Omega$ , car elle indique qu'il y a  $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4 \text{ UO}_2$  par maille, ce qui donne<sup>26</sup> :

<sup>26</sup> Cette définition du volume atomique est la raison pour laquelle le rayon d'une lacune ne sera pas  $\sqrt{2} a_0 / 4$ .

$$\Omega = \frac{a_0^3}{4} \approx 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3,$$

avec  $a_0 = 0,547 \text{ nm}$ , le paramètre de maille de l' $\text{UO}_2$  tel que représenté sur la Figure 15. On notera que les volumes des amas sont calculés à partir du volume atomique, et qu'ils ne tiennent donc pas compte des volumes dits de relaxation, c'est-à-dire des variations de volumes dues aux réarrangements (relaxations) des atomes à proximité des amas. Pour ce qui est du vecteur de Burgers, nous avons retenu la valeur :

$$b = 0,116 \text{ nm},$$

et la raison de ce choix sera précisée au §3.3.3.2.1. La Figure 18 représente alors le diamètre des amas en fonction de leur contenu  $n$  en auto-défauts avec ces valeurs de paramètres.

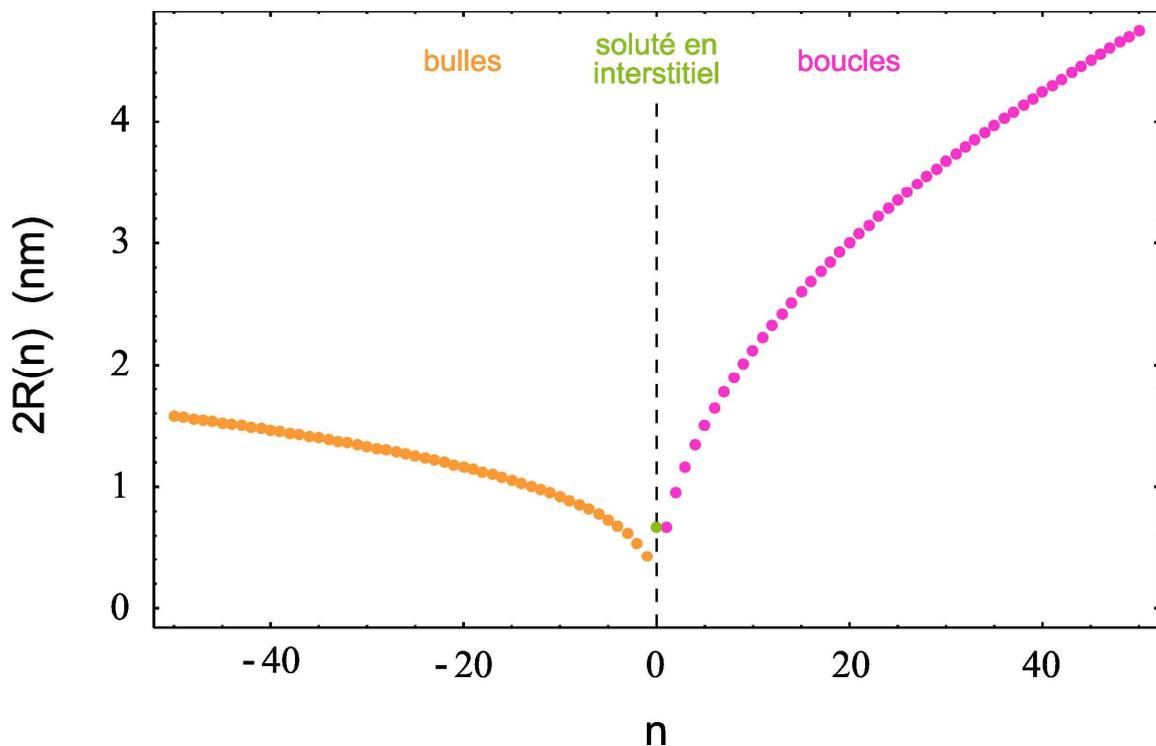


Figure 18 : Diamètre des amas en fonction de leur contenu en auto-défauts.

Revenons sur le rayon propre  $r_0$  du soluté. Ce rayon sera utilisé pour le calcul de la densité  $\eta$  d'une bulle, et dépend bien entendu du soluté considéré. Pour le krypton, qui sera le soluté qui nous intéressera dans cette étude comme nous le verrons au chapitre suivant, nous l'avons assimilé à défaut de valeurs plus précises, à son rayon de van der Waals pris dans des conditions normales de température et de pression, c'est-à-dire :

$$r_0 \approx 0,2 \text{ nm} .$$

Aux fortes pressions qui règnent dans les bulles<sup>27</sup>, on s'attend bien sûr à une valeur plus faible, mais nous supposons que celle-ci donne malgré tout un bon ordre de grandeur. A titre de comparaison, le rayon de la sphère dure de xénon déterminé par Brearley [Brearley, 1980] est de 0,17 nm à 1400 K.

Maintenant que la taille des bulles et du soluté ont été précisées, revenons un instant sur la notion de densité des bulles. Celle-ci s'écrit comme :

$$\text{Éq. 15} \quad \eta = \frac{p\omega_0}{V} = p \left( \frac{r_0}{R(n)} \right)^3 ,$$

avec  $\omega_0$  le volume<sup>28</sup> de la sphère dure de soluté,  $V$  celui de la bulle et  $p$  le nombre de soluté qu'elle contient. Dans nos simulations nous avons considéré que sa valeur limite  $\eta_{\max}$  est égale à 1, car c'est la valeur maximale donnée par l'équation d'état<sup>29</sup>. Nous avons donc :

$$\eta_{\max} = p_{\max} \left( \frac{r_0}{R(n)} \right)^3 = 1 .$$

Cette situation correspond au cas où le volume de la bulle est égal à la somme des volumes des atomes de soluté qu'elle contient. Cependant, il aurait été plus exact de limiter la densité par la compacité limite en cristallographie (correspondant à un empilement dense de sphères), dont la valeur est :

$$\eta_{\max} = \frac{\pi}{\sqrt{18}} \approx 0,74 .$$

Le nombre de solutés que contiennent les bulles pour ces deux valeurs de densité est représenté sur la Figure 19. On constate qu'une différence notable existe entre ces valeurs.

---

<sup>27</sup> De l'ordre du GPa [Nogita, 1998].

<sup>28</sup>  $\omega_0 = 4/3\pi r_0^3 \approx 0,03 \text{ nm}^3$

<sup>29</sup> Comme nous le verrons au §3.3.3.1.1, la pression diverge pour  $\eta \rightarrow 1$ .

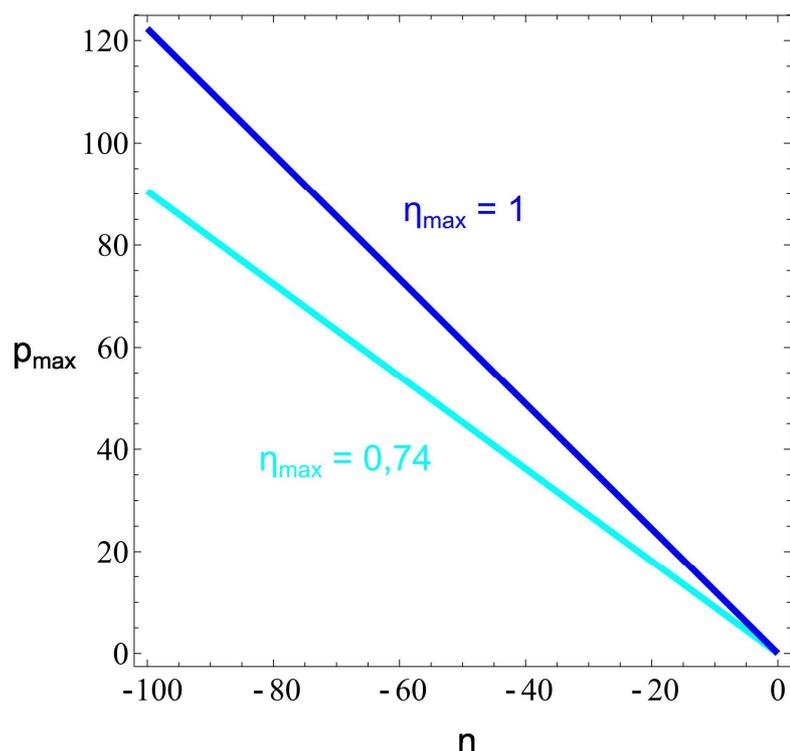


Figure 19 : Nombre maximal de soluté que peuvent contenir les bulles pour une densité limite de 1 (bleu marine) ou de 0,74 (cyan).

### 3.3.3 Thermodynamique des amas

Le calcul des coefficients d'émission nécessite au préalable la détermination des énergies libres de formation des amas. Cette étape est importante dans la construction d'un modèle de Dynamique d'Amas car ce sont ces énergies qui vont décider de la stabilité des amas. Dans la littérature plusieurs méthodes ont été proposées pour les évaluer. Typiquement, l'énergie des petits amas est évaluée numériquement par des méthodes de Monte Carlo [Perini, 1984] ou de Dynamique Moléculaire [Lucas, 2009][Murphy, 2012], et par un polynôme d'approximation capillaire en  $(n, n^{2/3})$  pour les plus grandes tailles. Dans cette étude, la méthode utilisée a consisté à calculer ces énergies via un modèle thermodynamique ajusté sur des résultats de structure électronique aux petites tailles. Les amas étant soit de type lacunaire (bulles/cavités), soit de type interstitiel (boucles), deux expressions distinctes de l'énergie devront être déterminées.

#### 3.3.3.1 Énergies libres de formation

##### 3.3.3.1.1 Énergie libre de formation d'une bulle/cavité

L'énergie libre  $F_{(n,p)}$  d'une bulle  $(n,p)$  correspond à la différence d'énergie libre entre un cristal contenant la bulle et ce même cristal parfait. Pour déterminer cette énergie, nous nous sommes basés sur les systèmes thermodynamiques illustrés sur la Figure 20. Ils sont notés (1), (2), (3), et leur énergie est respectivement  $F_1$ ,  $F_2$  et  $F_3$ . Le système (1) comprend des atomes de gaz à l'extérieur du cristal et un cristal d' $\text{UO}_2$  avec une marche monoatomique à sa surface. Dans le système (2), des atomes du volume ont été déplacés vers la surface sur un cran de cette marche. Cette opération

conduit à la formation d'une cavité et à la croissance du cristal. Enfin, dans le système (3), le gaz est incorporé dans la cavité et une bulle est ainsi formée dans le matériau.

D'après ce schéma, l'énergie libre de formation de la bulle peut se scinder en une contribution de surface et du gaz :

$$\begin{aligned}
 F &= F_3 - F_1 \\
 &= (F_3 - F_2) + (F_2 - F_1). \\
 &= F^{gaz} + F^{surface}
 \end{aligned}$$

Éq. 16

Dans un premier temps nous allons chercher à évaluer  $F^{surface}$ , c'est-à-dire l'énergie libre de la cavité (n,0), avant de déterminer une expression de  $F^{gaz}$ .

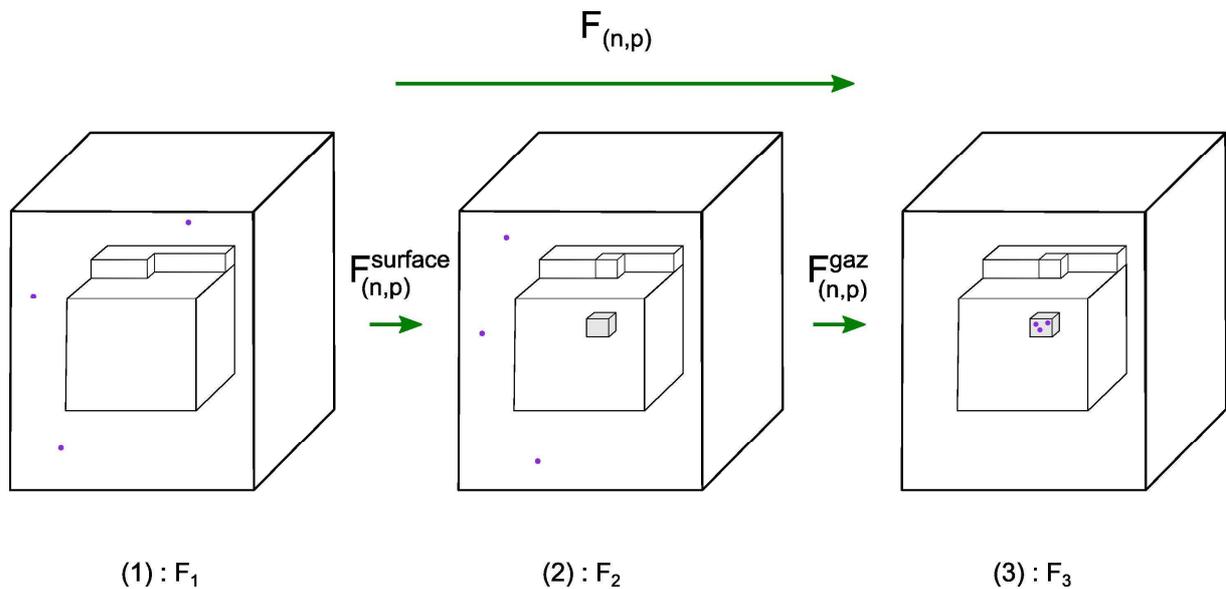


Figure 20 : Etats thermodynamiques pour la formation d'une bulle (n,p).

### Energie libre de la cavité

Dans le système (2) nous avons précisé que les atomes du volume étaient placés au niveau du cran de la marche. De cette façon, le nombre total de "liaisons pendantes" sur la surface externe du cristal (et donc l'énergie de cette surface) n'a pas changé entre les états (1) et (2). Si la variation d'énergie élastique est négligée, introduire de cette façon une cavité de taille  $n$  dans le solide nécessite seulement l'énergie de création de la surface de la cavité. On écrit alors :

$$F^{surface} = 4\pi R_n^2 \gamma \left( 1 - \frac{R_c}{R_n} \right),$$

Éq. 17

où  $R_n$  est le rayon de la cavité (n,0) donné par Éq. 14, et  $\gamma$  l'énergie libre de sa surface si elle était plane. Pour l' $UO_2$ ,  $\gamma$  est donné par la relation [Hall, 1987] :

Éq. 18  $\gamma(J.m^{-2}) = 0.85 - 1.4 \times 10^{-4} T (^{\circ}C).$

Le terme :

Éq. 19  $1 - \frac{R_c}{R_n}$

est un terme sans dimension introduit par Tolman [Tolman, 1949] pour tenir compte de l'effet de la courbure sur l'énergie libre de la surface. Dans notre étude, la constante  $R_c$  a été fixée pour que l'énergie de surface correspondant à une lacune seule coïncide avec l'énergie  $E_V^f$  de formation d'un Schottky, soit :

$$R_c = R_{-1} \left( 1 - \frac{E_V^f}{4\pi R_{-1}^2 \gamma} \right).$$

Pour l'évaluer, il faut savoir que la structure cristalline réelle de l' $UO_2$  permet trois configurations du Schottky, chacune conduisant à une énergie de formation particulière. Ces configurations sont illustrées sur la Figure 21 où, par soucis de clarté, seul un site uranium et le cube d'oxygène l'entourant ont été représentés. Parmi ces trois configurations, les calculs de structure électronique de Dorado [Dorado, 2010] indiquent que celle où les lacunes d'O sont sur la diagonale d'une même face (configuration (b)), a l'énergie de formation la plus faible (2,5 eV). Dans notre modèle une lacune représentera donc un Schottky dans cette configuration. Avec un rayon de lacune déterminé par Éq. 14 ( $R_{-1} \equiv R_{(-1,0)} \approx 0,21$  nm) et une tension de surface donnée par Éq. 18 ( $\gamma \approx 0,85$  J.m<sup>-2</sup>  $\approx 5,3$  eV/nm<sup>2</sup> à température ambiante), on obtient la valeur suivante de  $R_c$  :

$$R_c \approx 3,8 \times 10^{-2} \text{ nm} .$$

Le terme correctif donné par Éq. 19 sera donc proche de 1.

Insistons sur le fait que le modèle d'énergie de surface qui vient d'être présenté repose sur au minimum deux approximations qu'il est important de rappeler. Nous avons ainsi d'une part négligé toute relaxation élastique des cavités, et donc en particulier la dépendance de  $\gamma$  envers la déformation élastique, et nous avons d'autre part considéré que l'expression donnant l'énergie de la cavité (Éq. 17) peut être extrapolée jusqu'à la lacune.

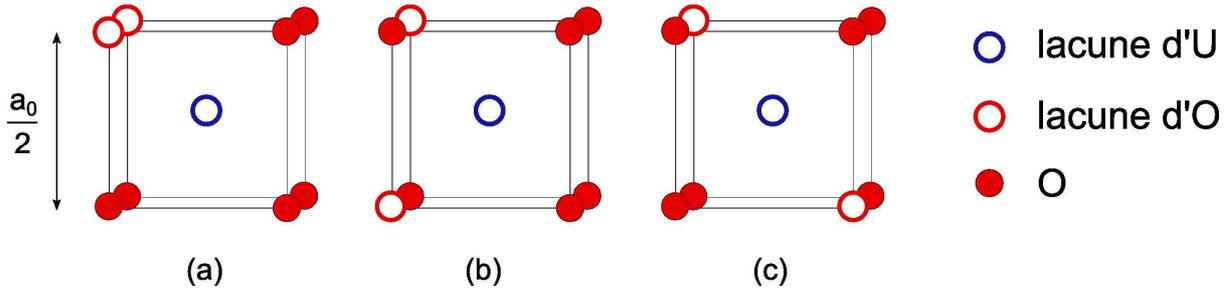


Figure 21 : Les trois configurations possibles d'un défaut de Schottky dans l' $\text{UO}_2$ .

### Energie libre du gaz dans la cavité

Intéressons-nous maintenant à la contribution du gaz à l'énergie libre de la bulle. Si on suppose d'une part que le gaz à l'extérieur du cristal a une énergie libre nulle<sup>30</sup>, et d'autre part que le volume de la bulle et le nombre de solutés qu'elle contient sont fixés, l'énergie libre du gaz en équilibre thermique avec la matrice  $\text{UO}_2$  à la température  $T$  dans le système (3) peut s'écrire :

$$F^{gaz} = F_3 - F_2,$$

Cette énergie libre du gaz dans une bulle ( $F^{gaz}$ ) a été considérée grossièrement comme la somme de l'énergie libre du gaz idéal ( $F^{id}$ ) avec celle résultant des interactions avec la paroi ( $F^\Psi$ ) et des interactions entre particules ( $F^V$ ). Pour cette dernière contribution, nous avons retenu pour le krypton l'équation d'état de Carnahan Starling (cf. Annexe 1 pour sa détermination) en nous basant sur [Casanova, 1998] qui la recommande pour le xénon. On a donc :

$$\text{Éq. 20} \quad F^{gaz} = F^{id} + F^\Psi + F^V,$$

soit (cf. Annexe 2 pour les détails des calculs) :

$$\text{Éq. 21} \quad F^{gaz} = pkT \left[ \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2} + \ln \eta - \ln \left( \frac{\omega_p}{\Lambda^3} \right) - \ln \left( \frac{p^p}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} \right] - \ln \left[ \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta E_{(-1,1)}^{inc}} \right].$$

### Energie libre de la bulle

On rappelle que l'énergie libre de formation  $F$  d'une bulle est obtenue par Éq. 16 :

$$F = F^{\text{surface}} + F^{gaz},$$

dont les termes sont respectivement donnés par Éq. 17 et Éq. 21. La Figure 22 représente cette énergie et la contribution de ses différentes composantes pour les bulles contenant cinq solutés ( $p = 5$

<sup>30</sup> Cette hypothèse revient à considérer que le gaz est à l'infini (énergie nulle) et à 0 K (entropie nulle).

krypton). On vérifie que les contributions des interactions du gaz avec la paroi ( $F^\Psi$ ) et entre particules ( $F^V$ ) tendent vers 0 lorsque la densité de la bulle tend vers 0.

Nous allons maintenant déterminer l'énergie libre de formation d'une boucle de dislocation.

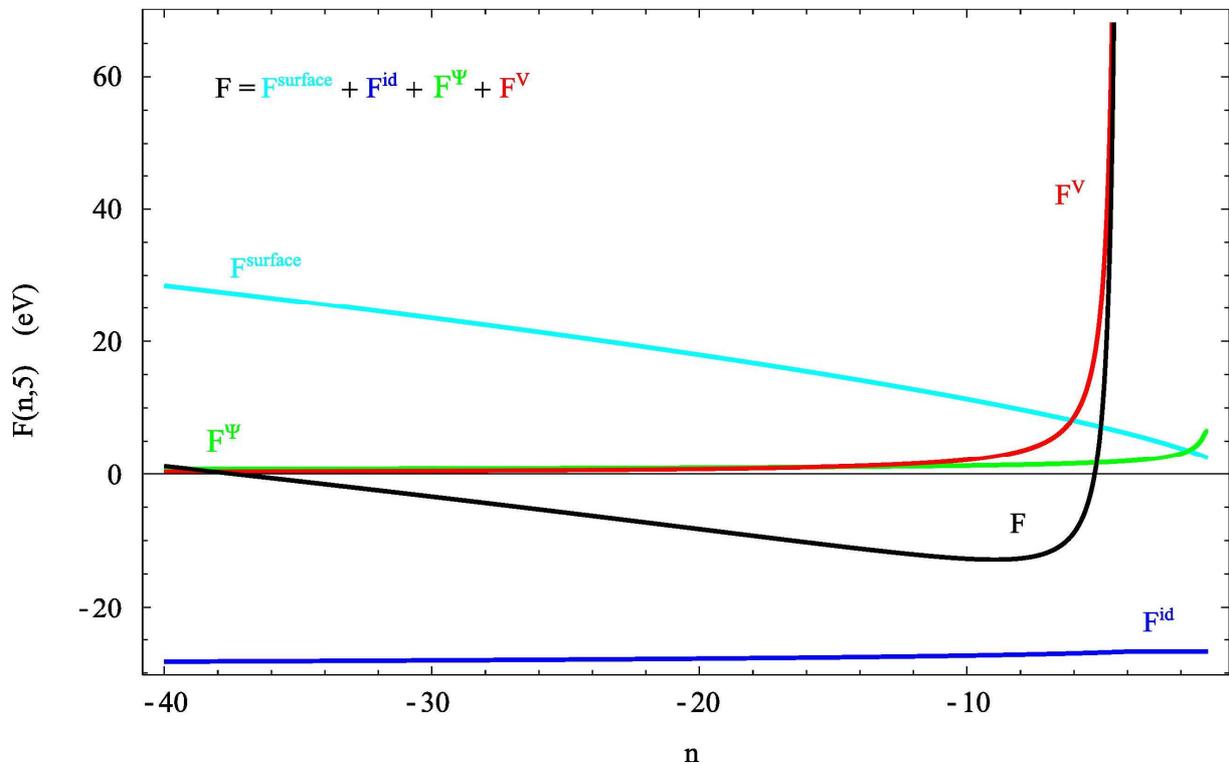


Figure 22 : Energie de formation des bulles (n,5) et ses différentes composantes (1250°C, atomes de krypton).

### 3.3.3.1.2 *Énergie libre de formation d'une boucle*

Les boucles de dislocation ont été considérées dans notre modèle comme des partielles de Frank, c'est-à-dire des boucles imparfaites<sup>31</sup> formées par l'agglomération d'interstitiels. Ce type de boucle est en effet susceptible de se former [Garcia, 2012] dans les conditions d'irradiation rencontrées en réacteur, ou lors d'implantations de forte énergie. Une illustration en est donnée sur la Figure 23. Elle se situe dans un plan de type  $\{111\}$  car ce sont les plans denses de la structure CFC, structure considérée dans le modèle (Figure 15). Notons cependant qu'un autre type de boucle a été identifié expérimentalement dans des échantillons d' $\text{UO}_2$  irradiés [Soullard, 1977] : il s'agit de boucles imparfaites situées dans les plans  $\{110\}$  et de vecteur de Burgers  $a_0/2 \langle 111 \rangle$ .

<sup>31</sup> Le vecteur de Burgers d'une dislocation imparfaite, ou partielle, n'est pas un vecteur du réseau.

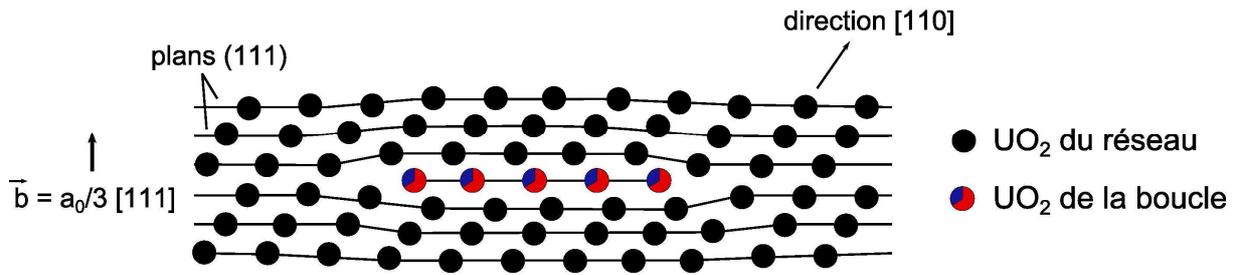


Figure 23 : Illustration d'une boucle de dislocation dans le modèle (partielle de Frank).

Pour le calcul de l'énergie libre de formation d'une boucle, nous avons négligé le terme entropique de l'énergie libre parce qu'il est difficile à calculer et que dans une boucle, à la différence d'une bulle (à l'état gazeux), les atomes sont ordonnés et contribuent peu à l'entropie. Cette façon de procéder est fréquemment employée dans les matériaux cristallins. Il reste donc à évaluer l'énergie de la boucle, pendant de l'énergie de surface des cavités. Dans le cas d'une partielle, celle-ci s'écrit comme la somme des énergies de déformation et de faute d'empilement. Le calcul détaillé de ces énergies dans le cas d'une partielle de Frank, boucle de type coin, est donné en Annexe 3. Pour simplifier nous avons cependant utilisé une expression où les énergies de faute d'empilement et de cœur de la dislocation ont été négligées<sup>32</sup>. L'énergie de la dislocation se résume dans ce cas à son énergie de déformation élastique, pour laquelle nous avons considéré l'expression suivante, analogue à celle de Tolman pour les cavités (Éq. 17) :

$$\text{Éq. 22} \quad F = 2\pi \mu b^2 R_n \left( 1 - \frac{\delta}{R_n} \right).$$

$\mu$  est ici le module de cisaillement de l' $\text{UO}_2$  ( $\mu = 87$  GPa),  $b$  la norme du vecteur de Burgers de la boucle de Frank et  $\delta$  un paramètre à déterminer qui permet le raccordement aux petites tailles.

Le vecteur de Burgers d'une partielle de Frank dans un réseau CFC est :

$$\vec{b} = \frac{a_0}{3} \langle 111 \rangle,$$

et sa norme :

$$b = \frac{a_0}{\sqrt{3}}.$$

Avec  $a_0 = 0,547$  nm, on obtient donc  $b = 0,316$  nm. Nous avons cependant été amenés à utiliser une autre valeur de  $b$  pour des raisons qui seront détaillées dans une autre partie (§3.3.3.2.1). La valeur qui a été retenue est en fait :

<sup>32</sup> Négliger l'énergie de faute d'empilement n'est pas justifiée si on se rapporte à l'étude de Soullard [Soullard, 1977] qui indique que cette énergie est élevée dans l' $\text{UO}_2$ . Cependant, pour arriver à ce résultat, l'auteur a considéré l' $\text{UO}_2$  parfaitement ionique ce qui n'est également pas tout-à-fait exact comme nous l'avons vu au §3.2.1. Négliger l'énergie de cœur d'une dislocation est en revanche chose courante dans ce genre de calcul.

Éq. 23

$$b = 0,116 \text{ nm}.$$

En ce qui concerne le paramètre  $\delta$ , celui-ci doit vérifier :

$$\delta = R_1 \left( 1 - \frac{E_I^f}{2\pi \mu b^2 R_1} \right),$$

pour que Éq. 22 donne l'énergie de formation d'un SIA  $E_I^f$  lorsque que  $n = 1$ . Lors de cette étude,  $E_I^f$  n'a pu être trouvée dans la littérature et nous lui avons donc attribué une valeur arbitrairement élevée ( $E_I^f = 10 \text{ eV}$ )<sup>33</sup>.

### 3.3.3.1.3 *Énergie de formation du soluté en interstitiel*

Pour que l'énergie de formation de l'ensemble des amas considérés soit connue, il nous reste à déterminer celle du soluté en interstitiel  $F_{(0,1)}$ . Si on néglige le terme d'entropie, il s'agit simplement de l'énergie d'incorporation du soluté en interstitiel :

Éq. 24

$$F_{(0,1)} = E^{inc},$$

énergie évaluée à 7 eV pour le krypton, comme nous le verrons au chapitre 4.

### 3.3.3.1.4 *Conclusion*

Les expressions qui donnent l'énergie libre de formation de chacun des amas sont résumées dans le Tableau 3. La Figure 24 représente cette énergie pour différents contenus en soluté ( $p = 0, 5$  et  $10$  atomes de kryptons). Puisque les boucles ne contiennent pas de solutés, leur énergie de formation n'est pas définie pour  $p \neq 0$ .

Défaut	Énergie libre de formation
Bulles et cavités	Éq. 16, 17 et 21
Boucles	Éq. 22
Soluté en interstitiel	Éq. 24

Tableau 3 : Résumé des expressions utilisées pour le calcul de l'énergie libre de formation des amas du modèle.

<sup>33</sup> Cette valeur implique que la formation d'un auto-interstitiel (= anti-Schottky) par un mécanisme thermique est pratiquement impossible. Nous verrons dans le chapitre 4 que cette valeur est raisonnable.

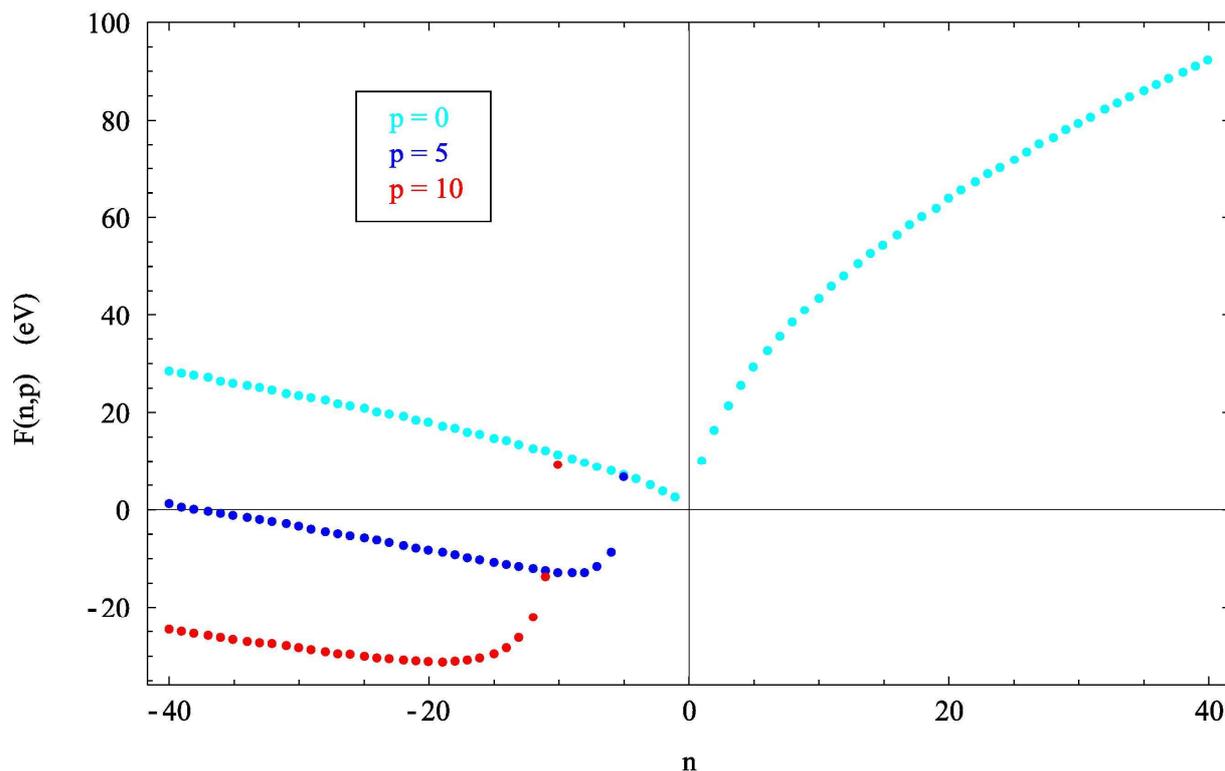


Figure 24 : Energie libre de formation de quelques amas (1250°C, atomes de krypton).

### 3.3.3.2 Énergies libres de liaison

Les énergies libres de formation permettent ensuite de déterminer les énergies libres de liaison entre amas qui interviennent dans le calcul des coefficients d'émission (Éq. 9). L'énergie libre de liaison entre un amas (n,p) et un amas (m,q) s'écrit<sup>34</sup> :

$$\text{Éq. 25} \quad F_{(n,p) \rightarrow (m,q) + (n-m, p-q)}^b = F_{(m,q)} + F_{(n-m, p-q)} - F_{(n,p)},$$

avec  $F_{(n,p)}$  l'énergie libre de formation de l'amas (n,p). A titre d'exemple, pour l'émission d'une lacune (-1,0) par une bulle composée de 10 lacunes et 3 solutés (-10,3) nous avons :

$$F_{(-10,3) \rightarrow (-1,0) + (-9,3)}^b = F_{(-9,3)} + F_{(-1,0)} - F_{(-10,3)}.$$

L'énergie libre de liaison est ainsi définie comme la variation d'énergie libre entre les amas finaux et l'amas initial de la réaction de dissociation. Avec cette convention, l'émission d'un défaut sera d'autant plus favorisée que  $F^b$  sera faible. Un autre point à souligner est que les énergies de liaison données par l'Éq. 25 ont des valeurs comprises entre  $-\infty$  et  $+\infty$ . D'un point de vue physique, des énergies de liaison de 10 eV ou supérieures sont cependant équivalentes puisqu'elles interdisent toutes réactions d'émission dans les conditions qui nous intéressent. De la même façon, une énergie de liaison de -10 eV ou inférieure conduira à une émission instantanée de l'amas. Nous avons donc

<sup>34</sup> On pourrait également comprendre que Éq. 25 est l'énergie libre de liaison entre les deux amas finaux. Ce point de vue est tout aussi valable, mais peut-être moins naturel lorsque les amas en question n'ont pas d'intégrité dans l'amas initial. Quel que soit la convention choisie, l'énergie de liaison représente l'énergie nécessaire pour dissocier l'amas.

borné les valeurs des énergies de liaisons entre -10 et 10 eV, ce qui du point de vue informatique présente l'avantage d'éviter la manipulation de trop grands nombres.

### **3.3.3.2.1 Remarque sur le choix du vecteur de Burgers**

L'analyse des énergies de liaisons est l'étape qui nous a conduits à revoir la valeur du vecteur de Burgers  $b$  du modèle. En effet, considérons la Figure 25 qui représente l'énergie libre de liaison d'un SIA à une boucle en fonction de sa taille  $n$  pour différentes valeurs de  $b$  (variant par pas de 0,1 nm en partant de la valeur théorique de 0,316 nm). On constate que ces variations ont un effet important sur l'énergie de liaison, particulièrement aux petites tailles. Pour  $b = 0,316$  nm l'énergie de liaison devient négative pour les boucles de taille inférieure à une dizaine d'interstitiels, ce qui signifie que ces boucles sont fortement instables. Ce résultat est certainement erroné, car les boucles observées dans les échantillons d' $UO_2$  irradiés aux électrons par Soullard [Soullard, 1977] doivent provenir de l'agrégation progressive de défauts ponctuels, puisque ce sont les seuls produits par les électrons, ce qui nécessite que les boucles de petite taille soient stables.

Si on fait le choix de conserver notre expression simplifiée de l'énergie de formation des boucles (Éq. 22), il faut donc modifier notre modèle d'énergie de liaison. La courbe devrait idéalement passer par l'énergie de liaison du bi-interstitiel pour  $n = 2$ , et rejoindre le modèle précédent (Éq. 22 avec  $b = 0,316$  nm) aux grandes tailles. Nous ne disposons pas de l'énergie du bi-interstitiel, mais nous pouvons remarquer que la valeur asymptotique est l'énergie de formation de l'interstitiel, et ce, indépendamment de  $b$ . Nous devrions donc en priorité ajuster la valeur de  $b$  sur l'énergie de formation du bi-interstitiel, bien qu'il produise vraisemblablement un écart aux grandes tailles sur l'énergie de liaison. En l'absence de valeur de référence pour le bi-interstitiel, nous nous contenterons ici de choisir, à partir de la Figure 25, la valeur<sup>35</sup>  $b = 0,116$  car elle donne une énergie plausible pour le bi-interstitiel (3,6 eV). Ce choix reste cependant arbitraire et une étude plus complète aurait nécessité un ajustement de ce paramètre.

---

<sup>35</sup> Il existe dans la structure CFC une partielle nommée dislocation "stair rod", dont le vecteur de Burgers est de type  $a_0/6 \langle 110 \rangle$ , c'est-à-dire de norme 0,136 nm dans notre modèle. Cette dislocation aurait pu être considérée dans notre modèle, mais a été exclue parce que son mécanisme de formation nous paraît trop complexe pour une situation d'irradiation

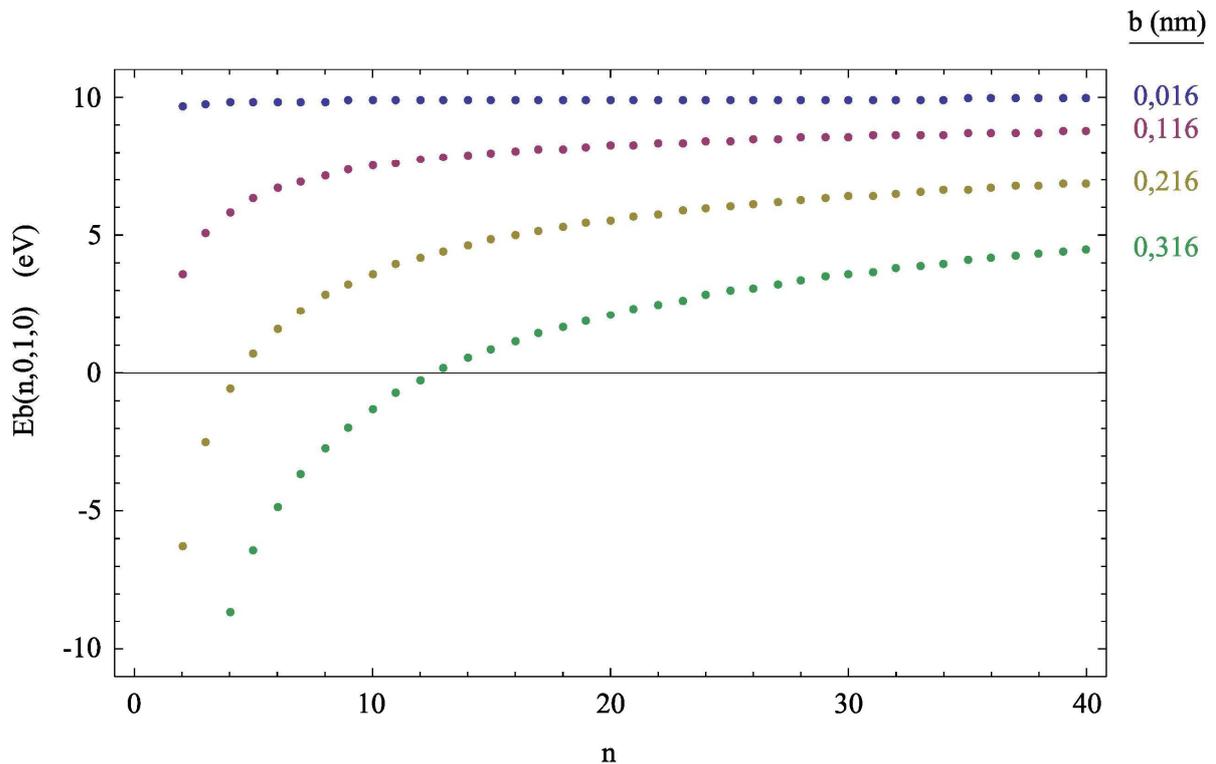


Figure 25 : Effet de b sur l'énergie libre de liaison d'un SIA à une boucle de taille n.

### 3.3.3.2.2 *Énergies libres de liaison des espèces mobiles*

Nous allons maintenant présenter les principales caractéristiques des énergies de liaisons des quatre espèces mobiles de cette étude. Comme nous le verrons au §3.4.1, ces amas sont la lacune (-1,0), l'interstitiel (1,0), le soluté en interstitiel (0,1) et le soluté dans une bilacune (-2,1).

- L'énergie de liaison d'une lacune à un amas (n,p) est représentée sur la Figure 26-a pour trois valeurs de p. On remarque tout d'abord qu'une cavité peut émettre une lacune quelle que soit sa taille, puisque l'énergie de liaison de la lacune croît avec la taille de la cavité et qu'elle tend aux grandes tailles vers son énergie de formation (2,5 eV). Une bulle peut également émettre une lacune, mais seulement si elle est faiblement pressurisée. Cette réaction s'accompagne en effet d'une augmentation de la pression de la bulle et on comprend donc qu'elle ne sera pas favorisée pour les bulles pressurisées. On notera que, pour p fixé, l'énergie de liaison d'une lacune à une bulle de grande taille tend vers son énergie de formation, puisque la densité de la bulle tend alors vers 0, c'est-à-dire celle d'une cavité. Toujours sur cette même figure on constate que l'énergie de liaison d'une lacune à une boucle de dislocation décroît avec la taille de la boucle et ce, jusqu'à atteindre, aux grandes tailles, l'énergie de formation de la lacune. En effet :

$$\begin{aligned}
\lim_{n \rightarrow +\infty} F_{(n,0) \rightarrow (-1,0)+(n+1,0)}^b &= \lim_{n \rightarrow +\infty} [F_{(n+1,0)} + F_{(-1,0)} - F_{(n,0)}] \\
&= \lim_{n \rightarrow +\infty} [2\pi\mu b^2 (R_{n+1} - R_n) + E_V^f] \\
&= E_V^f
\end{aligned}$$

ce qui signifie que placer un atome du réseau sur une boucle de grande taille ou à la surface du matériau est énergétiquement équivalent. Ainsi, l'émission de lacunes par les petits amas d'interstitiel est négligeable mais tout-à-fait envisageable pour les amas de grandes tailles.

- La Figure 26-b représente de la même façon l'énergie de liaison d'un interstitiel à un amas (n,p). Il apparaît alors qu'une cavité ne peut émettre d'interstitiels, et qu'une bulle ne pourra en émettre que lorsqu'elle sera fortement pressurisée. En effet, l'émission d'un interstitiel par une bulle lui permet de diminuer sa densité en augmentant son volume d'une lacune. L'énergie de liaison d'un interstitiel aux boucles de dislocation croît avec la taille des boucles et tend vers l'énergie de formation de l'interstitiel, que nous avons considéré égale à 10 eV. Ainsi, seuls les petits amas d'interstitiels seront susceptibles d'émettre des interstitiels.

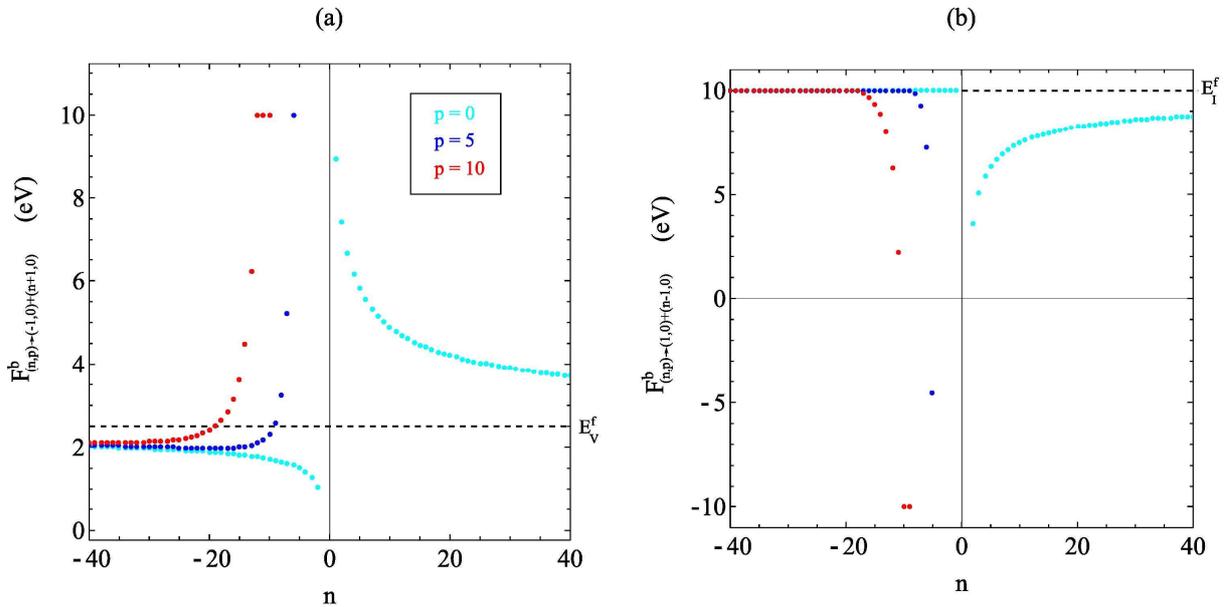


Figure 26 : Energies libres de liaison (à 1250°C) de la lacune (a) et de l'interstitiel (b).

- L'énergie de liaison d'un krypton interstitiel avec des bulles contenant 1, 5 ou 10 kryptons est représentée sur la Figure 27-a. On remarque qu'une bulle ne peut émettre de soluté, à moins qu'elle soit suffisamment pressurisée pour que le gain d'énergie dû à l'introduction d'un krypton en interstitiel soit compensé par sa dépressurisation. Le comportement est similaire à celui des auto-interstitiels vis-à-vis des bulles (Figure 26-b). On rappelle que les boucles contenant du soluté n'ont pas été considérées dans le modèle, raison pour laquelle l'énergie de liaison du soluté aux boucles n'est pas représentée.
- Enfin, la Figure 27-b présente l'énergie de liaison du krypton substitutionnel  $V_2Kr$ . Pour les faibles densités de bulle ( $\eta \rightarrow 0$  ou  $n \rightarrow \infty$ ), on peut vérifier que cette énergie tend vers l'infini selon une branche parabolique horizontale :

$$\begin{aligned}
\lim_{n \rightarrow -\infty} F_{(n,p) \rightarrow (-2,1)+(n+2,p-1)}^b &= \lim_{n \rightarrow -\infty} [F_{(n+2,p-1)} + F_{(-2,1)} - F_{(n,p)}] \\
&= \lim_{n \rightarrow -\infty} [F_{(n+2,p-1)}^{id} + F_{(-2,1)}^{id} - F_{(n,p)}^{id}] \\
&= \lim_{n \rightarrow -\infty} \left[ -3 \ln \frac{r_0}{R_{n+2}} \right] + Cte \\
&= +\infty
\end{aligned}$$

Aux densités intermédiaires, l'énergie de liaison est proche de l'énergie de surface du  $V_2Kr$  (3,9 eV), car ce terme est alors prépondérant. Lorsque la densité est forte ( $\eta \rightarrow 1$ ), on constate que l'énergie de liaison augmente brusquement car la pression de la bulle finale devient supérieure à celle de l'amas émis  $V_2Kr$  et devient in fine trop élevée pour que l'amas soit stable.

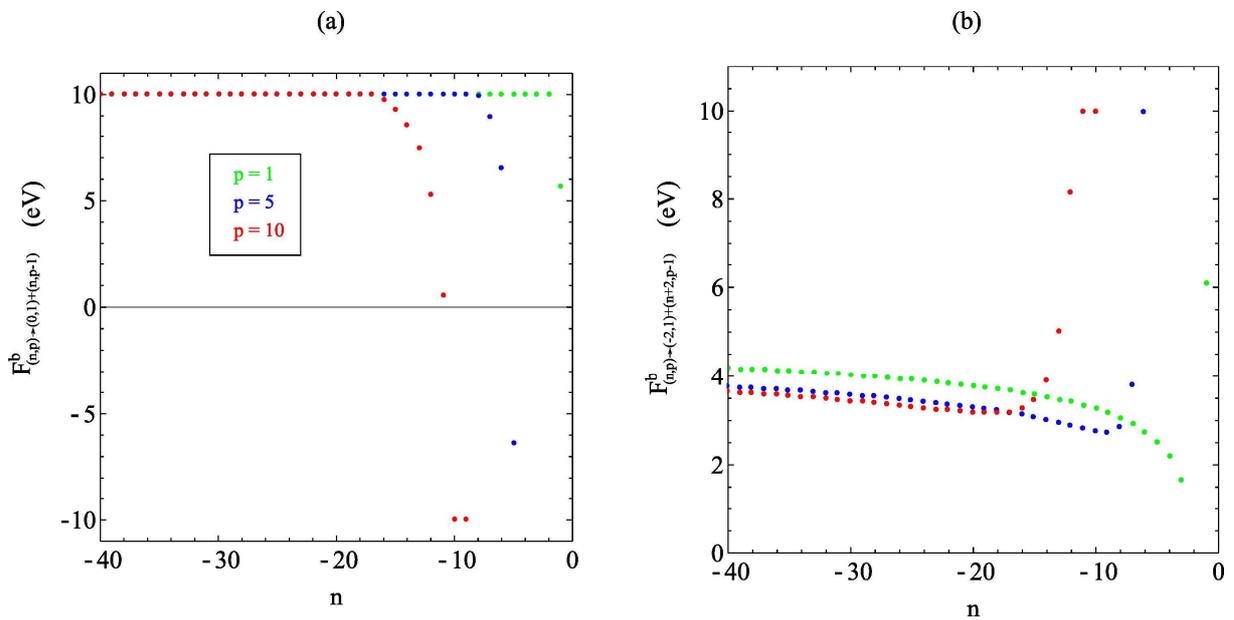


Figure 27 : Energies libres de liaison (à 1250°C) du krypton en interstitiel Kr (a) et du krypton en substitutionnel  $V_2Kr$  (b).

Après avoir déterminé les propriétés thermodynamiques des amas de notre modèle, nous allons maintenant aborder leurs propriétés cinétiques en caractérisant les espèces mobiles et leurs propriétés de diffusion.

## 3.4 LES CARACTERISTIQUES CINETIQUES DU MODELE

### 3.4.1 Les coefficients de diffusion

Seuls les défauts mobiles peuvent être émis ou absorbés. Précisons ici comment nous les avons choisis dans le cadre de cette étude. Les quatre défauts que nous avons considérés mobiles dans cette étude sont ceux représentés sur la Figure 28. Il s'agit de la lacune, de l'auto-interstitiel, ainsi que du gaz en interstitiel et dans une bilacune, notés respectivement  $V$ ,  $I$ ,  $Kr$ ,  $V_2Kr$  (ou encore  $(-1,0)$ ,  $(1,0)$ ,  $(0,1)$  et  $(-2,1)$ ). Le choix des deux premiers n'est pas surprenant puisqu'il s'agit des défauts ponctuels

de notre modèle. Le nombre d'espèces gazeuses considérées comme mobiles vient quant à lui de la forme des courbes de relâchement obtenues lors des expériences de TDS qui seront présentées au chapitre suivant (§4.2). En effet, comme nous le verrons ces courbes présentent deux régimes qu'il n'a pas été possible d'ajuster avec une seule espèce mobile, et nous avons donc fait l'hypothèse que chacun d'eux correspond à une espèce mobile distincte du gaz, une interstitielle et une substitutionnelle. Le premier choix vient de l'idée qu'après avoir dissipé son énergie cinétique en interagissant avec le réseau, le gaz implanté doit la plupart du temps terminer sa course en position interstitielle, vu l'abondance de ces sites par rapport à celle des lacunes. Pour la deuxième espèce gazeuse mobile, nous aurions pu choisir le gaz en substitution dans une monolacune (VKr). Cependant, la diffusion de cette espèce nécessiterait un mécanisme concerté au cours duquel le soluté et un atome voisin échangeraient simultanément leur position. Ce mécanisme impliquerait, dans une structure compacte telle que cubique à faces centrées, une forte déformation du réseau c'est pourquoi il est généralement exclu, notamment dans les métaux. La structure fluorine de l' $UO_2$ , moins compacte, permettrait peut-être des réarrangements internes plus aisés, mais nous ne l'avons pas considéré dans cette étude. Nous avons considéré, comme dans les véritables CFC, que la migration du gaz dans une bilacune était plus favorable, puisqu'elle ne nécessite a priori qu'un simple saut lacunaire. La Figure 29 illustre la différence entre les deux mécanismes qui viennent d'être évoqués. Formulons enfin deux remarques :

- Bien que le  $(-2,1)$  soit mobile et que dans certains matériaux les bilacunes soient plus mobiles que les monolacunes, la bilacune  $(-2,0)$  n'a pas été considérée mobile dans cette étude, essentiellement faute de données précises et par souci de simplification.
- Aucun amas de plus grande taille n'a été considéré mobile aux températures de cette étude ( $< 1350^\circ\text{C}$ ). Un élément de justification peut être apporté par des observations MET lors de recuits post-implantation [Michel, 2011] qui montrent un grossissement des bulles sans variation de leur concentration. Cette observation permet d'exclure la mobilité des bulles visibles en MET, mais pas celle des bulles plus petites.

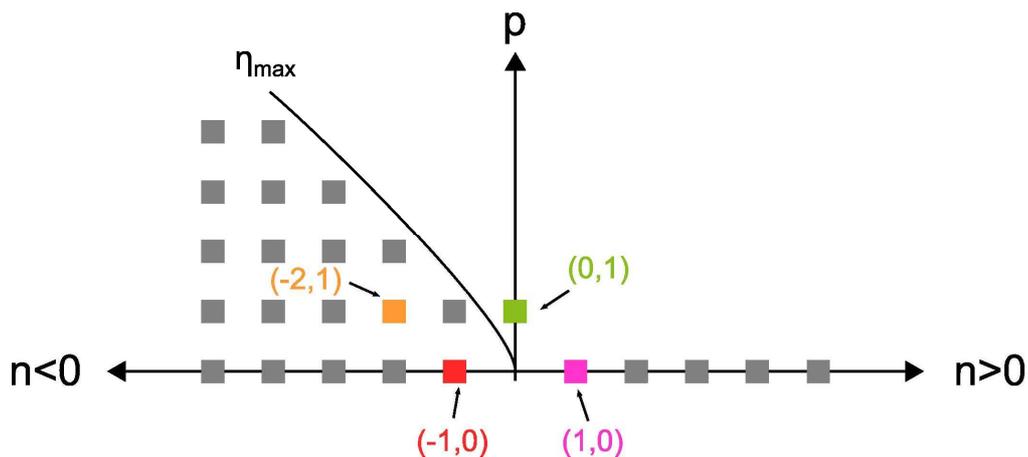


Figure 28 : Espèces considérées comme mobiles dans le modèle.

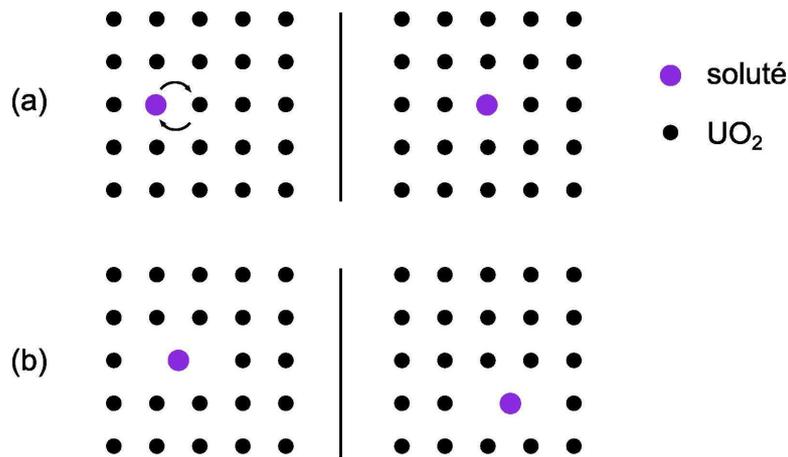


Figure 29 : Illustration des mécanismes de diffusion dans le plan {100} : (a) pour un soluté dans une lacune (espèce considérée non mobile), et (b) pour un soluté dans une bilacune (espèce considérée mobile).

Intéressons-nous maintenant à la détermination des coefficients de diffusion des quatre espèces mobiles. Pour la diffusion aléatoire d'une espèce ponctuelle dans un système réticulaire cubique, le coefficient de diffusion peut se mettre sous la forme [Mehrer, 2007] :

$$D = \frac{1}{6} Z \Gamma d^2,$$

avec  $Z$  le nombre de sites premiers voisins (chacun étant disponible),  $\Gamma$  la fréquence de saut sur l'un d'eux, et  $d$  l'amplitude pour y parvenir. Si l'espèce ponctuelle en question est une lacune dans un réseau CFC de paramètre de maille  $a_0$ , ou un interstitiel diffusant sur les sites octaédrique de ce même réseau, le coefficient de diffusion se simplifie et devient alors :

$$D = \Gamma a_0^2.$$

Le terme "aléatoire" n'est pas anodin et signifie que l'espèce diffusante peut effectivement atteindre chacun des  $Z$  sites disponibles avec autant de probabilité. Si, par exemple, une forte concentration en interstitiels est présente dans le matériau, certains des sites de diffusion d'un interstitiel pourront ne pas être disponibles. Sa diffusion ne sera donc pas tout-à-fait aléatoire et son coefficient de diffusion fera intervenir un terme de corrélation habituellement noté  $f$ . Depuis les travaux de Vineyard [Vineyard, 1957], on sait que la fréquence de saut  $\Gamma$  peut s'écrire :

$$\Gamma = \nu_0 e^{\frac{S_m}{k}} e^{-\frac{E_m}{kT}},$$

où  $\nu_0$  est la fréquence d'essai, de l'ordre de la fréquence de Debye ( $\approx 10^{13}$  Hz), et  $S_m$  et  $E_m$  respectivement l'entropie et l'énergie de migration. L'entropie de migration est liée aux changements de vibrations des atomes du réseau lors du déplacement de l'espèce diffusante, et est généralement comprise entre 0 et quelques  $k$ . En la supposant nulle, on peut réécrire le coefficient de diffusion sous la forme :

Éq. 26 
$$D = D_0 e^{-\frac{E_m}{kT}},$$

avec :

Éq. 27 
$$D_0 = v_0 a_0^2 \approx 0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

pour l'UO<sub>2</sub>. Les espèces plus complexes que la lacune et l'interstitiel ont un coefficient de diffusion plus difficile à expliciter. Ainsi, pour le soluté dans une bilacune, un coefficient de diffusion rigoureux ferait intervenir une fréquence d'essai autre que v<sub>0</sub>, des termes d'énergie et d'entropie de liaison, ainsi qu'un nombre de coordination plus complexe. Cependant, nous n'avons pas cherché à expliciter ces termes, car les énergies de migration ne sont de toute façon pas connues avec précision. Nous avons donc considéré que les diffusivités de toutes les espèces mobiles vérifient Éq. 26 et Éq. 27.

### 3.4.2 La force de piégeage de surface en recuit

La force de piégeage  $k_s^2$  d'une surface définit le taux de réaction des espèces mobiles avec celle-ci. Comme nous l'avons vu au §2.2.4.2, son expression dans le cas d'une lame mince irradiée a été déterminée par Bullough [Bullough, 1980] mais celle-ci n'est pas applicable dans les situations qui nous intéressent, c'est-à-dire en recuit. Pour s'en convaincre, on remarquera que le profil de concentration utilisé par Bullough est proportionnel au terme source qui, par définition, est nul en recuit. Une autre expression de la force de piégeage de surface doit donc être déterminée.

Pour cela considérons un échantillon d'UO<sub>2</sub> d'épaisseur "infinie" et de surface unité, implanté en gaz à la profondeur maximale supposée égale à 2L, L étant le parcours projeté<sup>36</sup> du gaz. Intéressons-nous au profil de concentration c(x,t) d'un soluté mobile. Celui-ci est schématisé à un instant donné sur la Figure 30-a. La concentration vérifie le système suivant :

Éq. 28 
$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{c}{\tau_v} \\ c(x,0) = c_0(x) \\ c(0,t) = 0 \\ c(+\infty,t) = 0 \end{cases},$$

où  $\tau_v$  est le temps caractéristique du piégeage interne par l'ensemble des amas et des dislocations le cas échéant, l'émission étant négligée. Ce temps vérifie :

$$\frac{1}{\tau_v} = D k_v^2,$$

avec  $k_v^2$  la force de puits interne. Il est considéré comme variant lentement par rapport aux variations de concentration du soluté, et est donc constant dans les calculs. L'intégration en espace entre 0 et 2L de l'équation de diffusion conduit à l'équation suivante :

---

<sup>36</sup> Le parcours projeté désigne la profondeur du pic de concentration.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -D \frac{\partial c_{x=0}}{\partial x} - \frac{N(t)}{\tau_v},$$

où N est le nombre total d'atomes par unité de surface de l'échantillon. Sur la base de la Figure 30-b nous formulons alors deux hypothèses qui permettent de simplifier la représentation des effets dus au profil spatial de concentration :

- Le gradient à l'origine peut s'écrire :

$$\frac{\partial c_{x=0}}{\partial x} = c_L/L = 2C/L,$$

où C est la concentration moyenne donnée par la relation :

$$N(t) = \int_0^{2L} c(x,t) dx = Lc_L = 2LC.$$

- Initialement le flux de diffusion est nul en L et nous supposons qu'il le reste (L restant fixé) de façon à ce que la concentration y reste maximum : le profil se déforme uniquement selon l'axe C de la Figure 30-b.

On obtient donc l'équation différentielle ordinaire suivante qui décrit la cinétique de la concentration moyenne en soluté :

Éq. 29 
$$\frac{dC}{dt} = -\frac{C}{\tau},$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_v},$$

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{D}{L^2} = Dk_s^2,$$

d'où :

Éq. 30 
$$k_s^2 = \frac{1}{L^2}.$$

Cette expression de la force de puits de surface a été testée avec succès sur de nombreux cas d'école. Nous avons comparé les résultats d'un système non simplifié (terme de piégeage constant) avec ceux du système simplifié. Plus précisément, le système donné par Éq. 28 a été résolu numériquement pour un grand nombre de valeurs du paramètre adimensionnel  $D\tau_v/L^2$  et le relâchement a été comparé avec succès à celui donné par le système simplifié.

Remarquons que la force de puits dépend de la profondeur d'implantation qui n'est pas la même pour toutes les espèces mobiles : 70 nm pour le krypton et autour de 30 nm pour les lacunes et

interstitiels (calculs TRIM). Pour simplifier nous avons cependant retenu la même valeur (70 nm) pour tous.

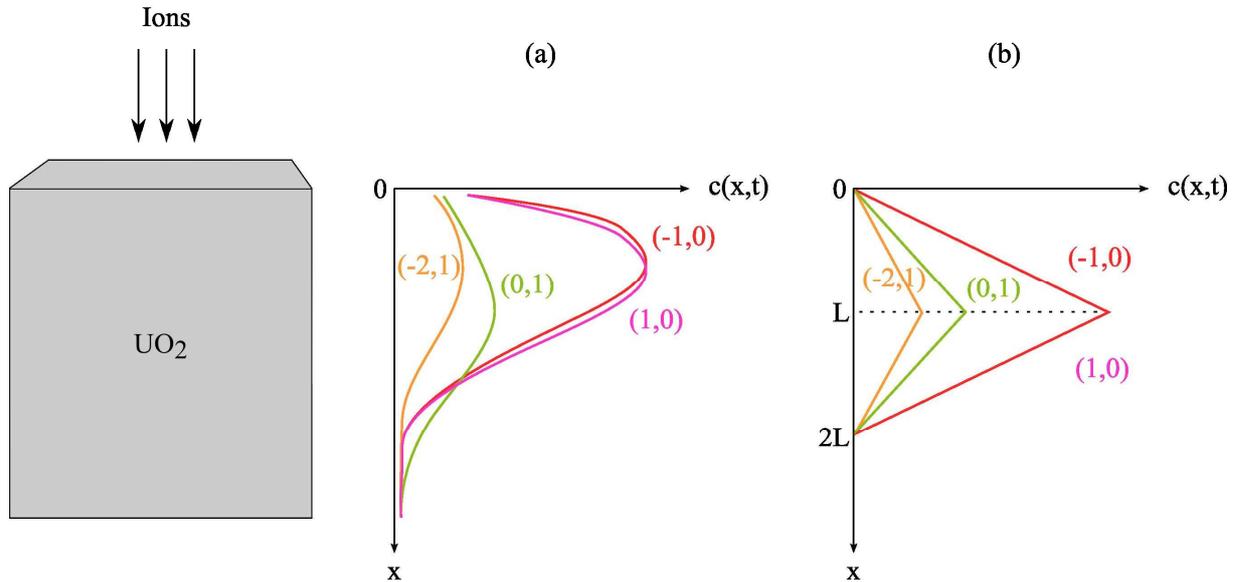


Figure 30 : (a) Illustration des profils de concentrations des espèces mobiles dans l'échantillon implanté. (b) Hypothèses sur les profils de concentration des espèces mobiles.

### 3.5 MODELE DE TERME SOURCE EN IRRADIATION

Pour simuler une implantation il est nécessaire de déterminer le terme source  $G_v$  (Éq. 13), c'est-à-dire la nature des défauts créés et leurs taux de création. Pour cela nous décrivons le processus d'endommagement primaire à partir des hypothèses classiques utilisées pour ce genre de modèle. On considère en particulier qu'un ion de forte énergie initiale  $E_0$  traversant un matériau, subit une succession de chocs avec les atomes de celui-ci, qui eux-mêmes déclenchent des chocs en cascade au cours desquels l'énergie cinétique des atomes déplacés décroît (Figure 31). Tant que le projectile ou les atomes déplacés ont une énergie cinétique élevée, la distance parcourue entre les chocs est grande et on peut considérer les collisions comme binaires<sup>37</sup>. En deçà d'un certain seuil d'énergie  $E_{sc}$ , les chocs sont si proches que les collisions doivent être considérées comme multiples [Was, 2007].

<sup>37</sup> Une collision est dite binaire lorsqu'elle met en jeu l'ion projectile et un atome de la cible.

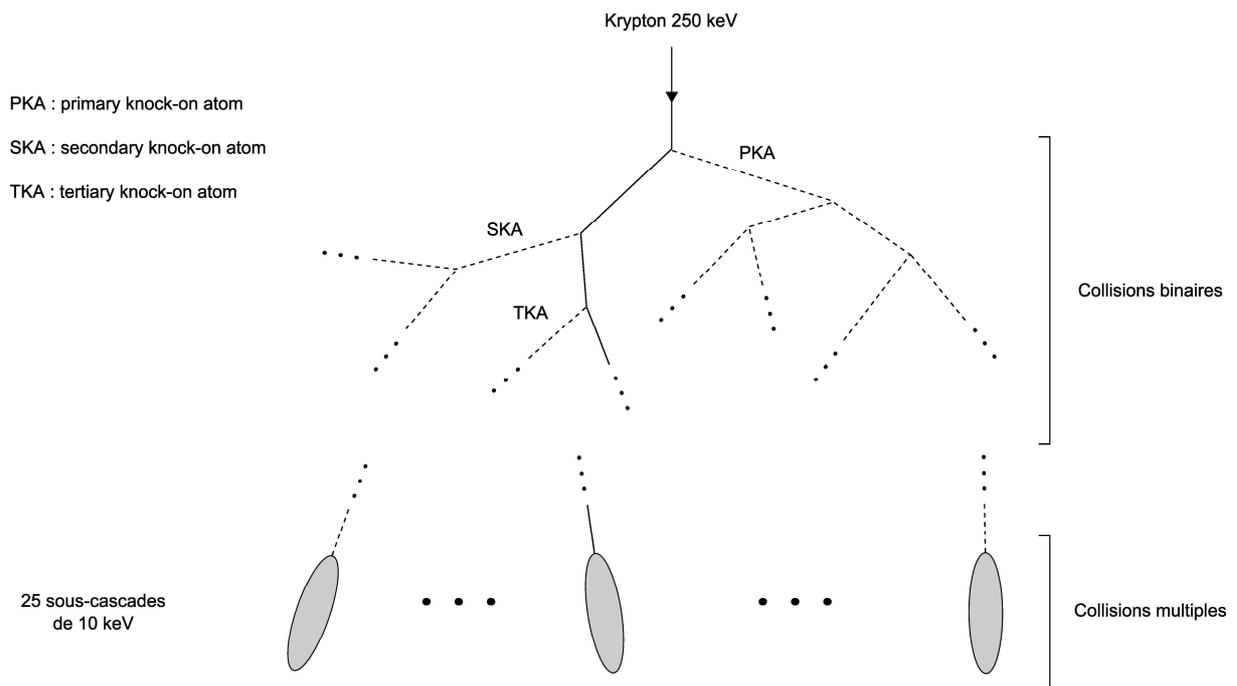


Figure 31 : Cascade de déplacement produite par projectile d'énergie  $E_0$  (illustration dans le cas d'un krypton de 250 keV dans l' $UO_2$ ). En trait plein est schématisé le parcours de l'ion implanté, et en tirets ceux des atomes de recul.

Les méthodes adaptées à la description de ces deux régimes sont respectivement l'approximation des collisions binaires<sup>38</sup> et la dynamique moléculaire. Cette dernière montre que les interactions multiples apparaissent dans l' $UO_2$  pour un projectile d'énergie de l'ordre de la dizaine de keV [Van Brutzel, 2006]. Dans la suite nous utiliserons le terme habituel de sous-cascades pour désigner les zones où ont lieu ces interactions multiples, bien qu'à proprement parler il ne s'agisse que d'un cas particulier de sous-cascade de déplacements : c'est la plus grande sous-cascade pour laquelle on n'observe plus de collisions binaires.

La majorité des déplacements atomiques se produisent dans les sous-cascades. En effet, le nombre de collisions binaires qui précèdent ces événements est négligeable devant l'ensemble des déplacements se produisant dans les sous-cascades. L'évaluation de l'endommagement dépend alors de la valeur  $f_{sup}$  du taux de superposition des sous-cascades (c'est-à-dire le rapport du volume total des sous-cascades au volume de l'échantillon). Ce taux de superposition s'évalue aisément si on suppose que les sous-cascades se répartissent de manière homogène. Dans le cas d'une implantation de parcours projeté  $L$ , ( $2L$  est la profondeur d'implantation selon nos hypothèses) on écrit alors :

<sup>38</sup> SRIM et MARLOWE sont deux codes basés sur l'approximation des collisions binaires (BCA) couramment utilisés.

Éq. 31

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{\text{sup}} = \frac{n_{\text{sc}} V_{\text{sc}} F}{2L} \\ n_{\text{sc}} = \frac{E_0}{E_{\text{sc}}} \end{array} \right. ,$$

avec  $n_{\text{sc}}$  le nombre de sous-cascades créées par ion incident,  $V_{\text{sc}}$  le volume d'une sous-cascade et  $F$  la fluence d'implantation. Selon la valeur de  $f_{\text{sup}}$  par rapport à 1, deux cas se présentent pour l'évaluation du dommage :

- Si la fluence est suffisamment faible pour que les sous-cascades ne se superposent pas ( $f_{\text{sup}} \ll 1$ ), l'endommagement total est simplement la somme des endommagements provoqués par chacune des cascades. Cette information peut être obtenue à partir de calculs de dynamique moléculaire.
- Dans le cas contraire ( $f_{\text{sup}} > 1$ ), cette évaluation est plus difficile et dépend vraisemblablement du taux de superposition des cascades. Ce problème ne sera pas abordé ici, car nous verrons que les implantations à très faibles fluences qui nous intéressent nous placent d'emblée dans le premier cas.

Ainsi, dans la situation où les sous-cascades ne se superposent pas et si on note  $f$  le flux d'implantation, le terme source pour un défaut (n,p) donné s'écrit donc comme le produit du nombre  $n_{\text{sc}} f / 2L$  de sous-cascades par unité de volume et de temps, et du nombre de défauts créés par sous cascade pour chacun des types d'amas (n,p). En pratique, nous supposons qu'il n'y a que cinq types de défauts générés :

- Les lacunes et interstitiels libres ((-1,0) et (1,0)), en proportions  $\alpha_i$  et  $\alpha_v$  vis-à-vis du nombre total de paires de Frenkel générées.
- Les agrégats de ces derniers (supposés générés à une seule taille  $n_i$  et  $n_v$ ), soit (- $n_v$ ,0) et ( $n_i$ ,0).
- Le soluté en position interstitielle (0,1).

Bien entendu le taux de production des solutés est  $f / 2L$  et le taux de production total de paires de Frenkel est  $G_{pF} = n_{\text{sc}} n_{pF} f / 2L$ , où  $n_{pF}$  est le nombre de paires produites par sous-cascade. Reste maintenant à évaluer la distribution des défauts générés dans l' $\text{UO}_2$ , c'est-à-dire les termes  $\alpha_{i,v}$  et  $n_{i,v}$ . Nous le faisons sur la base de simulations de DM réalisées au laboratoire [Martin, 2010a].

Nous avons vu que dans l' $\text{UO}_2$ , dès lors qu'un PKA uranium a une énergie  $E_0$  suffisamment élevée (typiquement 100 keV), l'énergie des sous-cascades est de l'ordre de 10 keV. La simulation par DM de telles cascades permet d'évaluer la taille et le nombre des agrégats, notamment lacunaires (Figure 32-a). Puisque la structure réelle de l' $\text{UO}_2$  est prise en compte dans ce type de simulation, le décompte cumule à la fois les lacunes d'uranium et d'oxygène. Pour que ces résultats puissent être exploités dans notre modèle, il faut donc les convertir en nombres de Schottky, ce qui nécessite quelques approximations. Nous supposons tout d'abord que les défauts U et O sont créés en proportion stœchiométrique (deux défauts O pour un défaut U), ce qui est pratiquement le cas dans les calculs de DM [Martin, 2010b]. Cette première simplification nous conduit à considérer que les 47 lacunes (au total) de la Figure 32-a correspondent dans notre modèle à 15 Schottky qu'il faut ensuite répartir entre isolés et agrégés. Pour ce faire, et dans le but de simplifier l'analyse ultérieure, nous avons ensuite considéré que les Schottky peuvent être créés soit sous forme isolée, soit en agrégat de trois (car le plus gros amas de la Figure 32-a contient 9 lacunes). Dans la figure a, on considère ainsi que tous les défauts de moins de 3 lacunes (O ou U), soit 28 au total, contribuent aux 9 Schottky

(V) de la figure b. Les 20 autres lacunes (figure a) ont été regroupées en 2 tri-Schottky ( $V_3$ ) dans la figure b. Cette démarcation est symbolisée par la ligne en pointillés de la Figure 32-a : à gauche et à droite de cette ligne se trouvent respectivement les lacunes comptabilisées dans les mono- et tri-Schottky. Dans la distribution de la Figure 32-b ainsi obtenue, 9/15 des Schottky sont sous forme isolée, c'est-à-dire environ 50%, proportion retenue dans le modèle. Enfin, nous avons supposé la même distribution pour les SIA. Le terme source que nous obtenons au terme de ces considérations est donné dans le Tableau 4. Ce dernier se lit comme suit :

- la moitié ( $\alpha_v$ ) des lacunes ( $V = V_{UO_2}$ ) créées sont isolées, les autres sous forme de tri-lacunes ( $V_3$ ) ;
- la moitié ( $\alpha_i$ ) des auto-interstitiels ( $I = I_{UO_2}$ ) créés sont isolés, les autres sous forme de tri-interstitiels ( $I_3$ ) ;
- le krypton est implanté en position interstitielle ;
- un krypton produit  $n_{sc} n_{pF}$  paires de Frenkel.

On constate sur la Figure 32-b, qu'une sous-cascade produit ainsi 15 paires de Frenkel Schottky-anti-Schottky. Cependant, l'analyse de Martin réalisée sur un grand nombre de simulations relie de façon empirique la quantité de paires de Frenkel (Schottky-anti-Schottky) créées dans une cascade et l'énergie  $E$  (en keV) de celle-ci :

$$n_{pF} = 2E .$$

Dans notre situation nous avons donc :

Éq. 32  $n_{pF} = 20 .$

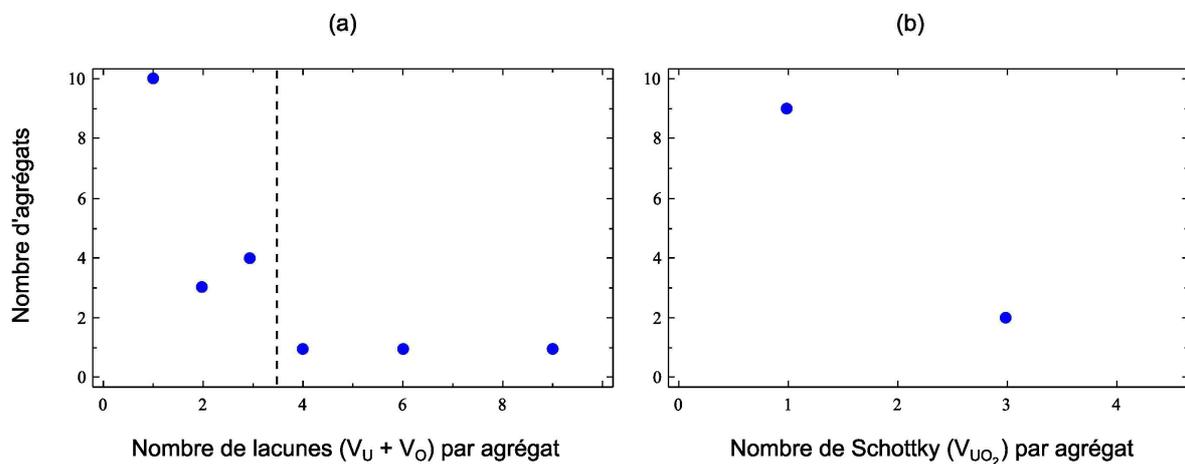


Figure 32 : (a) Distribution de lacune obtenue en DM [Martin, 2010b]. (b) Distribution obtenue en considérant que les lacunes à gauche des pointillés appartiennent à des Schottky (V) et les autres à des tri-Schottky ( $V_3$ ).

Défauts		Proportions	$G_{\text{défauts}}$
Notation Crescendo	Notation chimique		
(-1,0) ( $n_v, 0$ ) = (-3,0)	V V <sub>3</sub>	$\alpha_v = 0,5$ $1-\alpha_v = 0,5$	$\alpha_v G_{pF}$ ( $1-\alpha_v$ ) $G_{pF} / 3$
(1,0) ( $n_i, 0$ ) = (3,0)	I I <sub>3</sub>	$\alpha_i = 0,5$ $1-\alpha_i = 0,5$	$\alpha_i G_{pF}$ ( $1-\alpha_i$ ) $G_{pF} / 3$
(0,1)	Kr	$\frac{1}{n_{pF} n_{sc}} = \frac{E_{sc}}{n_{pF} E_0}$	$\frac{G_{pF}}{n_{pF} n_{sc}}$

Tableau 4 : Nature et proportion des défauts créés lors de l'implantation.

### 3.6 ÉTUDE DE CAS SIMPLES

Pour faciliter la compréhension des calculs du chapitre suivant, nous en présentons ici quelques-uns sur des situations simplifiées de complexité croissante. Notre démarche est la suivante : un système, ouvert ou fermé selon qu'il autorise ou non des échanges avec l'extérieur (présence ou non d'une surface libre), sera recuit toujours à la même température (1250 °C) mais avec une distribution initiale de défauts de plus en plus complexe. Le Tableau 5 résume les conditions de ces simulations. Les paramètres énergétiques de ces dernières (énergie de formation et de migration de la lacune et de l'interstitiel) sont indiquées dans le Tableau 6. Notons que les choix des énergies de migration apparaîtront ici arbitraires mais qu'ils seront justifiés au chapitre suivant, et que le coefficient pré-exponentiel des coefficients de diffusion est donné par Éq. 27. Les autres paramètres intervenant dans ces simulations sont regroupés dans le Tableau 7.

Nous commencerons tout d'abord par l'étude de l'équilibre, avant d'analyser la cinétique de ces systèmes simplifiés.

Simulation	Partie	Système	Distribution initiale (cm <sup>-3</sup> )	T (°C)
1	3.6.2.1	fermé	$C_v = 1,4 \cdot 10^{19}$	1250
2	3.6.2.2	ouvert	$C_v = 1,4 \cdot 10^{19}$	1250
3	3.6.3.1	fermé	$C_v = 1,4 \cdot 10^{19}$ $C_i = 1,4 \cdot 10^{19}$	1250
4	3.6.3.2	ouvert	$C_v = 1,4 \cdot 10^{19}$ $C_i = 1,4 \cdot 10^{19}$	1250
5	3.6.3.3	ouvert	Figure 39 (V <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> , V, I <sub>2</sub> , I <sub>3</sub> , I <sub>4</sub> ...)	1250

Tableau 5 : Simulations des cas simples.

Défaut		E <sub>f</sub> (eV)	E <sub>m</sub> (eV)
Crescendo	Chimique		
(-1,0)	V	2,5	3
(1,0)	I	10	0,7

Tableau 6 : Paramètres énergétiques utilisés pour les cas simples (E<sub>f</sub> : énergie de formation, E<sub>m</sub> : énergie de migration).

Paramètre	Notation	Valeur	Référence
Paramètre de réseau	a <sub>0</sub>	0,547 nm	[Olander, 1976]
Volume atomique	Ω	4,1.10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup>	Ω = a <sub>0</sub> <sup>3</sup> / 4
Facteur de biais pour les interstitiels	Z <sub>i</sub>	1,1	hypothèse
Facteur de biais pour les lacunes	Z <sub>v</sub>	1	hypothèse
Densité des dislocations	ρ	0	hypothèse
Vecteur de Burgers	b	0,116 nm	3.3.3.2.1
Module de cisaillement	μ	87 GPa	[Phani, 2008]
Tension de surface	γ	0,70 J.m <sup>-2</sup>	[Hall, 1987]
Préfacteur du coefficient de diffusion	D <sub>0</sub>	0,03 cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	Éq. 27

Tableau 7 : Autres paramètres utilisés pour les cas simples.

### 3.6.1 Etat d'équilibre des amas lacunaires

#### 3.6.1.1 Système fermé

Un des systèmes envisageables les plus simples est un milieu ne comprenant initialement que des monolacunes éloignées de tout puits de défauts (dislocations, joints de grain, surfaces libres). Un tel système idéal pourrait être approché en irradiant par exemple un métal avec des électrons de forte énergie, dont les interstitiels, très mobiles, s'annihileraient sur les surfaces libres mais où les surfaces seraient suffisamment éloignées pour que les lacunes ne les atteignent pas pendant la durée de l'expérience. Ce système est analogue à celui d'un récipient fermé rempli de vapeur d'eau, les gouttelettes d'eau jouant alors le rôle des lacunes. On cherche ici à déterminer la distribution d'équilibre des cavités résultant de cet état initial.

La distribution d'équilibre est obtenue par la résolution du système d'équations comprenant 1/ la loi d'action de masse pour chacune des  $|n| - 1$  réactions<sup>39,40</sup> :

$$\text{Éq. 33} \quad \frac{\bar{C}_{-1} \bar{C}_{n+1}}{\bar{C}_n} = K_n = \frac{1}{\Omega} \exp\left(-\frac{F_b}{kT}\right),$$

et 2/ la loi de conservation des lacunes dans le système fermé :

<sup>39</sup> Puisque le système étudié ne comporte pas de soluté (p = 0), un seul indice a été utilisé pour l'écriture des concentrations (C<sub>n</sub> ≡ C<sub>(n,0)</sub>).

<sup>40</sup> Rappelons que dans notre convention n est négatif pour les lacunes et amas lacunaires.

$$\text{Éq. 34} \quad \bar{C}_{-1} + 2\bar{C}_{-2} + \dots - n\bar{C}_n = C_0.$$

Rappelons que la constante thermodynamique  $K$  est reliée aux constantes cinétiques par l'équation suivante :

$$K_{-1} = 1$$

$$K_n = K_{n+1} \frac{A_{(n) \rightarrow (n+1)+(-1)}}{B_{(n+1)+(-1) \rightarrow (n)}},$$

de sorte que l'Éq. 33 correspond également au régime permanent des équations maitresses dans la situation où seules les monolacunes sont mobiles, et peut se réécrire sous la forme :

$$\text{Éq. 35} \quad \bar{C}_n = \frac{\bar{C}_{-1}^{-n}}{K_n K_{n+1} \dots K_2},$$

soit<sup>41</sup> :

$$\text{Éq. 36} \quad \bar{C}_n = \Omega^{-n-1} \bar{C}_{-1}^{-n} \exp\left(-\frac{F_n + nF_{-1}}{kT}\right),$$

ou encore :

$$\text{Éq. 37} \quad \bar{C}_n(\bar{C}_{-1}) = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\bar{C}_{-1}}{\bar{C}_{-1}^{Eq}}\right)^{|n|} \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right),$$

en notant :

$$\bar{C}_{-1}^{Eq} = \frac{1}{\Omega} \exp\left(-\frac{E_{-1}^f}{kT}\right)$$

la concentration à l'équilibre des lacunes. Le Tableau 8 donne cette concentration pour trois températures en considérant que l'énergie de formation des lacunes est 2,5 eV.

Température (°C)	Concentration d'équilibre (cm <sup>-3</sup> )
1150	3,4.10 <sup>13</sup>
1250	1,3.10 <sup>14</sup>
1350	4,2.10 <sup>14</sup>

Tableau 8 : Concentration d'équilibre des lacunes pour trois températures ( $E_f^V = 2,5 \text{ eV}$ ).

Comme indiqué dans [Viaud, 2009], le système trouve un point d'équilibre si la série entière :

<sup>41</sup> On rappelle que  $F_{-1} = E_{-1}^f = E_V^f$ .

$$S(C) = \sum_{n=1}^{\infty} |n| \bar{C}_n(C) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} |n| \left( \frac{C}{\bar{C}_{-1}^{Eq}} \right)^{|n|} \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right)$$

converge. Son rayon de convergence est  $\bar{C}_{-1}^{Eq}$  et converge également à celui-ci ( $C = \bar{C}_{-1}^{Eq}$ ), la concentration de chaque amas étant alors donnée par :

$$\text{Éq. 38} \quad \bar{C}_n = \frac{1}{\Omega} \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right).$$

Le système atteint alors sa concentration maximale d'équilibre :

$$\bar{C}_T^{Max} = S(\bar{C}_{-1}^{Eq}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} |n| \exp\left(-\frac{F_n}{kT}\right).$$

Dans le cas considéré cette concentration maximale est numériquement très proche de  $\bar{C}_{-1}^{Eq}$  puisque les concentrations des amas complexes sont très faibles. On peut ainsi caractériser l'équilibre du système selon qu'il est initialement sous ou sursaturé :

- Lorsque  $C_0 \leq \bar{C}_T^{Max} \approx \bar{C}_{-1}^{Eq}$  (Figure 33), le système est initialement sous-saturé et il atteint la distribution d'équilibre décrite par l'Éq. 37 et représentée Figure 33 par la courbe rouge. La courbe verte représente la distribution à saturation ( $C_0 = \bar{C}_T^{Max}$ ).

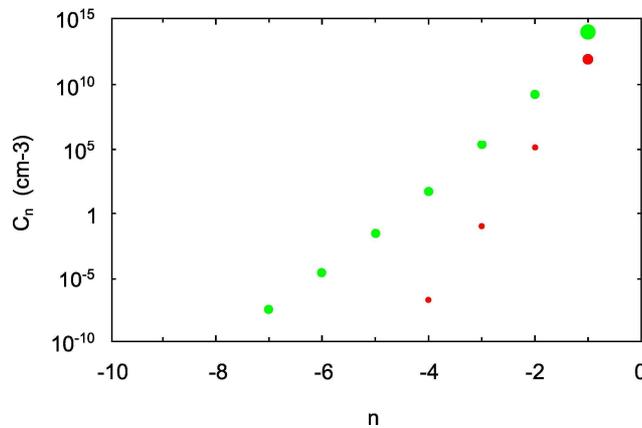


Figure 33 : Distribution d'équilibre des amas lacunaires (1250 °C). Rouge : concentration à l'équilibre. Vert : concentration à saturation ( $\bar{C}_{-1} = \bar{C}_{-1}^{Eq}$ ). Le milieu est infini et dépourvu de puits/sources de défauts. Le système est sous-saturé en lacunes.

- Dans le cas contraire,  $C_0 > \bar{C}_T^{Max}$  (Figure 34), il n'y a pas de solution et le système est sursaturé. Il y a démixtion des lacunes en sursaturation, une deuxième "phase" séparée de lacunes apparaît, comportant  $C_0 - \bar{C}_T^{Max}$  lacunes par unité de volume (gros point rouge positionné arbitrairement en  $n = -70$ ). Dans le cas analogue de la vapeur d'eau, une phase d'eau liquide séparée du gaz apparaît dans le récipient. Sur la Figure 34, la courbe bleue correspond au régime permanent tangent ( $\bar{C}_n(C_0)$ , Éq. 37) qu'on obtiendrait si la concentration en lacunes était  $C_0$ . Toutes les valeurs de  $C_{-1}$  comprises entre  $C_0$  et  $\bar{C}_{-1}^{Eq}$

donnent lieu à une courbe de même allure que la bleue (dont l'intégrale diverge). Aucune d'elle ne peut donc correspondre à l'état d'équilibre, qui est obtenu pour  $\bar{C}_{-1} = \bar{C}_{-1}^{Eq}$  (en rouge), le reliquat  $C_0 - \bar{C}_T^{Max}$  se trouvant en phase séparée ( $n = -70$ ). Notons que l'état final rouge est ici confondu avec la courbe à saturation (verte).

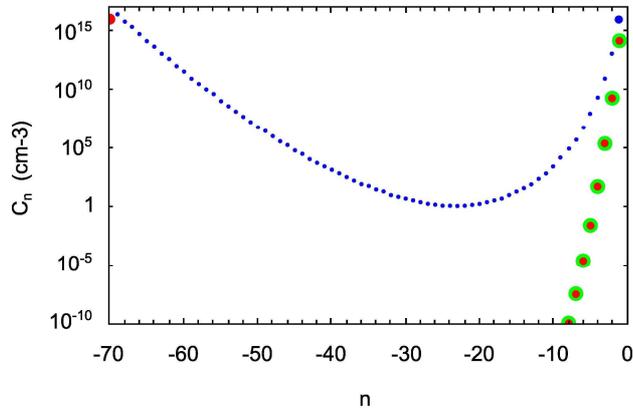


Figure 34 : Instantané de la distribution des tailles de cavités au cours d'un recuit à 1250°C (graphiques semi-log). Bleu : concentration de régime permanent tangent ( $\bar{C}_{-1} = C_0$ ). Vert : concentration à saturation ( $\bar{C}_{-1} = \bar{C}_{-1}^{Eq}$ ). Rouge : concentration à l'équilibre. Le milieu est infini et dépourvu de puits/sources de défauts. Le système est sursaturé en lacunes.

### 3.6.1.2 Système ouvert

Dans la situation où le milieu comporte une surface libre, la concentration des lacunes libres est alors imposée par celle-ci et vaut  $\bar{C}_{-1} = \bar{C}_{-1}^{Eq}$ . La distribution des amas donnée par Éq. 37 est donc identique à celle du 2<sup>e</sup> cas du paragraphe précédent (sursaturé), et conforme aux courbes verte et rouge de la Figure 34 (sans le reliquat) pour une température de 1250 °C.

## 3.6.2 Cinétique des amas lacunaires

Après avoir caractérisé l'état d'équilibre d'un système simple, nous allons en étudier l'évolution et étendre cette étude à des systèmes plus complexes, se rapprochant progressivement de la situation expérimentale traitée au chapitre suivant.

### 3.6.2.1 Système fermé

Notre première étude cinétique concerne un système fermé ne comprenant initialement que des lacunes isolées (simulation 1 du Tableau 5). La Figure 35-a représente cette distribution dans l'espace des tailles à quatre instants (0, 10, 10<sup>3</sup> et 10<sup>7</sup> s) du recuit à 1250°C. La distribution d'équilibre à saturation donnée par Éq. 38 est représentée en rouge. La Figure 35-b donne l'évolution de la concentration des cinq plus petits défauts lacunaires au cours du temps. La concentration d'équilibre des lacunes y est représentée en tirets.

En début de recuit, les lacunes réagissent uniquement entre elles puisque ce sont les seuls défauts initialement présents. Des bilacunes sont ainsi formées, suivies par des cavités de taille

croissante. Le système étant fermé et initialement sursaturé, nous sommes dans les conditions pour observer ce que nous qualifions de démixtion dans la partie précédente : les amas tendent vers leur concentration d'équilibre à saturation, le surplus de lacune étant rejeté à l'infini et joue le rôle du reliquat de la Figure 34. Ce système n'atteindra pas d'équilibre quelle que soit la durée du recuit, en revanche, si on limite l'observation à une taille de cavité maximale donnée  $n_{\max}$ , au bout d'un temps fini la distribution des amas de taille inférieure à  $n_{\max}$  se fixera sur la distribution d'équilibre (en rouge dans la figure a)). Ainsi à  $10^7$  s seules les tailles  $n = -1$  et  $-2$  sont à l'équilibre.

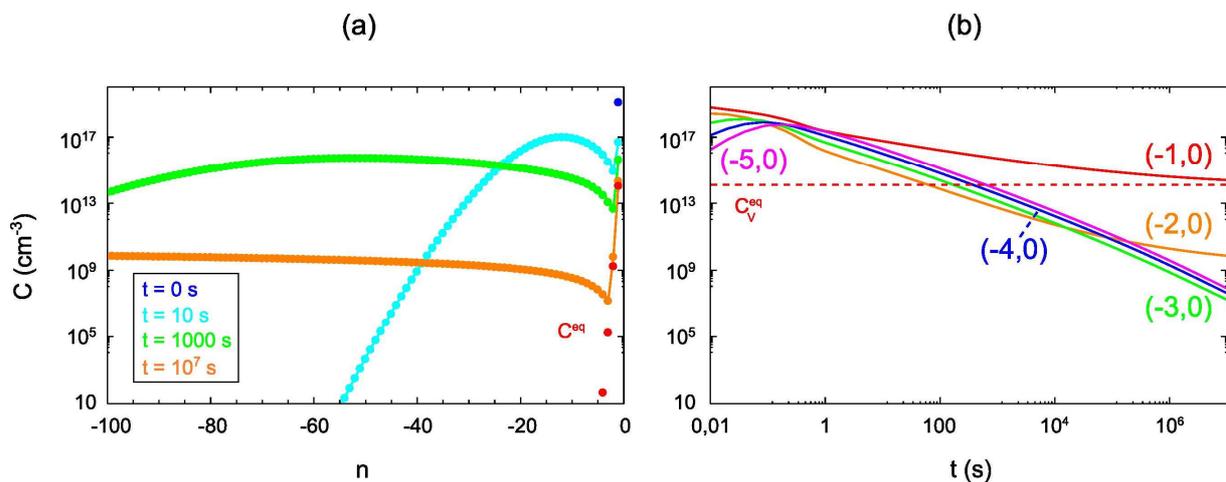


Figure 35 : (a) Évolution de la distribution de défauts dans l'espace des tailles pour un milieu infini (graphique semi-log) (b) Évolution de la concentration des cinq plus petits défauts lacunaires au cours du temps (graphique log-log).

### 3.6.2.2 Système ouvert

Considérons le même système que précédemment, mais avec une surface libre (simulation 2 du Tableau 5). L'évolution de la distribution dans l'espace des tailles et celle de la concentration de quelques amas au cours du temps sont données sur la Figure 36.

Comme dans le système fermé, les lacunes réagissent tout d'abord entre elles puis forment des amas de plus grande taille. La concentration de chaque classe d'amas composé ( $V_2$  et au-dessus) passe par un maximum, décroît, pour finalement se stabiliser à la valeur d'équilibre imposée par la surface. L'état initial étant sursaturé, la surface est ici un puits net pour les lacunes. Notons que les lacunes atteignent la surface au bout d'un temps de l'ordre de  $L^2 / D_v$ , temps caractéristique<sup>42</sup> de diffusion des lacunes sur l'épaisseur  $L$ , mais que leur taux de réaction avec celle-ci ne domine celui des autres réactions que bien plus tard au cours du recuit (vers  $10^4$  s).

<sup>42</sup> Ce temps est de l'ordre de la dizaine de secondes à  $1250^\circ\text{C}$ .

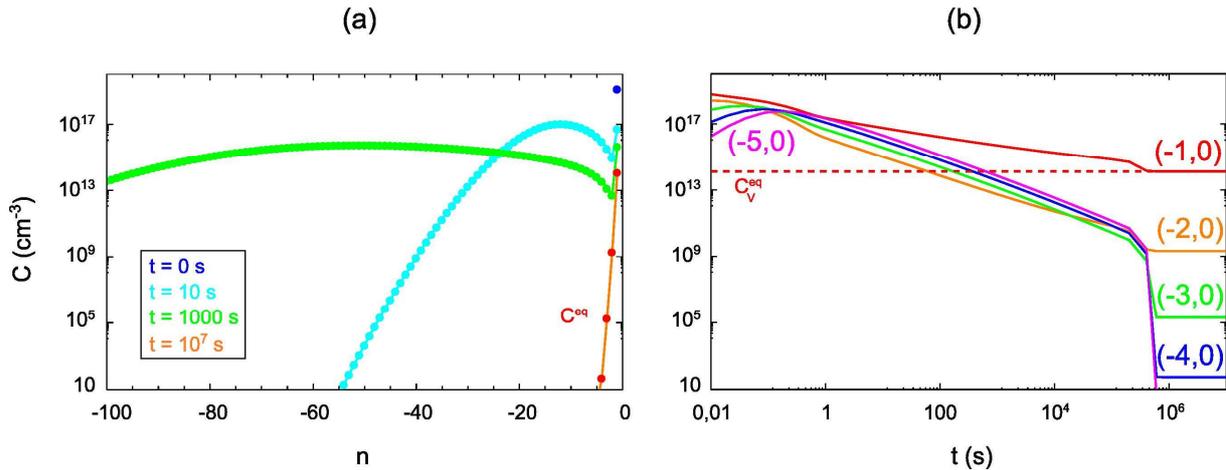


Figure 36 : (a) Évolution de la distribution de défauts dans l'espace des tailles pour un milieu semi-infini (graphique semi-log) (b) Évolution de la concentration des cinq plus petits défauts lacunaires au cours du temps (graphique log-log).

### 3.6.3 Cinétique des amas lacunaires et interstitiels

Nous allons maintenant ajouter des interstitiels aux systèmes qui viennent d'être traités, et voir leur influence sur l'évolution de la distribution.

#### 3.6.3.1 Système fermé

Initialement le système comporte uniquement des paires de Frenkel (simulation 3 du Tableau 5). L'évolution des défauts suit schématiquement plusieurs étapes (Figure 37), qui seront revisités en détails au §3.6.3.3 :

- Agrégation et annihilation des interstitiels :  $2I \rightarrow I_2$ ,  $V+I \rightarrow 0$  (pratiquement les  $\frac{3}{4}$  s'annihilent).
- Agrégation et annihilation des lacunes :  $2V \rightarrow V_2$ , etc. ...
- Annihilation des mobiles sur les défauts du type opposé :  $V+I \rightarrow 0$ ,  $V_2+I \rightarrow V$ , etc...
- Dissociation des amas et poursuite des réactions d'annihilation.

Les trois premières étapes consomment les mobiles, indispensables à l'évolution du système, de sorte que si les réactions de capture étaient irréversibles, le système serait bloqué avec une distribution d'amas composés. Or, en température, les cavités émettent des lacunes et (dans une moindre mesure) les bi-interstitiels se dissocient (Figure 26). L'annihilation des I et V libres déplace les équilibres dans le sens de la dissociation, ce qui alimente le système en mobiles et maintient son évolution jusqu'à complète disparition des défauts. En rigueur de termes l'état final est donné par la concentration d'équilibre de formation de la paire de Frenkel dont l'énergie de formation est  $E_{FP}^f = E_V^f + E_I^f = 12,5 \text{ eV}$ , soit une concentration négligeable en I et V de l'ordre  $2.10^{-18} \text{ cm}^{-3}$  à  $1250 \text{ °C}$ .

L'évolution des distributions de tailles de cavités diffère qualitativement de celle des boucles (Figure 37 a)). Les interstitiels, très mobiles, se combinent immédiatement et gardent donc une concentration toujours basse (Figure 37 b)), ce qui crée rapidement des petites boucles, mais leur interdit d'atteindre une grande taille. Aux temps longs en revanche, la dissociation des cavités (Figure 37 b)) fait disparaître celles-ci tandis que les boucles doivent attendre d'être progressivement consommées par les lacunes émises par les boucles, d'où leur disparition plus lente.

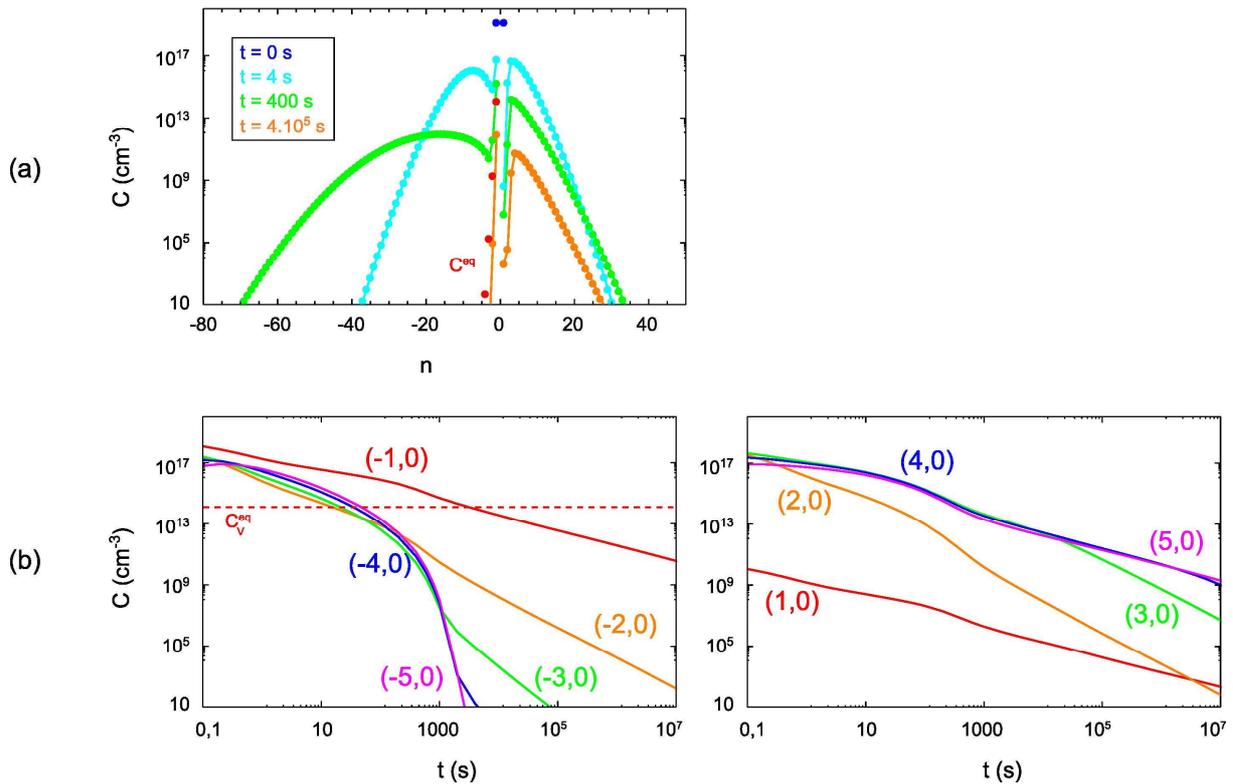


Figure 37 : (a) Évolution de la distribution de défauts dans l'espace des tailles pour un milieu infini (graphique semi-log) (b) Évolution de la concentration des cinq plus petits défauts lacunaires et interstitiels au cours du temps (graphique log-log).

### 3.6.3.2 Système ouvert

Si on ajoute une surface libre au système précédent (simulation 4), le système se comporte initialement comme dans le système fermé, l'agrégation des défauts conduisant à l'étalement de la distribution (Figure 38). Ensuite, l'influence de la surface se faisant sentir, des lacunes provenant de celle-ci conduisent le système vers le même équilibre que dans le cas avec lacunes seules (simulation 2, Figure 36). L'énergie de formation des interstitiels étant trop élevée pour qu'il en soit créé à la surface, on n'en retrouve pas dans le système en fin de simulation.

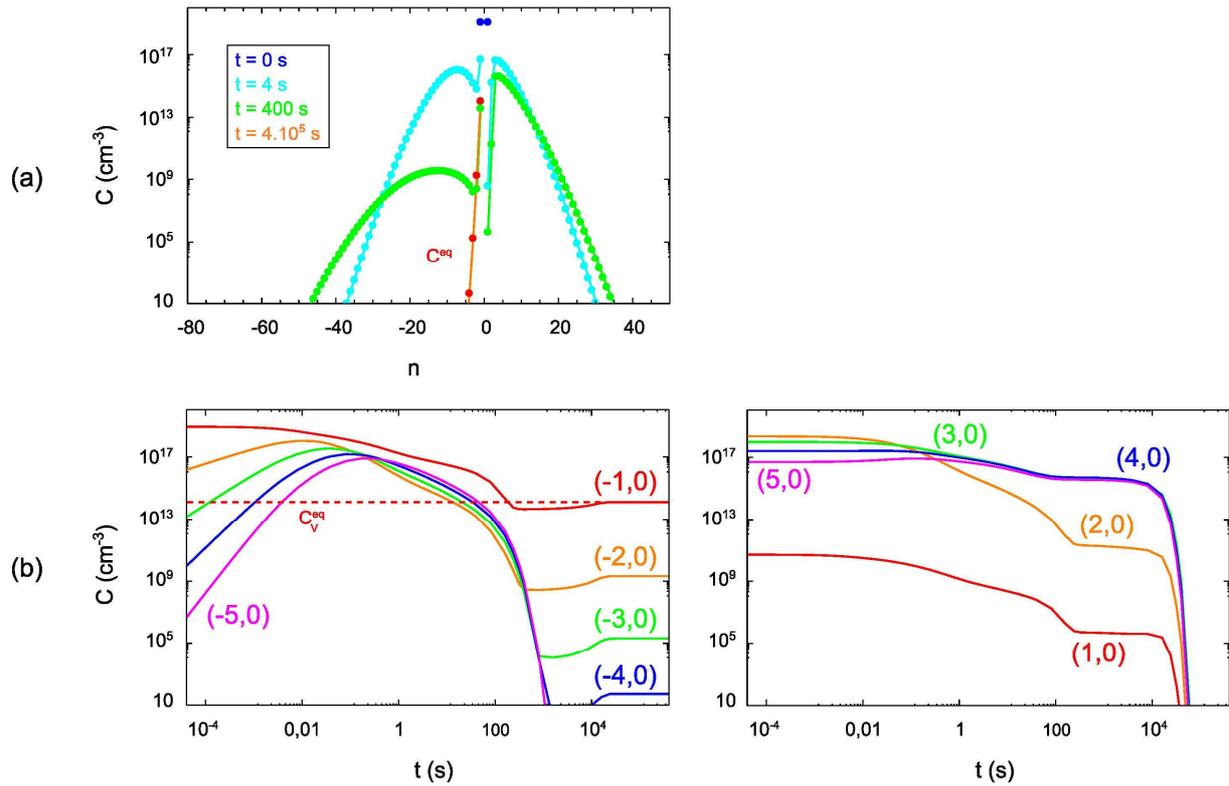


Figure 38 : (a) Évolution de la distribution de défauts dans l'espace des tailles pour un milieu semi-infini (graphique semi-log) (b) Évolution de la concentration des cinq plus petits défauts lacunaires et interstitiels au cours du temps (graphique log-log).

### 3.6.3.3 Système ouvert (distribution bimodale)

Pour cette dernière simulation simplifiée (simulation 5), nous partons cette fois-ci de la distribution d'auto-défauts<sup>43</sup> représentée sur la Figure 39. Les lacunes sont isolées ou sous formes de bi- et tri-lacunes, alors que les interstitiels ont une distribution plus élargie et sont tous agrégés. Les concentrations totales de lacunes et d'interstitiels<sup>44</sup> sont respectivement  $1,446$  et  $1,442 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . On effectue un recuit à  $1250 \text{ °C}$  pendant  $42\,000 \text{ s}$ .

<sup>43</sup> Cette distribution d'auto-défauts est la même que celle des expériences analysées dans le chapitre suivant.

<sup>44</sup> La concentration totale en auto-défauts comptabilise l'ensemble des lacunes ou SIA qu'ils soient agrégés ou non.

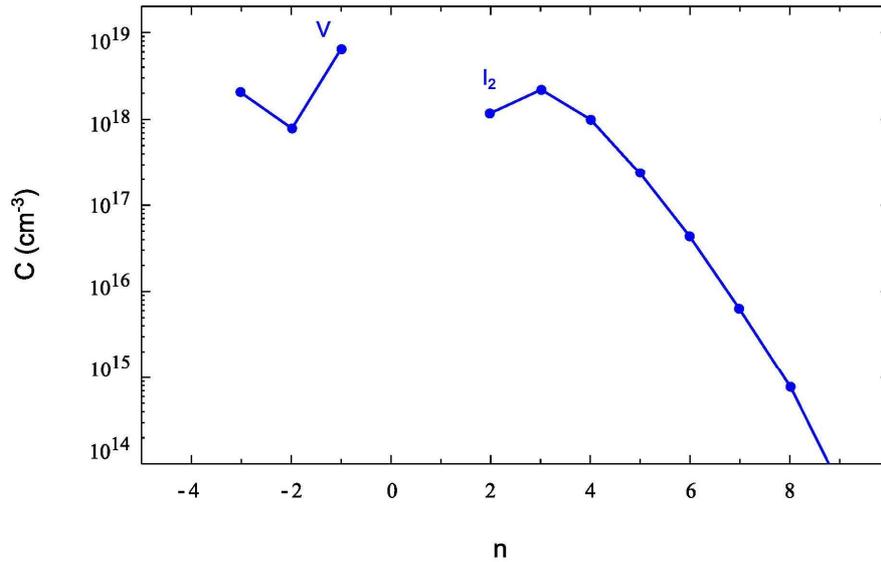


Figure 39 : Distribution initiale (graphique semi-log).

### 3.6.3.3.1 *Évolution des concentrations*

L'évolution au cours du recuit de la concentration de quelques classes de défauts est représentée sur la Figure 40. Nous avons tracé les concentrations totales en auto-défauts des amas appartenant aux classes suivantes :

- les défauts isolés : V, I
- les paires : V<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>
- les agrégats de taille supérieure : V<sub>n>3</sub>, I<sub>n>3</sub>.

Les réactions majoritaires auxquelles participent les lacunes et interstitiels isolés sont également précisées, respectivement en (a) et (b). Ce type d'information est obtenu par post-traitement des taux de réactions calculés par CRESCENDO : à chaque pas de temps, les taux de toutes les réactions sont ordonnés et les plus importants sont sélectionnés). Cette étape s'avère essentielle pour l'analyse de l'évolution des concentrations et donc l'interprétation des simulations.

Nous allons maintenant commenter la Figure 40, en nous intéressant d'abord aux lacunes, puis aux interstitiels.

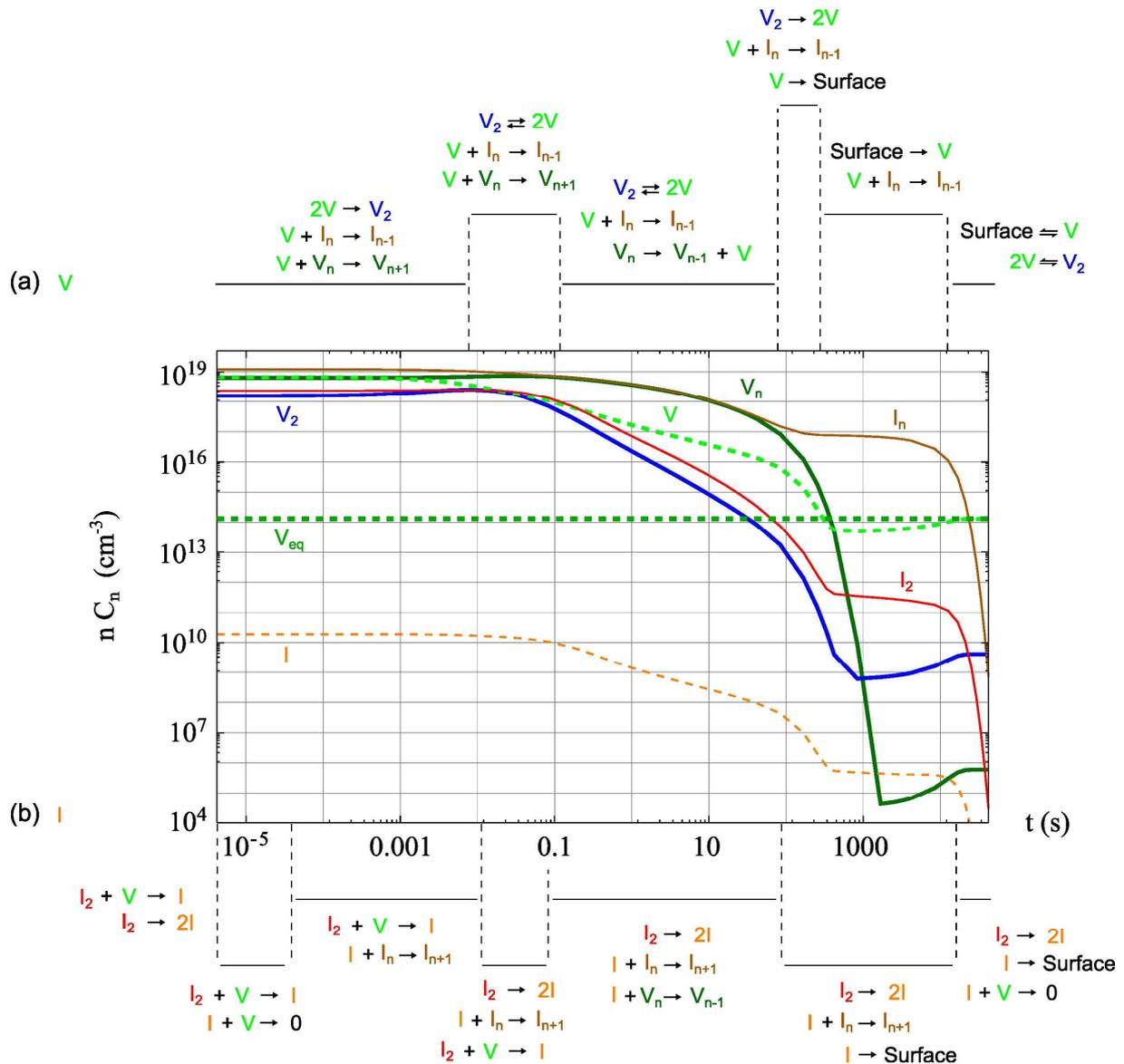


Figure 40 : Evolution de la concentration des défauts au cours du recuit (graphique log-log) et réactions majoritaires des espèces mobiles ( $V$  en (a) et  $I$  en (b)).

### Les lacunes (Figure 40-a)

- Initialement, la concentration en lacunes diminue principalement en raison de leurs réactions entre elles et, dans une moindre mesure, avec les boucles de dislocation.
- A partir de 0,01 s, la concentration en lacunes a suffisamment diminué pour que la réaction de dissociation  $V_2 \rightarrow 2V$  devienne importante (décroissance de  $V_2$ ). L'énergie de liaison est effectivement faible à cette température ( $\approx 1 \text{ eV}^{45}$ ).
- La concentration en lacunes continuant de décroître, les réactions de dissociation  $V_n \rightarrow V_{n-1} + V$  deviennent à leurs tours importantes vers 0,1 s (décroissance de  $V_n$ ). Les lacunes libres absorbées sont ainsi remplacées par de nouvelles lacunes émises par les

<sup>45</sup> Se reporter à la Figure 26 pour les énergies de liaisons.

cavités. Le piège principal des lacunes étant la population de boucles (diminution de  $I_2$  et  $I_n$ ), tout se passe donc comme si ces dernières étaient titrées par les cavités.

- L'effet de la surface commence à se faire sentir à partir de 80 s, ordre de grandeur du temps caractéristique de diffusion des lacunes vers la surface :

$$\frac{1}{k_s^2 D_V} \approx 14 \text{ s} .$$

La surface devient le deuxième piège des lacunes (après les boucles).

- Vers 400 s, les boucles sont toujours le puits principal des lacunes. La concentration de ces dernières continue à diminuer et devient inférieure à sa valeur d'équilibre thermodynamique. La surface libre devient ensuite source nette de lacunes et en fournit au système tant qu'il reste des boucles pour les consommer. La durée  $t \sim 10^4$  s de ce régime est donnée par la relation :

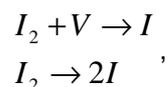
$$\frac{D_{-1,0} t}{L^2} C_{-1,0}^{eq} = \sum_{i>0} i C_{i,0} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} ,$$

qui indique que le flux de lacunes depuis la surface, intégré sur le temps  $t$ , est égal à la concentration totale d'interstitiels présents au début du régime (lue sur la figure).

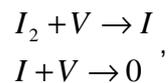
- Après cet épisode ( $t > 10^4$  s), la concentration en interstitiels est devenue suffisamment faible pour que le système s'établisse dans un régime d'équilibre pour les défauts lacunaires : les lacunes isolées et agrégées sont à leur concentration d'équilibre (cf. Figure 33).

### Les interstitiels (Figure 40-b)

- Initialement les SIA sont agrégés en boucles. Les SIA libres commencent à apparaître du fait des deux réactions suivantes :



Cette étape d'accumulation de SIA libres est si brève qu'elle n'est en fait pas visible sur la Figure 40, malgré un premier résultat de calcul à  $4,2 \cdot 10^6$  s. Les SIA atteignent ainsi immédiatement un régime permanent qui s'étend jusqu'à 0,01 s de recuit. Ce régime résulte essentiellement des deux réactions :



qui peut se décrire par l'équation cinétique suivante relative aux SIA :

$$\dot{C}_I = B_{2,0,-1,0} C_{I_2} C_V - B_{-1,0,1,0} C_I C_V.$$

Cette équation en  $C_I$  est du premier ordre si on considère que les concentrations des  $I_2$  et des  $V$  varient peu durant la période considérée. La concentration asymptotique des SIA et le temps caractéristique du système (pour atteindre ce régime permanent) s'expriment respectivement :

$$C_I^\infty = \frac{B_{2,0,-1,0}}{B_{-1,0,-1,0}} C_{I_2} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3},$$

$$\tau = \frac{1}{B_{-1,0,1,0} C_V} \approx 10^{-10} \text{ s}.$$

Nous pouvons pousser l'interprétation un peu plus loin en considérant que la concentration de  $I_2$  est donnée par :

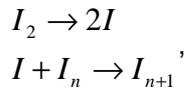
$$C_{I_2} = \frac{B_{3,0,-1,0}}{B_{2,0,-1,0}} C_{I_3}^0,$$

où  $C_{I_3}^0$  est la concentration de  $I_3$  après implantation, ce qui permet d'écrire :

Éq. 39

$$C_I^\infty = \frac{B_{3,0,-1,0}}{B_{-1,0,1,0}} C_{I_3}^0 \approx \frac{D_V}{D_I} C_{I_3}^0 \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}.$$

- A partir de 0,01 s, les lacunes sont assez rares pour ne plus réagir significativement avec les SIA. Ces derniers sont alors majoritairement produits par dissociation des bi-interstitiels, et absorbés par les boucles :



la première réaction restant majoritaire de création des SIA jusqu'à la fin du recuit.

- Vers 0,1 seconde, la décroissance de concentration en SIA s'accélère. Ce changement de régime fait suite à la diminution du nombre de bi-interstitiels, car la source des interstitiels, constituée par les boucles, s'épuise. Par exemple, la réaction qui les produit directement:



est de moins en moins intense, faute de  $I_3$ . Les SIA sont toujours majoritairement piégés par la population de boucles, mais leur capture par les cavités ( $V_2$  et  $V_n$ ) devient relativement importante.

- A partir de 80 secondes, la capture par la surface devient du même ordre de grandeur que les autres réactions principales. Les interstitiels ont cependant atteint celle-ci bien avant puisque le temps caractéristique de cette réaction est :

$$\frac{1}{k_s^2 D_I} \approx 3.10^{-7} \text{ s.}$$

Vers 400 secondes, la concentration des SIA et des boucles se stabilise car leur production et leur consommation sont équivalentes (comme lors de la période  $[10^{-5}, 10^{-2} \text{ s}]$ ).

- Leur concentration chute de nouveau autour de 17 000 secondes, lorsque les lacunes thermiques en provenance de la surface ont titré la majorité des boucles. A ce moment-là il n'y a plus de source d'interstitiels, et leur population disparaît par annihilation avec les lacunes et à la surface.

### **Synthèse des mécanismes**

En reprenant les grandes lignes de l'évolution des auto-défauts au cours du recuit, nous pouvons mettre en évidence trois étapes et trois échelles de temps :

- La première étape se déroule lors de la première seconde de recuit. Les lacunes disparaissent par réaction entre elles, alors que les SIA sont formés par dissociation des  $I_2$  et absorbés par les populations de boucles et de cavités.
- La deuxième étape s'étend sur quelques minutes. Les boucles piègent les lacunes, qui, en se raréfiant, provoquent l'émission par les cavités de nouvelles lacunes (puisque le milieu est sous-saturé localement en lacunes). Les concentrations en cavités diminuent rapidement du fait de ces émissions. Les lacunes ainsi générées détruisent progressivement les boucles.
- La dernière étape dure quelques heures, c'est-à-dire la majorité du recuit. La surface libre émet des lacunes thermiques qui viennent titrer les interstitiels restants (libres et agrégés) jusqu'à ce qu'ils disparaissent. Lorsqu'il n'y en a plus, les lacunes et les cavités sont à l'équilibre.

#### **3.6.3.3.2 Conclusion**

Ainsi, on peut se représenter schématiquement ce qui se passe lors de ces recuits comme le titrage des interstitiels (en boucles) par les lacunes (libres puis émises par les amas). L'avancement des diverses réactions peut être représenté par la quantité de lacunes ayant réagi avec les interstitiels ou la quantité totale d'interstitiels restants. C'est ce que nous pouvons vérifier sur la Figure 41 qui regroupe, pour trois températures de recuit (1150, 1250 et 1350°C), les chroniques de concentrations de quelques classes de défauts en fonction d'une abscisse  $x$  représentant <sup>a)</sup> la concentration totale de lacunes ayant réagi avec des interstitiels, ou <sup>b)</sup> la concentration totale d'interstitiels restant dans le système. Dans cette représentation l'origine des temps est donc à droite de la figure. On vérifie que les différents régimes de fonctionnement du système se produisent à peu près aux mêmes valeurs de l'abscisse  $x$ . Bien sûr dans le détail, les valeurs de concentration atteintes lors de chaque régime sont différentes d'une température à l'autre ; par exemple, pour les temps longs, la concentration d'équilibre des lacunes dépend de la température.

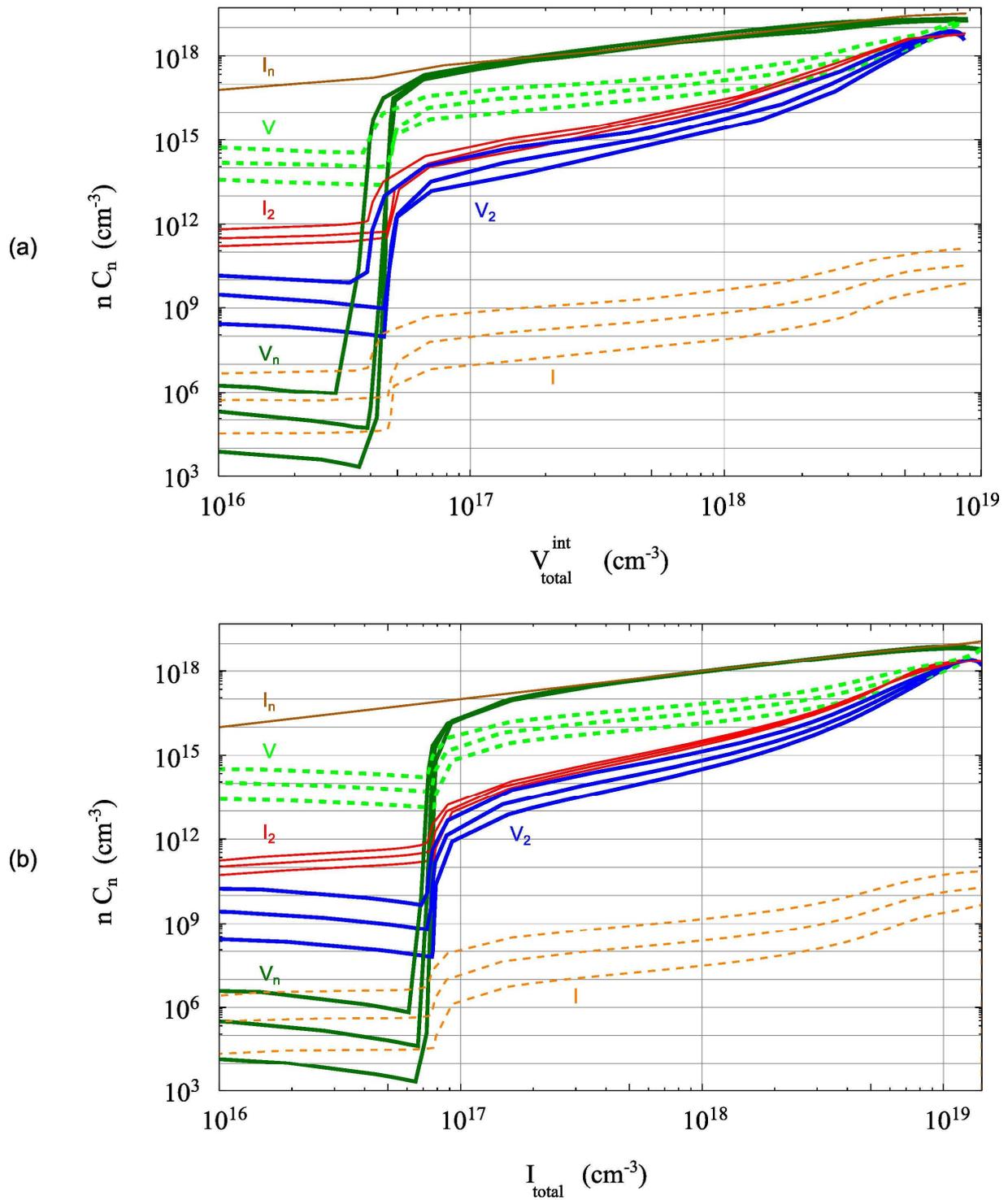


Figure 41 : Evolution, pour trois températures de recuit (1150, 1250 et 1350°C), de la concentration des défauts en fonction a) de la concentration de lacunes ayant réagi avec des interstitiels, b) de la concentration totale en SIA.

### 3.6.3.3 Distribution dans l'espace des tailles

L'évolution de la distribution dans l'espace des tailles lors du recuit à 1250°C est représentée à quatre instants ( $t = 0, 0,042, 42$  et  $42\,000$  s) sur la Figure 42. Les concentrations indiquées sont les concentrations totales en auto-défauts.

Au cours de ce recuit, on constate que la distribution de cavités s'élargit davantage que celle des boucles, comme on peut le vérifier à l'instant  $t = 42$  s. Ceci s'explique par le plus grand nombre de lacunes isolées  $(-1,0)$  que de SIA isolés  $(1,0)$ , deux seuls défauts mobiles dans cette simulation, et donc seuls capables de faire évoluer la distribution. Tous les SIA sont agrégés en début de recuit ( $t = 0$ ), mais la Figure 42 indique que la concentration des SIA atteint  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup> à  $t = 0,042$  s. Comme nous l'avons vu lors de l'analyse des réactions, ceux-ci se forment majoritairement par dissociation du bi-interstitiel et par la réaction de ce dernier avec une lacune. La distribution d'amas tend vers son équilibre mais n'a pas le temps de l'atteindre complètement pendant la durée du recuit, car il reste des boucles d'interstitiels.

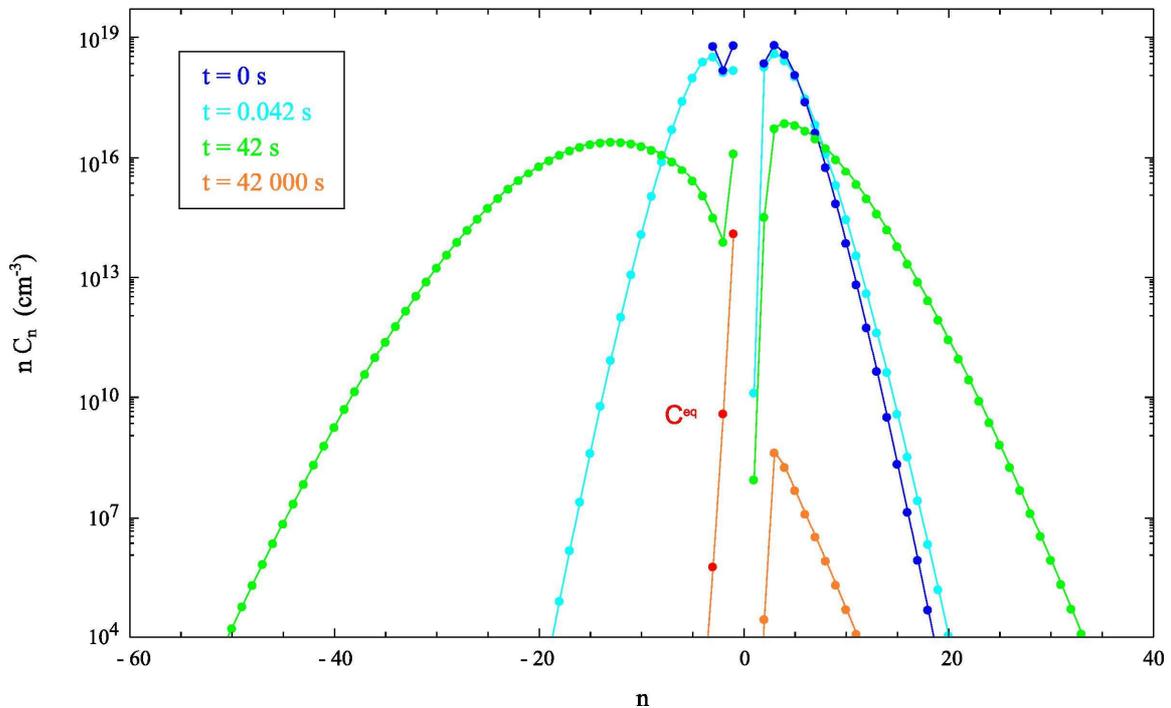


Figure 42 : Evolution dans l'espace des tailles de la distribution de défauts au cours d'un recuit de 42 000 s à 1250°C (graphique semi-log).

## 3.7 CONCLUSION

L'essentiel de ce chapitre a été consacré à la présentation de la physique du modèle de DA spécifique à notre étude. Nous rappelons ci-dessous quelques-uns des points importants qui ont été abordés.

- Objets modélisés (§3.2) : pour travailler dans un espace des tailles à deux dimensions la représentation des auto-défauts dans l'UO<sub>2</sub> a été simplifiée. Nous avons ainsi lié les teneurs des amas en U et O en supposant que la stœchiométrie était respectée ; ceci revient à

considérer le dioxyde d'uranium comme un réseau de molécules d' $\text{UO}_2$ . Avec ces hypothèses, la lacune et l'auto-interstitiel désignent respectivement un Schottky et un anti-Schottky. Un seul type de soluté a de plus été considéré, celui-ci se trouvant soit en position interstitielle, soit dans les défauts lacunaires.

- Modèle thermodynamique (§3.3) : les énergies de liaison ont été calculées via un modèle thermodynamique ajusté sur des résultats de structure électronique aux petites tailles. Ce modèle reste rudimentaire, notamment pour les boucles, et gagnera à être complété lors de développements ultérieurs.
- Coefficients cinétiques (§3.4.1) : seuls quatre défauts ont été considérés comme mobiles. La lacune, l'auto-interstitiel, ainsi que le soluté en interstitiel et dans une bilacune. Les fréquences d'attaque des coefficients de diffusion seront supposées identiques, de l'ordre de la fréquence de Debye ( $10^{13}$  Hz). Les énergies de migration seront déterminées dans le chapitre suivant.
- Forces de puits (§3.4.2) : nous avons développé un modèle de force de piégeage d'une surface en recuit. Moyennant quelques hypothèses, nous sommes parvenus à l'expression  $1/L^2$ , où L est le parcours projeté de l'ion implanté, considéré identique pour toutes les espèces mobiles.
- Terme source des amas (§3.5) : ce terme sera nécessaire lors du calcul de la distribution initiale de nos simulations. Nous l'avons déterminé à partir d'hypothèses raisonnables basées sur des simulations de DM réalisées au laboratoire.

Dans ce chapitre nous avons également donné des exemples d'application du modèle sur des cas simples. Ceux-ci ont permis de vérifier que les simulations les plus simples étaient cohérentes avec la théorie, et de mettre en évidence l'importance des SIA dans l'évolution du système.

Ce modèle va être appliqué aux situations de recuit qui nous intéressent dans le chapitre suivant.

## **3.8 REFERENCES**

---

- Andersson, D. A., Nerikar, P. V., & Stanek, C. R. (2011). U and Xe transport in  $\text{UO}_{2+x}$ : DFT calculations. *Physical Review B*, 84.
- Balescu, R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*.
- Bernard, L. C., Jacoud, J. L., & Vesco, P. (2002). An efficient model for the analysis of fission gas release. *Journal of Nuclear Materials*, 302(2–3), 125-134.
- Brailsford. (1976). Point defect sink strengths and void-swelling.
- Brearley, I. R., & MacInnes, D. A. (1980). An Improved Equation of State for Inert Gases at High Pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 95.
- Van Brutzel, L., Rarivomanantsoa, M., & Ghaleb, D. (2006). Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in  $\text{UO}_2$  matrix by molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1–3), 28-35.

- Bullough, R., Hayns, M. R., & Wood, M. H. (1980). Sink strengths for thin film surfaces and grain boundaries. *Journal of Nuclear Materials*, 90.
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science and Engineering*.
- Casanova, E. (1998). *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié en transitoire de puissance*.
- Castell, M. R. (2003). Wulff shape of microscopic voids in UO<sub>2</sub> crystals. *Physical Review B*, 68(23), 235411.
- Cayet, N., Baron, D., & Beguin, S. (1998). CYRANO3: EDF's fuel rod behaviour code: presentation and overview of its qualification on HRP and various other experiments. *Proceedings of the Seminar on Thermal Performance of High Burn-up LWR Fuel*. OECD Publishing.
- Christien, F., & Barbu, A. (2004). Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3), 90-96.
- Clouet, E., Barbu, A., Lae, L., & Martin, G. (2005). Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in Al alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Materialia*, 53.
- Cornell, R. M., & Turnbull, J. A. (1971). The nucleation of bubbles and resolution effects in UO<sub>2</sub> irradiated at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 41.
- Cunningham, M. E., Freshley, M. D., & Lanning, D. D. (1993). Fission gas release during power bumping at high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 200(1), 24-40.
- Dalla Torre, J., Fu, C.-C., Willaime, F., Barbu, A., & Bocquet, J.-L. (2006). Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron: Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3), 42-49.
- Dorado, B. (2010). *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations*.
- Dorado, B., Freyss, M., & Martin, G. (2009). GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 69(2), 203-209.
- Evans, J. H., van Veen, A., & Westerduin, K. T. (1992). A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 195(3), 250-259.
- Fraczkiewicz, M. (2010). *Dopage au Cr de UO<sub>2</sub> : modifications physiques induites*.

- Fu, C., & Willaime, F. (2007). Interaction between helium and self-defects in alpha-iron from first principles. *Journal of Nuclear Materials*, 367, 244-250.
- Garcia, P. (1997). Modelling the steady state and transient mechanical behaviour of fuel rods. *Transactions of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*. Présenté à SM.iRT 14, Lyon, France.
- Garcia, P., Martin, G., Sabathier, C., Carlot, G., Michel, A., Martin, P., Dorado, B., et al. (2012). Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277(0), 98-108.
- Garcia, P., Struzik, C., & Agard, M. (1998). The effect of fission gas swelling on cladding strains during power ramp tests. Présenté à IAEA Technical committee meeting.
- Govers, K. (2010). On the solution and migration of single Xe atoms in UO<sub>2</sub> – An interatomic potentials study. *Journal of Nuclear Materials*, 405.
- Grimes, R. W., Catlow, C. R. A., & Stoneham, A. M. (1989). Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10), 1856–1860.
- Hall, R. O. A., Mortimer, M. J., & Mortimer, D. A. (1987). Surface energy measurements on UO<sub>2</sub>: a critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 148, 237-256.
- Hansen, J. P., & McDonald, I. R. (2006). *Theory of Simple Liquids* (3<sup>e</sup> éd.).
- Huang, M., Schwen, D., & Averback, R. S. (2010). Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution. *Journal of Nuclear Materials*, 399(2-3), 175-180.
- Jonnet, J., Uffelen, P. V., & Wiss, T. (2008). Growth mechanisms of interstitial loops in alpha-doped UO<sub>2</sub> samples. *Journal of Nuclear Materials*.
- Jourdan, T., & Crocombette, J.-P. (2012). Rate theory cluster dynamics simulations including spatial correlations within displacement cascades. *Physical Review B*, 86(5), 054113.
- Jourdan, T., Fu, C. C., Joly, L., Bocquet, J. L., Caturla, M. J., & Willaime, F. (2011). Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped  $\alpha$ -iron. *Physica Scripta*, T145, 014049.

- Kashibe, S., Une, K., & Nogita, K. (1993). Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6-83 GWd/t. *Journal of Nuclear Materials*, 206.
- Kornelsen, E. V. (1972). The interaction of injected helium with lattice defects in a tungsten crystal. *Radiation Effects*, 13(3-4), 227-236.
- Liu, X.-Y., Uberuaga, B. P., Andersson, D. A., Stanek, C. R., & Sickafus, K. E. (2011). Mechanism for transient migration of xenon in UO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98, 151902.
- Lucas, G., & Schäublin, R. (2009). Stability of helium bubbles in alpha-iron: A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 386–388(0), 360-362.
- Maillard, S. (2012). *Thermodynamique d'un gaz d'amas*.
- Marian, J., & Bulatov, V. (2011). Stochastic Cluster Dynamics Method for Simulations of Multispecies Irradiation Damage Accumulation.
- Martin, G., Garcia, P., Maillard, S., Van Brutzel, L., & Dorado, B. (2010a). *Etude par dynamique moléculaire classique des défauts d'irradiation dans UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 09-006). CEA.
- Martin, G., Garcia, P., & Sabathier, C. (2010b). Irradiation-induced heterogeneous nucleation in UO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*.
- Martin, P., Garcia, P., Carlot, G., Sabathier, C., Valot, C., Nassif, V., Proux, O., et al. (2008). XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), 2887-2891.
- Matzke, H. J. (1986). Diffusion processes in nuclear fuels. *Journal of the Less Common Metals*, 121, 537-564.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids Fundamentals*.
- Michel, A. (2011). *Etude du comportement des gaz de fission dans UO<sub>2</sub> : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles*.
- Michel, A., Sabathier, C., Carlot, G., Kaïtasov, O., Bouffard, S., Garcia, P., & Valot, C. (2011). An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press.

- Murphy, S. T., Chartier, A., Van Brutzel, L., & Crocombette, J.-P. (2012). Free energy of Xe incorporation at point defects and in nanovoids and bubbles in UO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(14), 144102.
- Nelson, R. S. (1969). The stability of gas bubbles in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 31(2), 153-161.
- Nogita, K., & Une, K. (1998). High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO<sub>2</sub> fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141.
- Noirot, J., Aubrun, I., Desgranges, Hanifi, & Lamontagne. (2009). High burnup changes in UO<sub>2</sub> fuels irradiated up to 83 GWd/t in M5® claddings. *Nuclear engineering and technology*, 41, 155.
- Noirot, J., Noirot, L., Desgranges, L., Lamontagne, Blay, Pasquet, & Muller. (2004). Fission gas inventory in PWR High burnup fuel: experimental characterisation and modelling. *Proceedings of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance Orlando, Florida, September 19-22, 2004*. Orlando.
- Noirot, L. (2006a). MARGARET: an advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43.
- Noirot, L. (2006b). *Validation du modèle MARGARET dans le domaine des crayons UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 06-029). CEA.
- Noirot, L. (2011). MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Nuclear Engineering and Design, In Press, Corrected Proof*.
- Olander, D. R. (1976). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*.
- Ortiz, C. J., Caturla, M. J., Fu, C.-C., & Willaime, F. (2007). He diffusion in irradiated alpha-Fe. An ab-initio-based rate theory model. *Physical Review B*.
- Perini, A., Jacucci, G., & Martin, G. (1984). Cluster free energy in the simple-cubic Ising model. *Physical Review B*, 29(5), 2689-2697.
- Phani, K. K., & Sanyal, D. (2008). The relations between the shear modulus, the bulk modulus and Young's modulus for porous isotropic ceramic materials. *Materials Science and Engineering A*, 490.

- Reiss, H. (1950). The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 840-848.
- Rest, J. (2010). An analytical study of gas-bubble nucleation mechanisms in uranium-alloy nuclear fuel at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*.
- Ronchi, C. (1981). Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities.
- Schwen, D., Huang, M., Bellon, P., & Averback, R. S. (2009). Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 392.
- Soullard, J. (1977). *Contribution à l'étude des défauts de structure dans UO<sub>2</sub>*.
- Thomas, L. E. (1991). Condensed-phase xenon and krypton in UO<sub>2</sub> spent fuel. In S. E. Donnelly & J. H. Evans (Éd.), *Fundamental aspects of inert gases in solids* (Plenum Publishing Corporation., p. 431-441). New York, London.
- Tolman, R. C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 333-337.
- Une, K., Tanabe, I., & Oguma, M. (1987). Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO<sub>2</sub> fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 150(1), 93-99.
- Veshchunov, M. S., & Shestak, V. E. (2009). Model for evolution of crystal defects in UO<sub>2</sub> under irradiation up to high burn-ups. *Journal of Nuclear Materials*, 384.
- Viaud, C. (2009). *Étude du Comportement Thermique de l'He Implanté dans le Liner Mo du Réacteur GFR*.
- Viaud, C., Maillard, S., & Carlot, G. (2009). Behaviour of He after implantation in Mo. *Journal of Nuclear Materials*, 385.
- Vidal, J. (1997). *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions TECHNIP.
- Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2), 121-127.
- Waite, T. R. (1958). General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 103.
- Was, G. S. (2007). *Fundamentals of Radiation Materials Science*.

Xu, D., & Wirth, B. D. (2010). Modeling spatially dependent kinetics of He desorption in BCC Fe following He ion implantation. *Journal of Nuclear Materials*, 403.

Ziegler, J. F., Biersack, J. P., & Littmark, U. (2008). *The Stopping and Range of Ions in Matter*.

# **Chapitre 4 : APPLICATION AU COMPORTEMENT DES GAZ EN RECUIT**

## 4.1 INTRODUCTION

---

Le modèle de Dynamique d'Amas développé au chapitre précédent va maintenant être appliqué au recuit d'échantillons implantés à faible fluence, conformément au choix que nous avons exposé dans le premier chapitre (§1.4).

Nous commencerons ce chapitre en présentant les résultats de ces expériences, puis nous justifierons les valeurs retenues pour les différents paramètres du modèle. Nous interpréterons ensuite les simulations des recuits en nous aidant de l'étude des cas simples réalisée au chapitre précédent (§3.6), pour finir par une discussion des résultats obtenus, notamment au moyen d'une étude de sensibilité.

## 4.2 EXPERIENCE RETENUE POUR LA VALIDATION DU MODELE

---

Les données proviennent de la thèse d'A. Michel [Michel, 2011] qui cherchait en l'occurrence à évaluer par TDS les coefficients de diffusion du krypton et du xénon implantés. Notre travail s'est concentré d'abord sur le krypton, la perspective naturelle étant de traiter ensuite le xénon, puis d'exploiter les observations MET.

### 4.2.1.1 *Protocole expérimental*

Pour étudier la diffusion thermique des gaz rares dans le dioxyde d'uranium, des caractérisations par TDS sur des échantillons implantés en krypton ou xénon ont été réalisées. Les échantillons implantés proviennent de pastilles frittées de dioxyde d'uranium appauvri [Fraczkiewicz, 2010] qui ont été découpées puis polies jusqu'à obtention de disques d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ . Pour éliminer les défauts introduits lors de cette préparation, les disques ont été recuits sous atmosphère réductrice à 1400°C pendant 4 h. Ils ont ensuite été implantés à température ambiante en ions krypton ( $\text{Kr}^+$ ) ou xénon ( $\text{Xe}^{2+}$ ), dans l'implanteur IMIO 400 de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). La fluence et l'énergie d'implantation des ions ont été choisies de façon à étudier leur diffusion thermique. Le gaz a donc été implanté en faible quantité, pour éviter qu'il ne précipite, et suffisamment proche de la surface, pour limiter autant que possible la création d'auto-défauts par cascades de déplacements et inhiber sa diffusion aux joints de grains. Les fluences ainsi utilisées sont de  $5 \cdot 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}$  pour le krypton et de  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2}$  pour le xénon ; elles correspondent respectivement à des implantations d'une demi-seconde et d'une seconde avec un flux de  $10^{12} \text{ at.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , flux minimum accessible au dispositif. L'énergie des ions krypton et xénon, respectivement de 250 et 390 keV, conduit dans les deux cas à un parcours projeté de 70 nm (Figure 43). De fait de cette distance très petite au regard des 8  $\mu\text{m}$  de diamètre des grains on considérera l'effet des joints de grains comme négligeable.

Des simulations TRIM indiquent que dans ces conditions d'implantation le krypton est introduit avec une concentration maximale de  $7 \cdot 10^{-7} \text{ at./at.UO}_2$ , et le xénon à  $1,4 \cdot 10^{-2} \% \text{ at./at.UO}_2$  (Figure 43). On notera également que la distribution du gaz et des défauts créés est plus homogène dans le cas du krypton que du xénon.

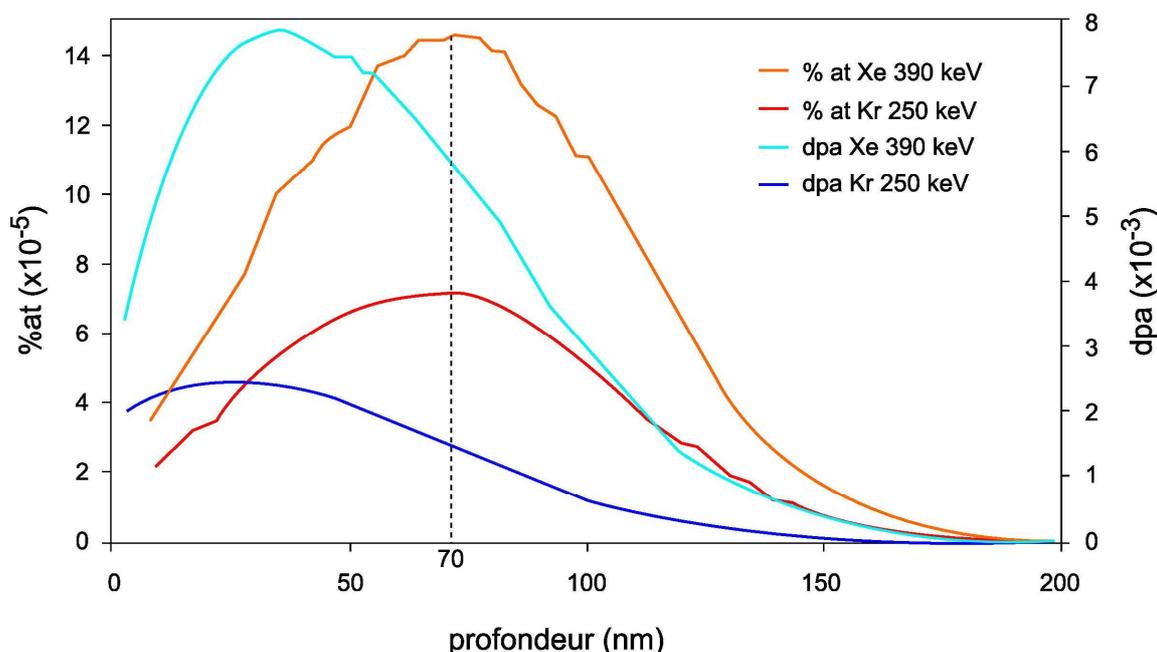


Figure 43 : Profils d'implantation et d'endommagement pour une implantation en xénon et krypton (simulations SRIM [Ziegler, 2008]).

Les cinétiques de relâchement des échantillons implantés ont été étudiées par TDS sur la plateforme PIAGARA (Plateforme Interdisciplinaire d'Analyse des Gaz Rares en Aquitaine) du CENBG (Centre d'Etudes Nucléaires Bordeaux Gradignan). Cette plateforme, dédiée à l'analyse des gaz rares, permet de mesurer le relâchement de gaz pour des températures allant jusqu'à 1350°C. Le protocole expérimental consiste à introduire l'échantillon dans une zone de stockage à l'entrée du four, y réaliser un vide secondaire, puis de le transférer dans la zone de chauffage. Pour éliminer la contamination de surface, une préchauffe de 15 min à 200°C est alors réalisée, après quoi les mesures de relâchement peuvent commencer.

La quantité de gaz relâchée est mesurée par spectrométrie de masse. Cette technique d'analyse permet d'évaluer l'abondance de chaque type d'atome dans un échantillon gazeux. Les espèces sont pour cela ionisées puis accélérées à une même énergie cinétique avant d'être déviées par un champ magnétique et détectées électriquement. La déviation étant proportionnelle à leur rapport masse sur charge<sup>46</sup>  $M/Z$ , les ions sont séparés selon ce critère. Le spectre de masse obtenu fournit l'intensité<sup>47</sup> cumulée, mesurée en fonction du rapport  $M/Z$  ; plus le courant est élevé, et plus l'abondance de l'ion correspondant est élevée. Il permet d'évaluer la fraction de gaz relâchée au cours du temps.

#### 4.2.1.2 Résultats

Les fractions relâchées de krypton pour des températures de recuit de 1150, 1250 et 1350°C sont représentées sur la Figure 44. On constate deux choses. D'une part, le relâchement augmente avec la température ; d'autre part, une phase de relâchement rapide, ou bouffée, précède une phase de relâchement plus lent. L'intensité de cette bouffée croît avec la température.

<sup>46</sup> Pour un atome ionisé une fois  $Z = 1$ .

<sup>47</sup> Plus généralement, l'axe des ordonnées dans un spectre de masse représente une grandeur liée au courant ionique détecté (intensité relative, abondance relative, ...).

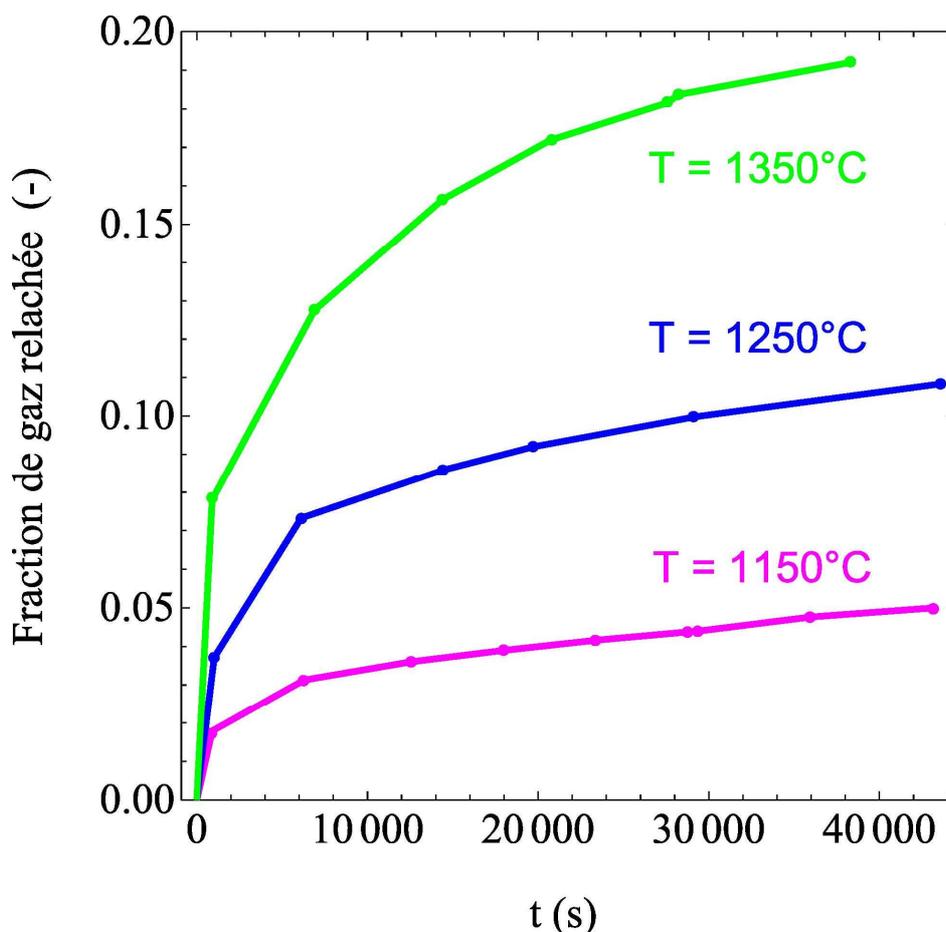


Figure 44 : Courbes de relâchement du krypton à trois températures de recuit.

### 4.3 DETERMINATION DES PARAMETRES DU MODELE

Il existe essentiellement deux classes de paramètres selon qu'ils sont déterminés a priori (avant la simulation) ou a posteriori (ajustés par comparaison de calculs et de mesures). Ils seront respectivement qualifiés de paramètres imposés et ajustés.

#### 4.3.1 Les paramètres imposés

##### 4.3.1.1 Les conditions initiales : simulation de l'implantation

Les conditions d'implantation en krypton des échantillons sont regroupées dans le Tableau 9. Ces implantations à température ambiante ont été réalisées à faibles flux et fluence. Avec une énergie du faisceau de 250 keV, un calcul TRIM [Ziegler, 2008] indique que le parcours projeté d'un krypton dans l' $\text{UO}_2$  est de 70 nm. Sur la base du modèle simple de dommage d'irradiation présenté au §3.5, nous avons considéré qu'un krypton de cette énergie produit 25 sous-cascades de 10 keV ( $n_{sc} = 25$ ).

Paramètre	Valeur
Energie du faisceau	250 keV
Fluence	$5.10^{11}$ Kr.cm <sup>-2</sup>
Durée	0,5 s
Température	300 K

Tableau 9 : Conditions d'implantation des échantillons implantés en krypton.

Les paramètres permettant de calculer le taux de superposition  $f_{sup}$  des cascades (Éq. 31) sont regroupés ci-dessous :

$$\begin{cases} n_{sc} = 25 \\ V_{sc} = 200 \text{ nm}^3 \\ F = 5.10^{11} \text{ cm}^{-2} \\ L = 70 \text{ nm} \end{cases}$$

Le volume  $V_{sc}$  d'une sous-cascade<sup>48</sup> de 10 keV dans l'UO<sub>2</sub> a été évalué par dynamique moléculaire [Martin, 2010a] ; à 300 K il est d'environ 200 nm<sup>3</sup>. F est la fluence et L le parcours projeté de l'ion. Avec le jeu de paramètres relatif à cette implantation on trouve un taux de superposition de 0,2, ce qui signifie que les sous-cascades ne se superposent pratiquement pas. L'endommagement peut donc être décrit comme la somme des endommagements élémentaires, et nous utiliserons donc le modèle de terme source présenté au §3.5.

Défauts		Proportions	$G_{défaut} (.cm^{-3}.s^{-1})$
Crescendo	Chimique		
(-1,0)	V	0,5	$1,8.10^{19}$
(-3,0)	V <sub>3</sub>	0,5	$6,0.10^{18}$
(1,0)	I	0,5	$1,8.10^{19}$
(3,0)	I <sub>3</sub>	0,5	$6,0.10^{18}$
(0,1)	Kr	$2.10^{-3}$	$7,1.10^{16}$

Tableau 10 : Terme source d'implantation.

Le Tableau 10 présente le terme source tel que nous l'avons défini au §3.5 (Tableau 4). La proportion de krypton par rapport au nombre de paires de Frenkel a été obtenue en considérant que chaque sous-cascade crée 20 paires de Frenkel (Éq. 32). La distribution de défauts obtenue avec ce terme source dans les conditions du Tableau 9, est représentée sur la Figure 45 dans le plan  $p = 0$  de la distribution  $C(n,p)$ . Nous avons utilisé une telle représentation car, mis à part le Kr = (0,1), tous les

<sup>48</sup> Ce volume est difficile à évaluer avec précision et la valeur que nous utilisons est en fait une borne supérieure au volume réel endommagé. Du point de vue du calcul du taux de superposition, nous nous plaçons donc dans le cas le moins favorable.

défauts sont dans ce plan<sup>49</sup>. En effet, durant la courte durée d'implantation (0,5 s) le krypton interstitiel n'est pas assez mobile à température ambiante pour réagir avec les défauts lacunaires<sup>50</sup>. En revanche, avec une énergie de migration de 0,7 eV<sup>51</sup>, les SIA sont suffisamment mobiles à cette température pour réagir entre eux et avec les défauts lacunaires, d'où une distribution élargie. Puisque les échantillons implantés ont été maintenus plusieurs semaines à température ambiante avant d'être recuits à haute température, nous avons ensuite simulé le recuit à 300 K de la distribution en fin d'implantation. La distribution se stabilise au bout de quelques heures (lorsque tous les SIA isolés ont réagi), et l'état final est représenté sur la Figure 45. Il servira par la suite d'état initial pour nos recuits, et on notera qu'il est identique à la distribution utilisée au §3.6.3.3 (Figure 39), le Kr mis à part bien entendu. La concentration totale des lacunes est supérieure à celle des SIA ( $1,44595$  et  $1,44161 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectivement), car des SIA ont atteint la surface.

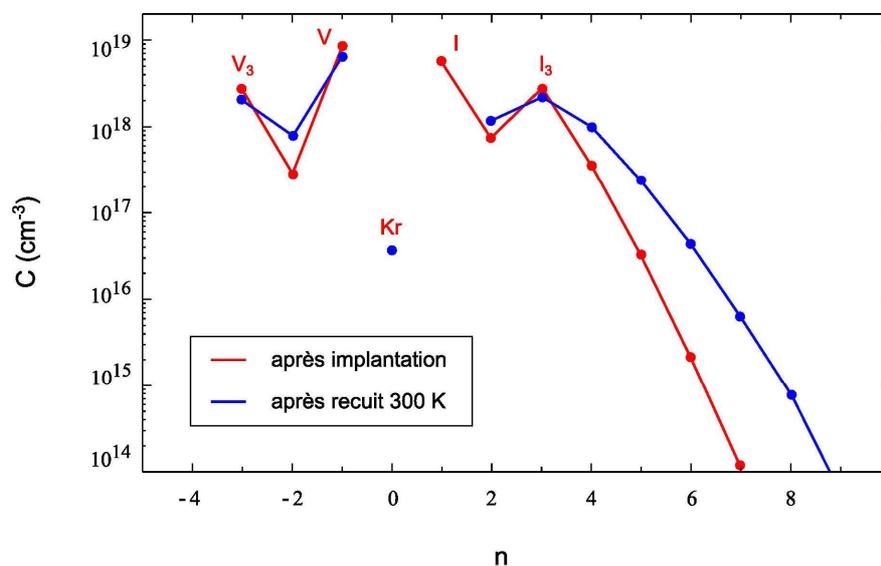


Figure 45 : Distribution des amas en fin d'implantation et après un recuit prolongé (un mois) à 300 K. Les amas du terme source ( $V_3$ ,  $V$ ,  $Kr$ ,  $I$  et  $I_3$ ) sont indiqués sur la figure. La concentration de  $Kr$  est identique dans les deux simulations.

Dans cette partie nous avons présenté le terme source utilisé, essentiel en implantation courte durée à basse température. Nous allons maintenant aborder les autres paramètres de simulation déterminants en situation de recuit, notamment les énergies de formation et de migration. Seuls certains de ces paramètres sont connus (avec une fiabilité qui sera discutée) et verront leur valeur imposée. Les autres seront ajustés par comparaison des relâchements calculés et mesurés.

<sup>49</sup> Bien qu'il n'appartienne pas au plan  $p = 0$ , le  $Kr$  a été représenté en  $n = 0$ . On dispose ainsi de l'intégralité de la distribution sur la Figure 45.

<sup>50</sup> Les longueurs de diffusion sont de l'ordre de  $\sqrt{Dt}$  ( $D$  étant le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante). Pour un temps  $t = 0,5$  s à 300 K, elles sont respectivement de  $4,1 \cdot 10^{-20}$ ,  $7,7 \cdot 10^{-27}$  et  $1,6 \cdot 10^{-7}$  cm pour un krypton interstitiel, une lacune et un SIA.

<sup>51</sup> La détermination des énergies de migration des quatre espèces considérées mobiles, sera exposée dans la partie consacrée aux paramètres ajustés (§4.3.2).

### 4.3.1.2 Les paramètres de simulation

Il s'agit de l'ensemble des paramètres hors énergies de migration. Comme indiqué au §3.3.3, notre modèle thermodynamique requiert la donnée d'au moins quatre énergies de formations (ici V, I, Kr et VKr), toutes regroupées dans le Tableau 11. Celles-ci ont été obtenues par des calculs de structure électronique, excepté pour l'énergie de formation de l'interstitiel (anti-Schottky) qui n'était pas disponible au moment de l'étude, et pour laquelle nous avons retenu une valeur arbitrairement élevée<sup>52</sup> (10 eV). Le code offre également la possibilité de spécifier les énergies de formation d'amas particuliers, ces valeurs étant alors utilisées en lieu et place de celles du modèle. Puisque nous ne disposons d'aucunes énergies de formation supplémentaires, cette possibilité n'a pas été exploitée.

Les autres paramètres que nous avons considérés imposés figurent dans le Tableau 12. Ceux-ci ont déjà été rencontrés lors de l'étude des cas simples au chapitre précédent, mais nous allons ici expliciter les hypothèses sur lesquelles reposent certains de ces choix :

- Les facteurs de biais ( $Z_v$ ,  $Z_i$ ) permettent de prendre en compte l'interaction préférentielle entre certains défauts, comme celle qui existe entre SIA (isolés et agrégés). Avec les valeurs que nous avons retenues pour les lacunes et interstitielles (respectivement 1 et 1,1), on suppose ainsi que, toutes choses égales par ailleurs, la probabilité de rencontre entre un SIA et une boucle (ou un SIA) est 10% plus importante qu'avec une bulle (ou une lacune). Ces biais sont importants en irradiation, car ils expliquent le grossissement des cavités et donc le gonflement, mais ont moins d'incidence en recuit.
- La densité de dislocation  $\rho$  n'a pas été évaluée dans les échantillons qui nous intéressent, et nous l'avons donc supposée nulle par souci de simplification ( $\rho = 0$ ). Nous savons cependant que la densité de dislocation dans les céramiques est plus faible que dans les métaux, sa valeur typique étant de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  [Callister, 2007]. La force de piégeage des dislocations serait alors du même ordre que celle de la surface considérée ici ( $1/L^2 \approx 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ) si nous les prenions en compte. Par conséquent, il est raisonnable d'avancer que les dislocations ne joueraient pas un rôle important sur les mécanismes qui sont pris en compte dans nos simulations.

Rappelons enfin que la valeur retenue pour le vecteur de Burgers est arbitraire, et repose sur les considérations énoncées au §3.3.3.2.1.

## 4.3.2 Les paramètres ajustés

Les paramètres ajustés sont les énergies de migration des quatre espèces considérées mobiles (V, I, Kr et  $V_2\text{Kr}$ ). Au moment de l'étude peu d'information sur ces énergies<sup>53</sup> était disponible et nous les avons donc évaluées par ajustement sur les mesures de relâchement obtenues par TDS. Autrement dit, le jeu d'énergies de migration retenu est celui reproduisant au mieux les courbes de relâchement aux trois températures. Pour approcher cet optimum, nous avons évalué les courbes de relâchement en tous les points d'une grille recouvrant l'espace des paramètres, et avons retenu la meilleure sur la base d'une comparaison visuelle. L'espace des paramètres en question est le produit

---

<sup>52</sup> De premiers résultats de calculs obtenus au laboratoire donnent à 1 eV près la valeur que nous avons retenue.

<sup>53</sup> Seules les énergies de migration du Schottky ont été obtenues en dynamique moléculaire [Govers, 2010]. Les valeurs se situent entre 2 et 4 eV, ce qui nous permettra de fixer l'intervalle de recherche pour l'ajustement ultérieur.

des intervalles plausibles de variation de chacune des énergies ; leur pas de discrétisation est 0,1 ou 0,2 eV selon les cas<sup>54</sup>. Ces informations sont réunies dans le Tableau 13. Le choix des intervalles a été motivé par les raisons suivantes :

- pour l'énergie de migration du Schottky, l'intervalle correspond à la dispersion des résultats obtenus en dynamique moléculaire [Govers, 2010] ;
- celui de l'anti-Schottky est assez large car nous ne disposons pas d'informations suffisantes pour le restreindre davantage ;
- pour le krypton en interstitiel nous avons cherché autour de 1,6 eV, valeur obtenue pour la migration du xénon interstitiel par calculs de structure électronique [Liu, 2011] ;
- enfin, l'intervalle pour l'énergie de migration du  $V_2Kr$  a été défini par une analyse sommaire des courbes de relâchement expérimentales.

Nous pouvons vérifier que les valeurs retenues sont à l'intérieur du domaine de recherche, ce qui justifie a posteriori le choix de celui-ci. Notons également que l'énergie de migration de l'anti-Schottky obtenue (0,7 eV), est proche de l'intervalle défini par Soullard [Soullard, 1977] pour l'énergie de migration de l'interstitiel d'U (entre 0,1 et 0,4 eV).

Tous les paramètres (imposés ou ajustés) sont regroupés dans les tableaux ci-dessous (les conditions initiales sont présentées Figure 45).

Défaut		E <sub>f</sub> (eV)	Référence
Crescendo	Chimique		
(-1,0)	V	2,5	[Dorado, 2010]
(-1,1)	VKr	3,8	[Dorado, 2010]
(1,0)	I	10	hypothèse
(0,1)	Kr	7	[Dorado, 2010]

Tableau 11 : Energies de formation du modèle thermodynamique.

<sup>54</sup> Avec les intervalles donnés dans le Tableau 13 et un pas de 0,1 eV pour les énergies de migration de V et de  $V_2Kr$  et de 0,2 eV pour les autres, ce sont  $21 \times 18 \times 11 \times 11 = 45\,738$  simulations qui ont été réalisées. Chacune d'elles dure moins d'une minute.

Paramètre	Notation	Valeur	Référence
Paramètre de réseau	$a_0$	0,547 nm	[Olander, 1976]
Volume atomique	$\Omega$	$4,1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$	$\Omega = a_0^3 / 4$
Facteur de biais pour les interstitiels	$Z_i$	1,1	hypothèse
Facteur de biais pour les lacunes	$Z_v$	1	hypothèse
Densité des dislocations	$\rho$	0	hypothèse
Vecteur de Burgers	$b$	0,116 nm	§3.3.3.2.1
Module de cisaillement	$\mu$	87 GPa	[Phani, 2008]
Tension de surface	$\gamma$	$0,70 \text{ J.m}^{-2}$ <sup>55</sup>	[Hall, 1987]
Préfacteur du coefficient de diffusion	$D_0$	$0,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Éq. 27

Tableau 12 : Paramètres matériau.

Défaut		Intervalle de recherche, pas (eV)	Valeur retenue après ajustement $E_m$ (eV)	D ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	
Crescendo	Chimique			300 K	1423 K
(-1,0)	V	[2 ; 4] 0,1	3	$1,2 \cdot 10^{-52}$	$7,1 \cdot 10^{-13}$
(1,0)	I	[0,5 ; 4] 0,2	0,7	$5,2 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
(0,1)	Kr	[0,6 ; 2,6] 0,2	2,2	$3,3 \cdot 10^{-39}$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
(-2,1)	$V_2\text{Kr}$	[4 ; 5] 0,1	4,5	$7,6 \cdot 10^{-78}$	$3,5 \cdot 10^{-18}$

Tableau 13 : Energies de migration et coefficients de diffusion.

### ***Le cas particulier de l'énergie de migration du $V_2\text{Kr}$ : une méthode d'estimation directe à partir des courbes de relâchement***

Précisons maintenant comment nous avons défini l'intervalle de recherche de l'énergie de migration du  $V_2\text{Kr}$ . Si on note C la concentration en krypton mobile dans l'échantillon et  $C_s$  la concentration qui a été relâchée, on peut écrire, en admettant (pour simplifier) le piégeage irréversible et indépendant du temps (Éq. 29) :

$$\text{Éq. 40} \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{C}{\tau}, \quad \frac{dC_s}{dt} = \frac{C}{\tau_s},$$

avec :

<sup>55</sup> Valeur à 1150°C.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{1}{\tau_s}$$

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{D}{L^2}$$

$$\frac{1}{\tau_v} = k_v^2 D$$

En intégrant on obtient :

$$\text{Éq. 41} \quad C = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$C_s = \frac{\tau}{\tau_s} (C_0 - C) = \frac{\tau}{\tau_s} C_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

La fraction de krypton restant dans l'échantillon peut alors s'écrire :

$$\text{Éq. 42} \quad \frac{C_0 - C_s}{C_0} = 1 - \frac{\tau}{\tau_s} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),$$

$$\approx 1 - \frac{Dt}{L^2}$$

la dernière expression étant une approximation valable aux temps courts ( $t/\tau \ll 1$ ). La Figure 46 représente dans un repère semi-logarithmique cette fraction de krypton au cours des recuits. Si on ne s'intéresse pas à la bouffée initiale, on constate que cette fraction suit une évolution conforme à Éq. 42. L'énergie de migration du gaz<sup>56</sup> se déduit directement de la pente  $-1/\tau_s$  de chaque droite :

$$\text{Éq. 43} \quad E_m = kT \ln \frac{D_0}{L^2 / \tau_s},$$

avec  $D_0$  une constante indépendante de la température (Tableau 12). Les énergies de migration ainsi obtenues pour les trois températures de recuit sont données sur la Figure 46. Elles devraient bien sûr être strictement égales si notre modèle simplifié était parfaitement valable. En l'occurrence elles prennent des valeurs assez proches de 4,26, 4,47 et 4,64 eV respectivement à 1150, 1250 et 1350°C. Nous supposons que  $V_2\text{Kr}$  est l'espèce mobile principale pendant le second régime, nous avons donc restreint l'intervalle de recherche à [4 eV, 5 eV] (Tableau 13) qui contient largement ces énergies.

---

<sup>56</sup> Le coefficient de diffusion est supposé suivre une loi d'Arrhenius (Éq. 26).

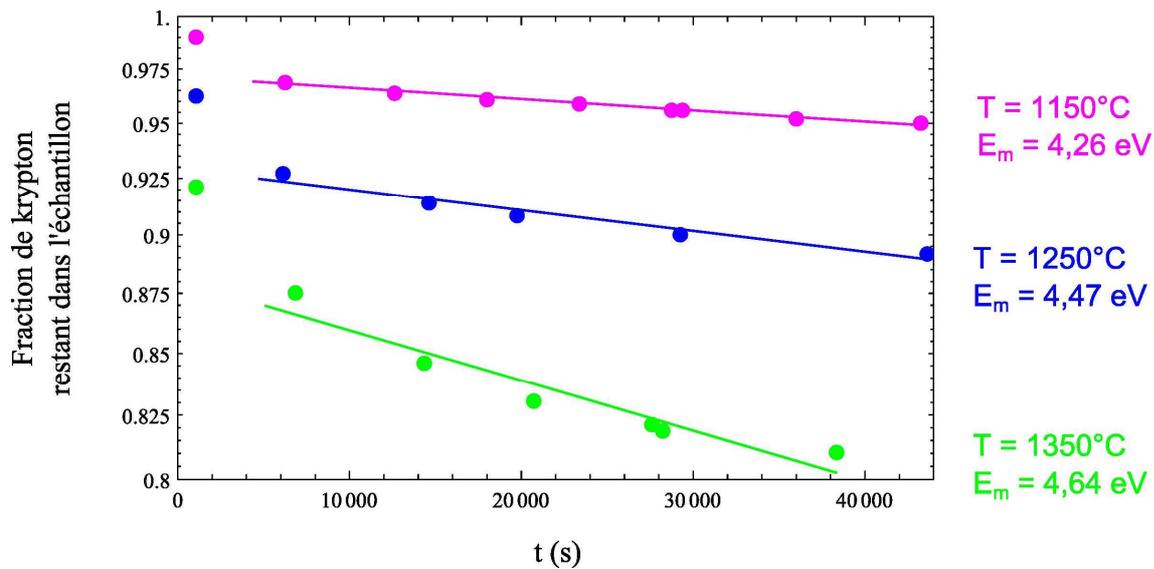


Figure 46 : Détermination graphique de l'énergie de migration associée au second régime (graphique semi-log).

### 4.3.3 Un premier résultat : l'évaluation des énergies de migration inconnues

La comparaison entre les courbes de relâchement expérimentales et simulées par dynamique d'amas avec les énergies de migration retenues (Tableau 13) est représentée sur la Figure 47. C'est sur la base d'une comparaison visuelle de toutes les courbes de relâchement (comme celle de la figure) qu'on a sélectionné les meilleures valeurs des énergies de migration pour l'ajustement du modèle. Avec les valeurs retenues, la simulation reproduit les deux régimes de relâchement (bouffée et long terme) et l'augmentation de l'intensité de la bouffée avec la température. Compte tenu des nombreuses hypothèses sur lesquelles repose le modèle<sup>57</sup>, cet accord est tout à fait acceptable, d'autant plus que le système est nettement surdéterminé puisqu'il comporte 4 inconnues et 22 résultats expérimentaux (le nombre total de points de mesures de relâchement toutes températures confondues).

Après cette présentation globale du modèle et de ses résultats, qui conduit en particulier à un jeu de valeurs pour les énergies de migration, nous allons procéder à une analyse plus détaillée de ceux-ci.

<sup>57</sup> Ces hypothèses ont été présentées au Chapitre 3.

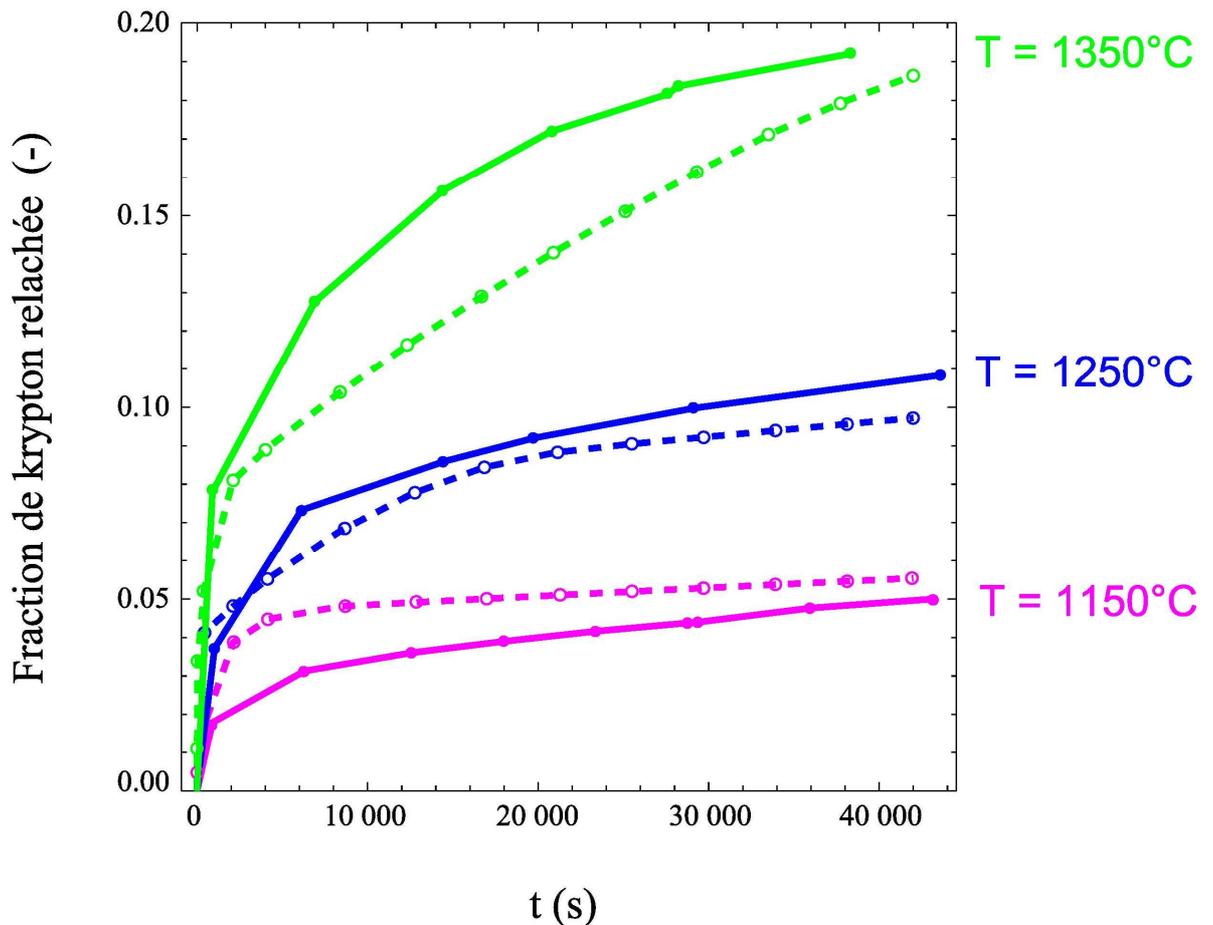


Figure 47 : Comparaison entre le relâchement de krypton expérimental (traits pleins) et simulé (pointillés).

## 4.4 ANALYSE DES SIMULATIONS

Les résultats de CRESCENDO sont extrêmement riches puisqu'on dispose à chaque instant de la concentration de la totalité des classes d'amas<sup>58</sup>. Leur analyse nécessite donc divers angles d'attaque et une démarche de simplification. Nous allons ainsi étudier dans un premier temps la distribution de l'ensemble des amas dans l'espace des tailles à différents instants des recuits. Nous regarderons ensuite l'évolution des groupes d'amas les plus significatifs au cours du temps.

### 4.4.1 Distribution des amas dans l'espace des tailles

La Figure 48 donne des instantanés dans l'espace des tailles en début ( $t = 0$ ) et en fin de recuit ( $t = 42000$  s), ainsi qu'à deux instants intermédiaires ( $t = 0,042$  et  $42$  s). Cette représentation permet une analyse qualitative des simulations.

<sup>58</sup> Dans un espace des tailles  $[-60,60] \times [0,20]$  cela représente 1200 classes de bulles et 60 classes de boucles.

La distribution à l'instant initial ( $t = 0$ ) est l'équivalent de la Figure 45 dans l'espace des tailles à deux dimensions. La courbe rouge représente la densité<sup>59</sup> limite qu'une bulle ne peut dépasser ( $\eta = 1$ ).

Dans les premiers instants du recuit, les réactions majoritaires sont les réactions d'absorption des espèces mobiles par la distribution. Comme le montre les instantanés à  $t = 0,042$  s, on assiste alors à un élargissement de celle-ci vers les grandes tailles, qui est d'autant plus rapide que la température est élevée. Cette croissance des amas se fait par absorption de lacunes pour les bulles ( $n < 0$ ), et par absorption de SIA pour les boucles ( $n > 0$ ). Elle ne peut provenir de l'émission des défauts complémentaires (I pour les bulles, V pour les boucles), car les énergies mises en jeu sont beaucoup trop élevées (Figure 26). Par ailleurs, puisqu'il n'y a pas d'interstitiels isolés à l'instant initial, ceux-ci ont dû se former au cours du recuit. Nous verrons lors de l'analyse des concentrations qu'ils proviennent majoritairement de l'absorption de lacunes par les di-interstitiels, et de la dissociation de ces derniers. Toujours sur la Figure 48 on constate que la distribution s'étend vers les  $p$  positifs. Ce phénomène est initialement dû à l'absorption du krypton interstitiel par les défauts lacunaires, puis à celle des  $V_2Kr$ .

Lorsque la majorité des défauts mobiles initialement présents a réagi, les émissions ne sont plus négligeables devant les absorptions et elles deviennent alors perceptibles : par exemple les bulles émettent des lacunes sur l'instantané à  $t = 42$  s du recuit à  $1350^\circ C$  et se déplacent progressivement vers la "courbe d'équilibre" (en vert, définie ci-dessous).

Finalement, nous ferons deux remarques en ce qui concerne les instantanés en fin de recuit ( $t = 42\ 000$  s) : 1/ on constate que les boucles sont d'autant moins abondantes que la température de recuit est élevée (nous comprendrons ce point lors de l'analyse détaillée des concentrations) ; 2/ on remarque que les réactions d'émission conduisent les bulles à rejoindre la courbe de stabilité vis-à-vis des lacunes (courbe verte) définie par la pression d'équilibre :

$$P_{eq} = \frac{2\gamma}{R}.$$

En effet, nous savons que la concentration d'équilibre local en lacunes au voisinage d'une bulle peut s'écrire :

$$\bar{C}_V = e^{-\frac{E_V^f + \left(P - \frac{2\gamma}{R}\right)\Omega}{kT}},$$

avec  $P$  la pression dans la bulle et  $R$  son rayon. De plus, si le matériau n'est pas contraint, la concentration d'équilibre en lacunes au voisinage d'une surface libre, ou concentration à l'infini, s'écrit :

---

<sup>59</sup> La densité d'une bulle est définie par Éq. 15.

$$\bar{C}_V^\infty = e^{-\frac{E_V^f}{kT}}.$$

Ainsi, tant que la concentration dans la matrice au voisinage d'une bulle est différente de la concentration d'équilibre local (c'est-à-dire, tant que  $P \neq P_{eq}$ ), un flux de lacune existe entre la matrice et la bulle. Il en est de même entre la matrice et la surface (qui à cet égard peut être considérée comme une bulle de taille infinie). Or, la surface est une source infinie de lacunes, elle va donc imposer à terme  $C_v = C_v^\infty$  dans la matrice. Ensuite, les bulles échangeront des lacunes avec la matrice pour que la pression permette d'annuler les flux nets, soit [Viaud, 2009] :

$$P = P_{eq}.$$

Les bulles pour lesquelles cette relation est vérifiée se situent sur la courbe représentée en vert au dernier instant des recuits. Son équation paramétrique vérifie :

$$\begin{cases} p(\eta) = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega_0^2 \left(\frac{2\gamma}{kT}\right)^3}{\eta^2 U(\eta)^3}, \\ n(\eta) = -\frac{p(\eta) \omega_0}{\eta \Omega} \end{cases},$$

où la fonction  $U(\eta)$  est donné par l'équation d'état du gaz (Annexe 1) :

$$\begin{cases} U(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \\ \eta \in [0; 1[ \end{cases}.$$

La Figure 49 représente  $P_{eq}$  en fonction de la taille  $n$  des bulles.

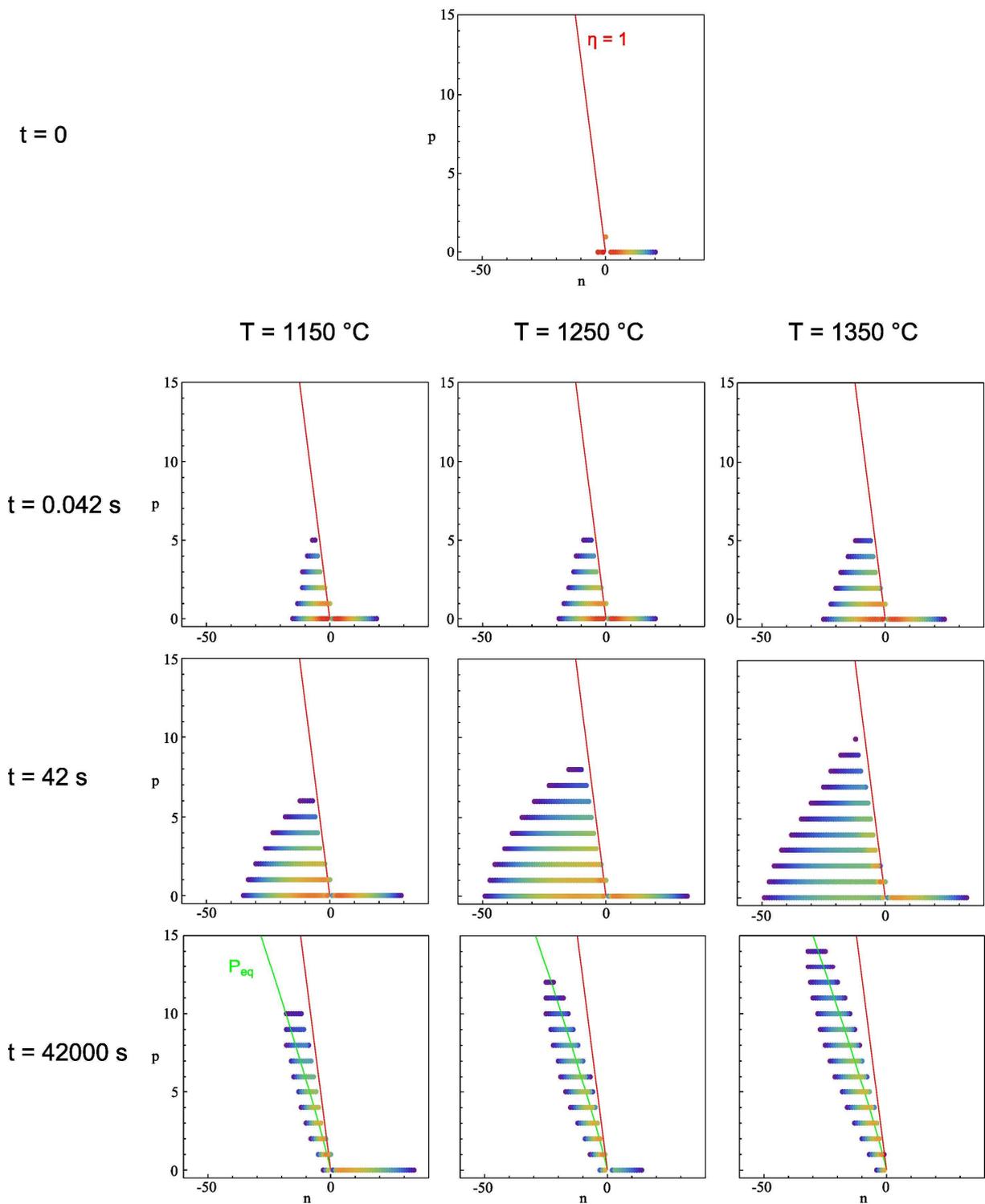


Figure 48 : Evolution dans l'espace des tailles de la distribution de défauts au cours des recuits.

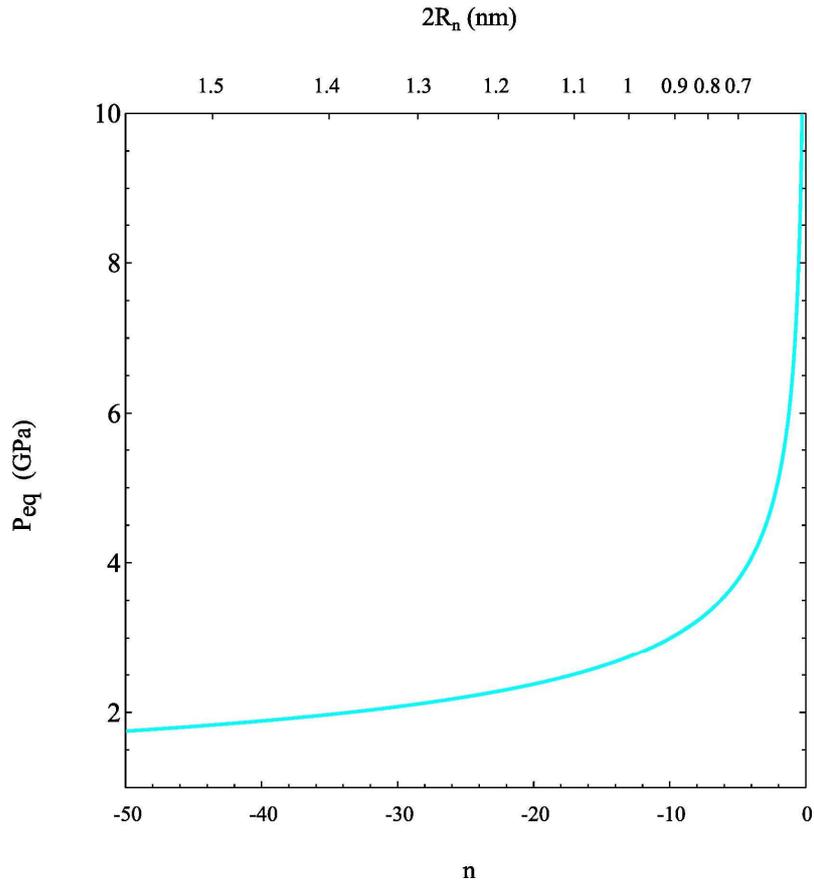


Figure 49 : Pression d'équilibre des bulles en fonction de leur taille ( $n$  en bas et diamètre en haut).

### ***Comparaison avec le cas sans gaz***

Il est intéressant de comparer cette évolution à celle que nous avons obtenue dans le cas sans gaz au §3.6.3.3. Pour cela nous avons représenté sur la Figure 50 la distribution après sommation des concentrations sur toutes les valeurs de  $p$ . Elle est à comparer avec la Figure 42 du cas sans gaz.

On constate qu'en début de recuit ( $t < 0,042$  s) l'évolution est similaire dans les deux cas : ce sont bien sûr les auto-défauts, largement majoritaires, qui dictent initialement l'évolution du système. La concentration de ces derniers diminue au cours du recuit et l'effet du gaz se manifeste alors de plus en plus, en particulier sur la distribution de bulles<sup>60</sup>. Ainsi, la concentration des petits amas de lacunes est plus élevée à  $t = 42$  s dans la simulation avec gaz. C'est donc le rôle stabilisateur du gaz sur les amas lacunaires qui est mis en évidence, et qui apparaît encore plus clairement à l'instant final ( $t = 42\ 000$  s). On peut montrer qu'à ces petites tailles, on trouve à l'équilibre environ un krypton pour deux lacunes. De façon qualitative, on peut comprendre cette stabilisation des bulles par le gaz en remarquant si une bulle déjà pressurisée continuait à émettre des lacunes, sa pression augmenterait et ferait croître indéfiniment son énergie libre, conduisant à bloquer l'émission de lacunes, à moins que du gaz ne soit émis pour faire baisser la pression. Cependant, cette émission de gaz est très coûteuse en énergie libre si le gaz est insoluble, ce qui permet de maintenir une pression élevée dans la bulle même lorsque l'équilibre avec le gaz est atteint (ce qui n'est pas le cas en général).

<sup>60</sup> On rappelle que nous avons négligé l'interaction du gaz avec les boucles dans nos simulations.

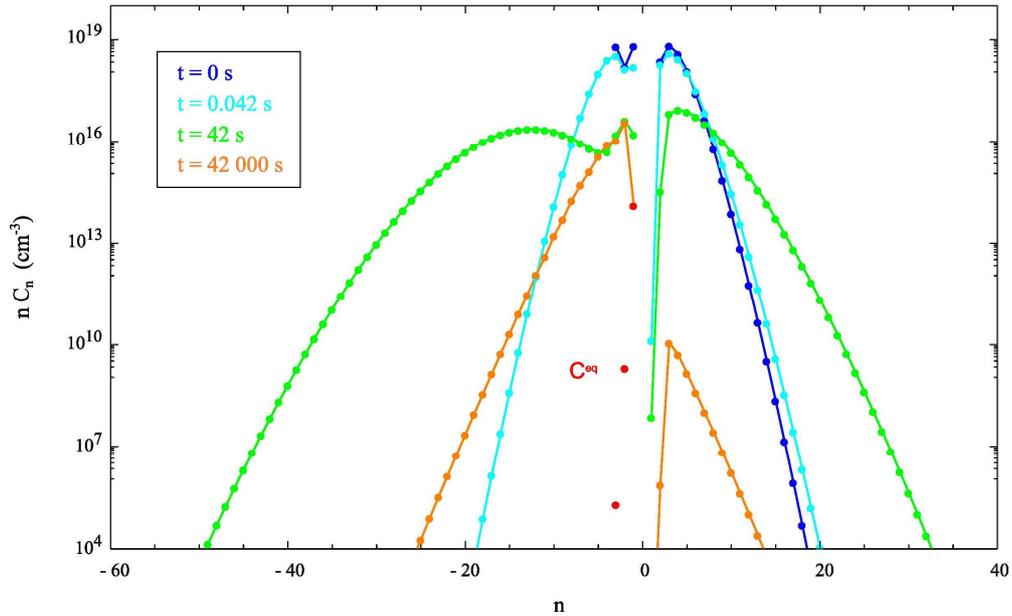


Figure 50 : Evolution dans l'espace des tailles de la distribution de défauts au cours d'un recuit de 42 000 s à 1250°C (graphique semi-log).

#### 4.4.2 Evolution des concentrations

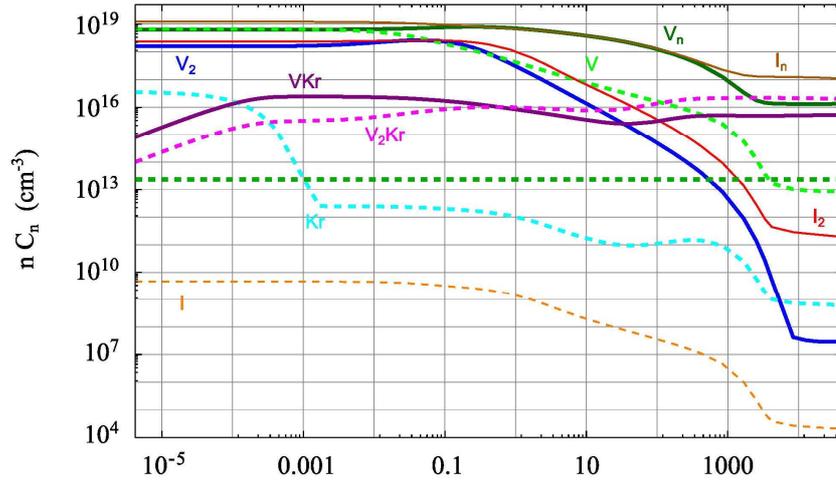
L'analyse des distributions des amas nous a donné une première idée qualitative des mécanismes en jeu dans cette expérience. Le suivi au cours du temps d'un certain nombre de concentrations d'amas va nous permettre d'entrer dans les détails et de préciser ces mécanismes.

La Figure 51 montre l'évolution de la concentration des principaux groupes de défauts aux trois températures de recuits qui nous intéressent (1150, 1250 et 1350°C). Cette représentation permet une analyse plus précise des phénomènes, car la pente de chaque courbe donne le taux de création nette des amas (une pente positive ou négative indique respectivement une création ou une disparition nette des amas). Nous allons décrire la simulation à la température intermédiaire (1250°C) et nous indiquerons le cas échéant les différences de comportement aux deux autres températures (1150 et 1350°C). Nous commencerons par nous intéresser aux auto-défauts, avant de traiter le cas des solutés. Pour cela nous nous appuyerons sur la Figure 52 et la Figure 53, qui donnent respectivement les réactions majoritaires auxquelles participent les auto-défauts et solutés mobiles ( $V$ ,  $I$ ,  $Kr$  et  $V_2Kr$ ) au cours du recuit à 1250°C (ces réactions peuvent être identifiées en consultant le tableau des taux de réaction en Annexe 4). Sur ces figures, chaque courbe représente la concentration totale de défauts élémentaires d'un type donné contenus dans ce groupe.  $V_n$  désigne les bulles/cavités comprenant au moins trois lacunes plus  $V_2Kr_2$ , et  $I_n$  se rapporte aux boucles comportant au moins trois SIA :

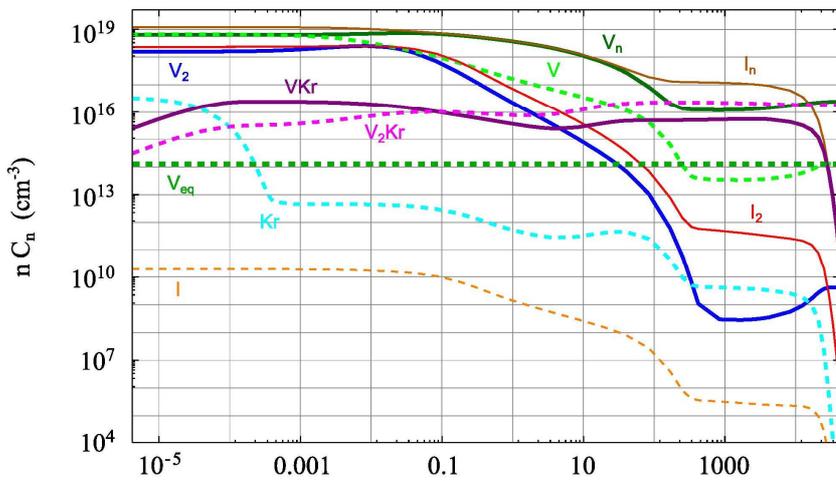
$$C_{V_n} = \sum_{\substack{p \geq 0 \\ n \leq -2 \\ (n,p) \notin \{(-2,0), (-2,1)\}}} |n| C_{n,p}$$

$$C_{I_n} = \sum_{n \geq 3} n C_{n,0}$$

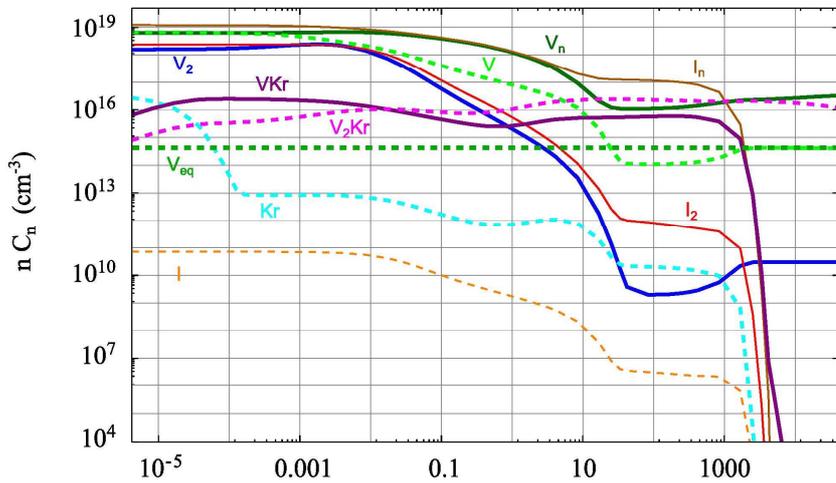
T = 1150 °C



T = 1250 °C



T = 1350 °C



t (s)

Figure 51 : Evolution de la concentration de quelques défauts au cours des recuits (graphiques log-log).

### 4.4.2.1 Les auto-défauts

L'évolution des auto-défauts est en grande partie similaire à celle que nous avons décrite lors du cas sans gaz (§3.6.3.3). Nous insisterons donc ici sur les différences de comportement occasionnées par l'ajout du gaz, en commençant par les lacunes.

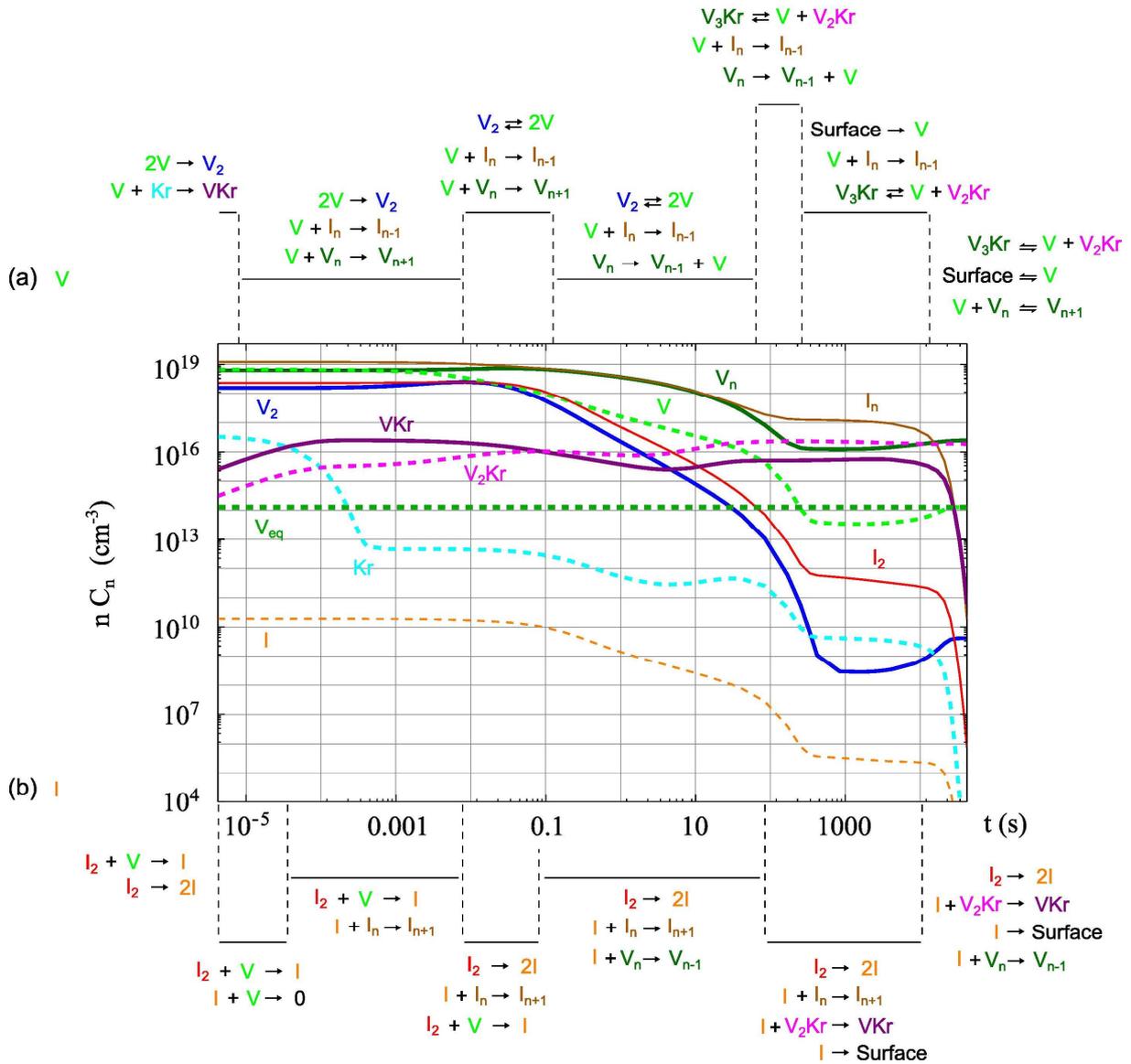


Figure 52 : Evolution de la concentration des défauts au cours du recuit à 1250°C (graphique log-log) et réactions majoritaires des auto-défauts mobiles (V en (a) et I en (b)).

#### 4.4.2.1.1 Les lacunes

La comparaison entre la Figure 40 et la Figure 52 montre que l'effet du gaz sur les lacunes commence à se faire sentir à partir de 10 s. Le nombre de lacunes dans les V<sub>2</sub>Kr est alors du même ordre de grandeur que celui des lacunes isolées (V), et l'analyse des concentrations indique que les amas lacunaires les plus nombreux contiennent du gaz (V<sub>2</sub>Kr, V<sub>3</sub>Kr et V<sub>3</sub>Kr<sub>2</sub>)<sup>61</sup>. Cette influence devient

<sup>61</sup> A partir de 80 s V<sub>2</sub>Kr est l'espèce en plus forte concentration.

clairement visible vers 100 s, lorsque la population de lacunes agrégées ( $V_n$ ) s'effondre en l'absence de gaz (par dissociation), mais se maintient à un niveau élevé lorsqu'il est présent.

#### **4.4.2.1.2 Les interstitiels**

Intéressons-nous maintenant à l'effet du gaz sur la population d'interstitiels. Puisque nos simulations ne prennent pas en compte l'interaction entre ces deux types de défauts, cet effet est forcément indirect et doit se faire par l'intermédiaire des lacunes. Par conséquent, on ne s'attend pas à observer une influence du gaz sur les interstitiels lorsqu'il n'en n'a pas lui-même sur les lacunes. C'est effectivement ce que l'on vérifie en comparant la Figure 40 et la Figure 52, puisque c'est à partir de 100 s que l'on commence à observer des différences entre les populations d'interstitiels dans les deux simulations. Bien que moins prononcé que pour les lacunes, ces différences se manifestent par une concentration totale d'interstitiels plus élevée dans le cas où du gaz est présent (à 100 s la quantité totale d'interstitiel est 1,3 fois plus importante avec le gaz). Grâce à l'analyse détaillée de la simulation sans gaz, cette observation s'explique facilement : une partie des lacunes issue de la dissociation des amas lacunaires sert à titrer les boucles ; le gaz ayant tendance à réduire cette réaction, il n'est pas surprenant que les boucles soient plus nombreuses en présence de gaz.

#### **4.4.2.2 Le krypton**

Dans cette partie nous allons maintenant nous intéresser au gaz lui-même. Pour cela nous commencerons par d'écrire son évolution à partir de la Figure 53, laquelle donne également en (a) et (b) les réactions majoritaires auxquelles participent respectivement Kr et  $V_2Kr$  à 1250°C. Lorsque cette évolution sera suffisamment simple, nous en proposerons ensuite une analyse simplifiée. Pour finir, nous aborderons la question du relâchement.

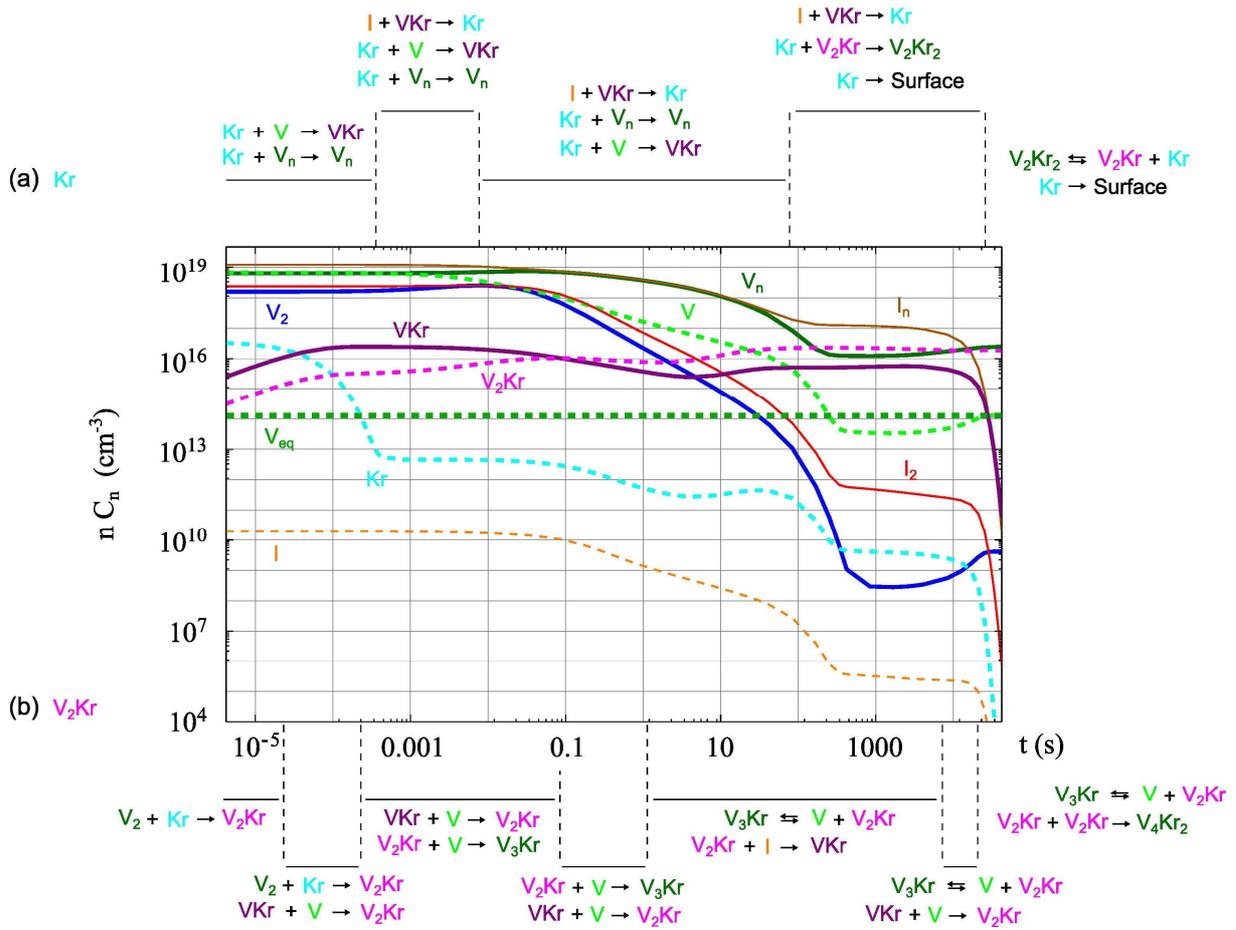


Figure 53 : Evolution de la concentration des défauts au cours du recuit à 1250°C (graphique log-log) et réactions majoritaires des espèces mobiles du soluté (Kr en (a) et  $V_2Kr$  en (b)).

#### 4.4.2.2.1 Analyse qualitative des résultats

Avant de commencer cette analyse, rappelons que Kr désigne le krypton en position interstitielle (0,1) et  $V_2Kr$  le krypton dans une bilacune (-2,1). Ainsi, le krypton (écrit en toutes lettres) fait référence au krypton toutes espèces confondues.

- Initialement, tout le krypton se trouve en position interstitielle (Kr) car il est supposé produit sous cette forme par l'implantation (Tableau 10), il ne migre pas à l'ambiante et ne peut par hypothèse se combiner avec les SIA (seule espèce mobile à cette température).
- Jusqu'à  $4 \cdot 10^{-4}$  seconde environ, la concentration en Kr diminue en raison de ses réactions avec les lacunes (V) et subsidiairement avec d'autres défauts lacunaires (Figure 53-a), notamment tri-lacunes ( $V_3$ ).
- A  $4 \cdot 10^{-4}$  seconde, le krypton est en quasi-totalité<sup>62</sup> substitutionnel (VKr). Cette espèce, non mobile, peut à son tour réagir avec les V pour former du  $V_2Kr$ , espèce de nouveau mobile. Une petite partie des  $V_2Kr$  est également directement formée par réaction du Kr avec les  $V_2$  présents en fin d'implantation (Figure 53-b).

<sup>62</sup> A  $t = 4 \cdot 10^{-4}$  s, environ 70, 20 et 10 % du krypton se trouve respectivement sous forme de VKr,  $V_3Kr$  et  $V_2Kr$ .

La concentration en Kr se stabilise jusqu'à 0,1 seconde environ, ce qui est surprenant à première vue puisqu'il la concentration en pièges reste élevée (comme en début de recuit). L'analyse des réactions entre défauts montre alors qu'il existe des réactions conduisant à la formation de Kr. Ce dernier est trop insoluble ( $E_f = 7$  eV) pour qu'il s'agisse de réactions d'émission, alors c'est en fait par "éjection" des VKr par les SIA qu'il est majoritairement formé :



Ce mécanisme de formation du Kr fera l'objet d'une discussion (§4.5.2). On notera que la réaction :



conduit également à la formation de Kr, mais qu'elle reste négligeable dans le bilan global, notamment parce que les  $V_2Kr$  sont bien moins mobiles que le Kr (Tableau 13).

- A partir de 0,1 seconde la concentration de Kr chute de nouveau. Cette diminution coïncide avec celle des SIA en raison du rôle que ces derniers jouent dans la formation du Kr (Éq. 44). Notons également qu'à cet instant le  $V_2Kr$  devient la forme dominante du krypton, et qu'elle le restera jusqu'à la fin du recuit.
- De 10 à 40 secondes on observe une augmentation de la concentration de Kr, car sa formation suivant Éq. 44 dépasse alors son piégeage par les bulles/cavités ( $V_n$ ) et lacunes isolées (V).
- A partir de 40 secondes, la concentration de Kr suit la même évolution que les SIA : elle se stabilise notamment vers 300 s avant de chuter vers 17 000 s.

#### **4.4.2.2.2            *Modèle simplifié pour le Kr***

Pour donner une interprétation quantitative de la courbe de concentration du Kr, nous proposons ci-dessous une analyse détaillée de certaines portions. Pour que cette analyse soit suffisamment simple, deux conditions doivent être vérifiées :

- les réactions majoritaires du Kr doivent être suffisamment peu nombreuses pour pouvoir être réduites à un petit nombre d'équations ;
- les espèces avec lesquelles le Kr réagit doivent avoir une concentration connue et une évolution suffisamment simple (constant dans l'idéal).

Ces conditions sont vérifiées lors des trois étapes désignées par  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$  sur la Figure 54. Nous allons maintenant les détailler.

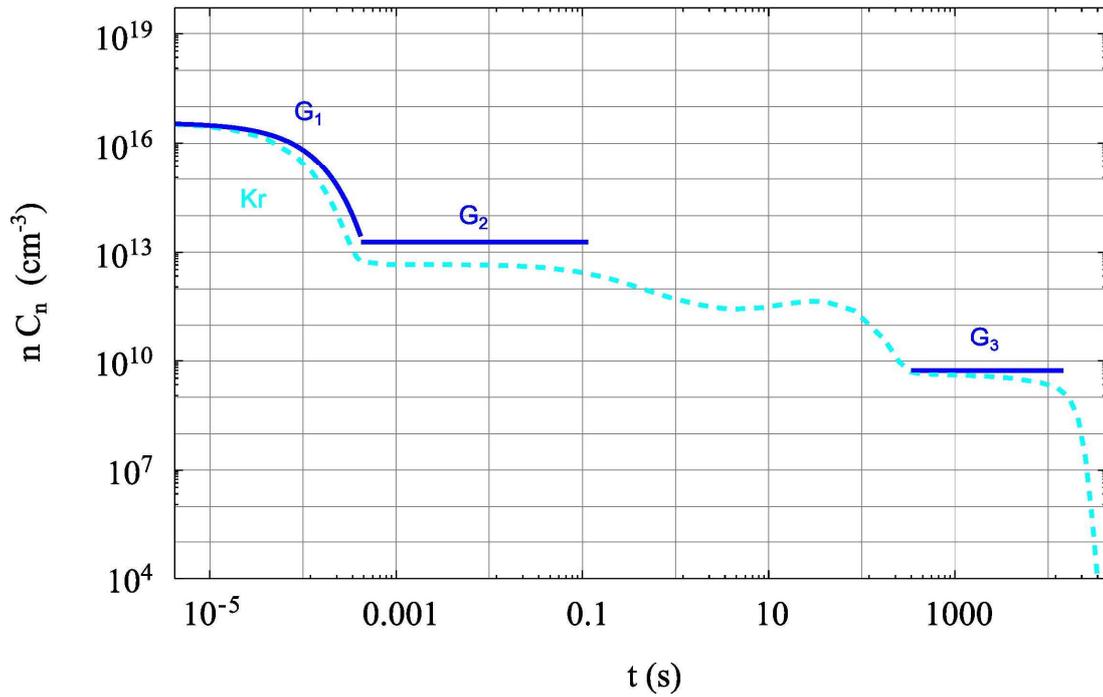


Figure 54 : Interprétation de l'évolution du Kr à 1250°C.

**G<sub>1</sub> : t < 4.10<sup>-4</sup> s**

Au cours des premières 10<sup>-4</sup> s du recuit à 1250°C, le Kr réagit majoritairement avec les lacunes libres ; son piégeage par la surface est négligeable. Éq. 41 permet alors d'écrire :

$$\text{Éq. 45} \quad C_{Kr}(t) = C_{Kr}^0 e^{-k_V^2 D_{Kr} t},$$

avec :

$$k_V^2 = 4\pi(R_V + R_{Kr} + R_0)C_V^0,$$

et  $C_{Kr}^0$  la concentration de Kr implantée. Cette fonction est la courbe G<sub>1</sub> de la Figure 54. A partir de cette expression on remarque que si la température est augmentée, le coefficient de diffusion des Kr l'est également, ce qui se traduit par une chute plus rapide de la concentration (Figure 51).

En notant C<sub>s</sub> la concentration de krypton relâché, Éq. 41 permet également d'écrire :

$$\frac{C_s(t)}{C_{Kr}^0} = \frac{k_s^2}{(k_V^2 + k_s^2)} \left( 1 - e^{-(k_V^2 + k_s^2) D_{Kr} t} \right).$$

Un développement limité aux temps courts conduit à une fraction de gaz relâché proportionnelle au coefficient de diffusion du krypton interstitiel :

Éq. 46

$$\frac{C_s(t)}{C_{Kr}^0} \underset{t \rightarrow 0}{\approx} k_s^2 D_{Kr} t .$$

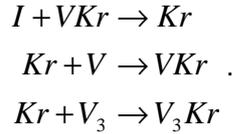
Ce résultat montre l'intérêt de réaliser des expériences de recuits à basse température ( $D_{Kr}$  petit) ; en effet, à 770 K (497 °C) le temps caractéristique :

$$\frac{1}{(k_V^2 + k_s^2) D_{Kr}}$$

estimé sur la base de l'énergie de migration ajustée, serait d'une dizaine de minutes, ce qui nous permettrait d'analyser la migration du krypton sous forme interstitielle et de vérifier directement la valeur de cette énergie de migration.

$$\mathbf{G_2 : 4.10^{-4} < t < 0,1 \text{ s}}$$

Les principales réactions auxquelles participe le Kr pendant ce laps de temps sont :



Son équation d'évolution s'écrit donc approximativement :

$$\frac{dC_{Kr}}{dt} \approx \beta - (k_V^2 + k_{V_3}^2) D_{Kr} C_{Kr} ,$$

avec :

$$\begin{aligned} k_j^2 &= 4\pi (R_{Kr} + R_j + R_0) C_j \\ \beta &= 4\pi (R_{VKr} + R_I + R_0) D_I C_I C_{VKr} \end{aligned}$$

Si on considère que les concentrations de V,  $V_3$  et I sont pratiquement constantes durant le régime considéré (car il y a peu de krypton par rapport à ces espèces), on peut estimer que la concentration de Kr atteint un régime permanent en un temps de l'ordre de  $10^{-3}$  s. Ensuite la concentration reste de l'ordre de  $\beta / (k_V^2 + k_{V_3}^2) D_{Kr}$ , du fait que la quantité créée par la première réaction égale celle consommée par les deux autres. Elle vérifie ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Éq. 47} \quad C_{Kr} &= \frac{(R_{VKr} + R_I + R_0) C_I}{(R_{Kr} + R_V + R_0) C_V + (R_{Kr} + R_{V_3} + R_0) C_{V_3}} \frac{D_I}{D_{Kr}} C_{VKr} \\ &\approx \frac{C_I}{(C_V + C_{V_3})} \frac{D_I}{D_{Kr}} C_{VKr} \end{aligned}$$

où les concentrations sont celles prises en début de régime ( $t = 4.10^{-4}$  s). En considérant que :

- l'ensemble du Kr implanté est sous forme de VKr (à  $4.10^{-4}$  s 70% du krypton initial est en fait sous cette forme) ;
- la concentration de SIA est donnée par Éq. 39 ;
- la concentration des V et  $V_3$  est à peu près la même qu'en fin d'implantation ( $C_V^0$  et  $C_{V_3}^0$ ),

on peut écrire :

$$\text{Éq. 48} \quad C_{Kr} \approx \frac{D_V}{D_{Kr}} \frac{C_{Kr}^0 C_{I_3}^0}{(C_V^0 + C_{V_3}^0)} \approx 2.10^{13} . \text{cm}^{-3} .$$

Cette fonction est représentée par le segment  $G_2$  de la Figure 54.

### **$G_3 : 300 < t < 17\ 000 \text{ s}$**

Lors de l'analyse des concentrations, nous avons remarqué que la concentration des Kr suivait la même évolution que celles des SIA à partir de 40 s. En effet, ses puits principaux sont alors les  $V_2\text{Kr}$ , dont la concentration est à peu près constante à partir de cet instant, et la surface libre. On se retrouve donc dans la situation où une espèce (Kr) est créée par un terme source dépendant du temps (réaction des VKr avec les I) et piégée par un puits ( $V_2\text{Kr}$  et surface libre) de force constante. Son équation d'évolution prend donc la forme :

$$\frac{dC_{Kr}}{dt} = \beta(t) - \lambda C_{Kr}(t),$$

où  $\beta$  désigne le terme source et  $\lambda$  le terme de piégeage. A chaque fois que le terme source évolue (autrement dit que la concentration des SIA évolue), le système s'ajuste donc sur un nouveau régime permanent avec un temps caractéristique de l'ordre de  $1/\lambda \approx 10^{-2} \text{ s}$ .

Entre 300 et 17 000 s la concentration des SIA est constante et donc celle du Kr également. On a alors :

$$\beta \approx (k_{V_2Kr}^2 + k_s^2) D_{Kr} C_{Kr},$$

soit :

$$\text{Éq. 49} \quad C_{Kr} \approx \frac{\beta}{(k_{V_2Kr}^2 + k_s^2) D_{Kr}},$$

avec :

$$\begin{aligned} \beta &= 4\pi (R_{VKr} + R_I + R_0) D_I C_I C_{VKr} \\ k_{V_2Kr}^2 &= 4\pi (R_{Kr} + R_{V_2Kr} + R_0) C_{V_2Kr} \end{aligned}$$

Avec des concentrations (en  $\text{cm}^{-3}$ ) prises à  $t = 300 \text{ s}$  :

$$C_I = 4,2 \cdot 10^5$$

$$C_{VKr} = 5,2 \cdot 10^{15},$$

$$C_{V_2Kr} = 2,3 \cdot 10^{16}$$

cette fonction est le segment  $G_3$  de la Figure 54.

A partir de Éq. 49 le Kr relâché s'écrit :

Éq. 50 
$$k_s^2 D_{Kr} C_{Kr} \approx \frac{k_s^2}{(k_{V_2Kr}^2 + k_s^2)} \beta.$$

Comme nous le verrons lors de l'analyse du relâchement (§4.4.2.2.4) la majorité du krypton relâché à cette température et pendant cet intervalle de temps est sous forme de Kr. Cette expression relie donc la pente du relâchement mesuré à des paramètres physiques de notre modèle. Cependant, il y a trop d'inconnues pour qu'il soit possible de déterminer un de ces paramètres à partir de la courbe de relâchement. Cette expression ne peut donc être utilisée que pour une post-confirmation.

#### 4.4.2.2.3 *Modèle simplifié pour le $V_2Kr$*

De la même façon que pour le Kr, nous allons maintenant détailler certaines portions de la courbe de concentration du  $V_2Kr$ . Cette analyse est abordable en début et en fin de recuit, et conduit aux courbes  $G_a$  et  $G_b$  de la Figure 55.

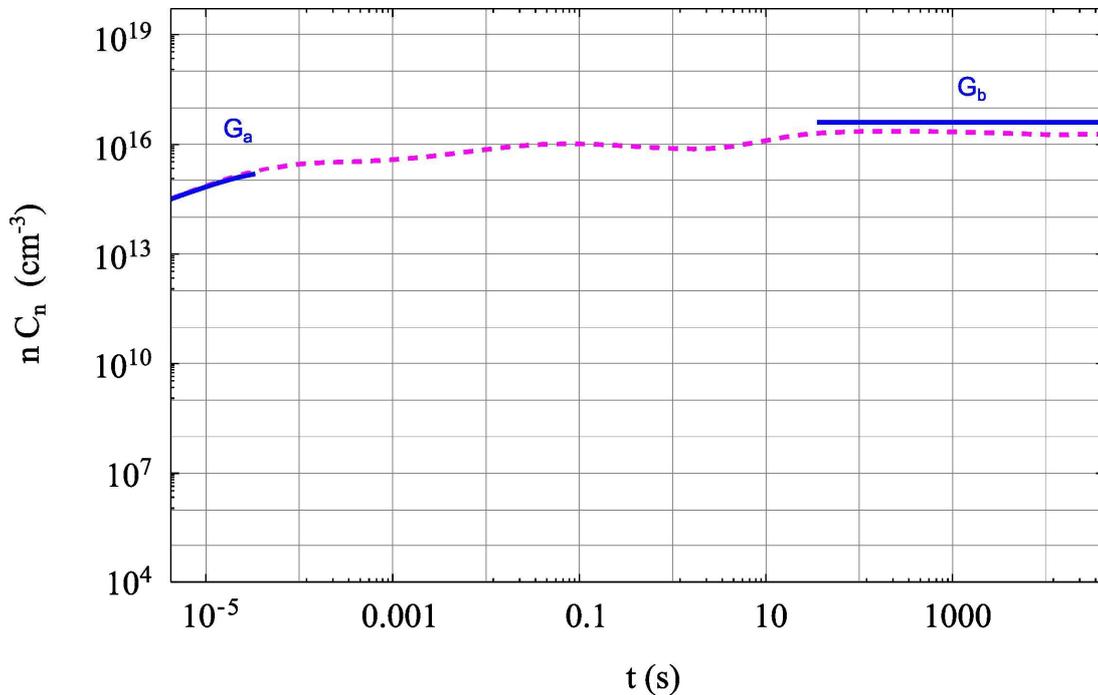
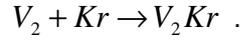


Figure 55 : Interprétation de l'évolution du  $V_2Kr$  à 1250°C.

**G<sub>a</sub> : t < 3.10<sup>-5</sup> s**

Jusqu'à 3.10<sup>-5</sup> s, l'évolution du V<sub>2</sub>Kr est dictée par sa formation selon la réaction (Figure 53-b) :



On écrit alors :

$$\frac{dC_{V_2Kr}}{dt} \approx B_{-2,0,0,1} C_{V_2} C_{Kr} ,$$

soit :

$$C_{V_2Kr}(t) \approx B_{-2,0,0,1} C_{V_2} C_{Kr} t .$$

La concentration des bilacunes est à peu près constante sur cet intervalle de temps  $C_{V_2} \approx C_{V_2}^0 = 7,9.10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et la concentration de Kr est donnée par Éq. 45. Finalement on a donc :

$$C_{V_2Kr}(t) = B_{-2,0,0,1} C_{V_2}^0 C_{Kr}^0 t e^{-k_V^2 D_{Kr} t} .$$

Cette fonction correspond à la courbe G<sub>a</sub> de la Figure 55.

**G<sub>b</sub> : t > 40 s**

A partir de cet instant (difficile à évaluer par un modèle simple en raison du nombre d'espèces de krypton différentes qui interviennent), la plupart du Kr initial se retrouve en V<sub>2</sub>Kr, soit :

$$C_{V_2Kr}(t) \approx C_{Kr}^0 \approx 3.10^{16} \text{ cm}^{-3} .$$

#### **4.4.2.2.4 Analyse du relâchement**

Les courbes de relâchement présentent à première vue deux modes de relâchement : une "bouffée" initiale, puis un relâchement plus progressif. Nous avons attribué la première à la sortie rapide de Kr (encore libre et très mobile) et la deuxième au relâchement progressif du V<sub>2</sub>Kr, moins mobile, et qui se forme dans l'échantillon en cours de recuit. Qu'en est-il de cette première interprétation au vu de l'analyse de nos résultats de calculs ?

Figure 56 et Figure 57 on a représenté respectivement les flux et quantités de Kr et V<sub>2</sub>Kr relâchés au cours des recuits. Un rapide coup d'œil aux résultats à 1150°C montre que le krypton est principalement relâché sous sa forme interstitielle tout au long du recuit, ce qui est étonnant puisque tout le Kr est piégé par les V en 10<sup>-3</sup> s, ainsi qu'on l'a vu plus haut (Éq. 45). L'analyse précédente permet de comprendre ce résultat contre-intuitif, car nous avons mis en évidence un mécanisme de formation du Kr à partir des VKr et des interstitiels (Éq. 44) qui maintient un niveau significatif de Kr en solution pendant toute la durée de cette expérience.

La Figure 57 permet de bien distinguer les différentes étapes du relâchement, en fonction de l'espèce y contribuant le plus à chaque instant. Pour les portions de courbe en tiret bleus (1<sup>e</sup> régime) les atomes relâchés sont essentiellement des Kr n'ayant eu d'interaction qu'avec la surface (ils sortent immédiatement). Les traits bleus (2<sup>e</sup> régime) correspondent aux Kr expulsés des VKr par les I et qui atteignent ensuite la surface. Enfin, les traits magenta (3<sup>e</sup> régime) correspondent au relâchement du krypton sous forme de V<sub>2</sub>Kr. On constate que :

- aux trois températures le premier régime est négligeable ;
- la plupart du krypton interstitiel qui sort provient des VKr ayant réagi avec les I ;
- aux températures plus élevées, le relâchement du V<sub>2</sub>Kr devient majoritaire en fin d'expérience (19 000 s à 1250°C, 700 s à 1350°C).

Le Tableau 14 regroupe les contributions de chacune des espèces de krypton au relâchement.

<b>T (°C)</b>	<b>Kr</b>	<b>V<sub>2</sub>Kr</b>
1150	0,056	0,0017
1250	0,083	0,017
1350	0,076	0,12

Tableau 14 : Fraction de krypton relâché sous forme de Kr et V<sub>2</sub>Kr aux différentes températures.

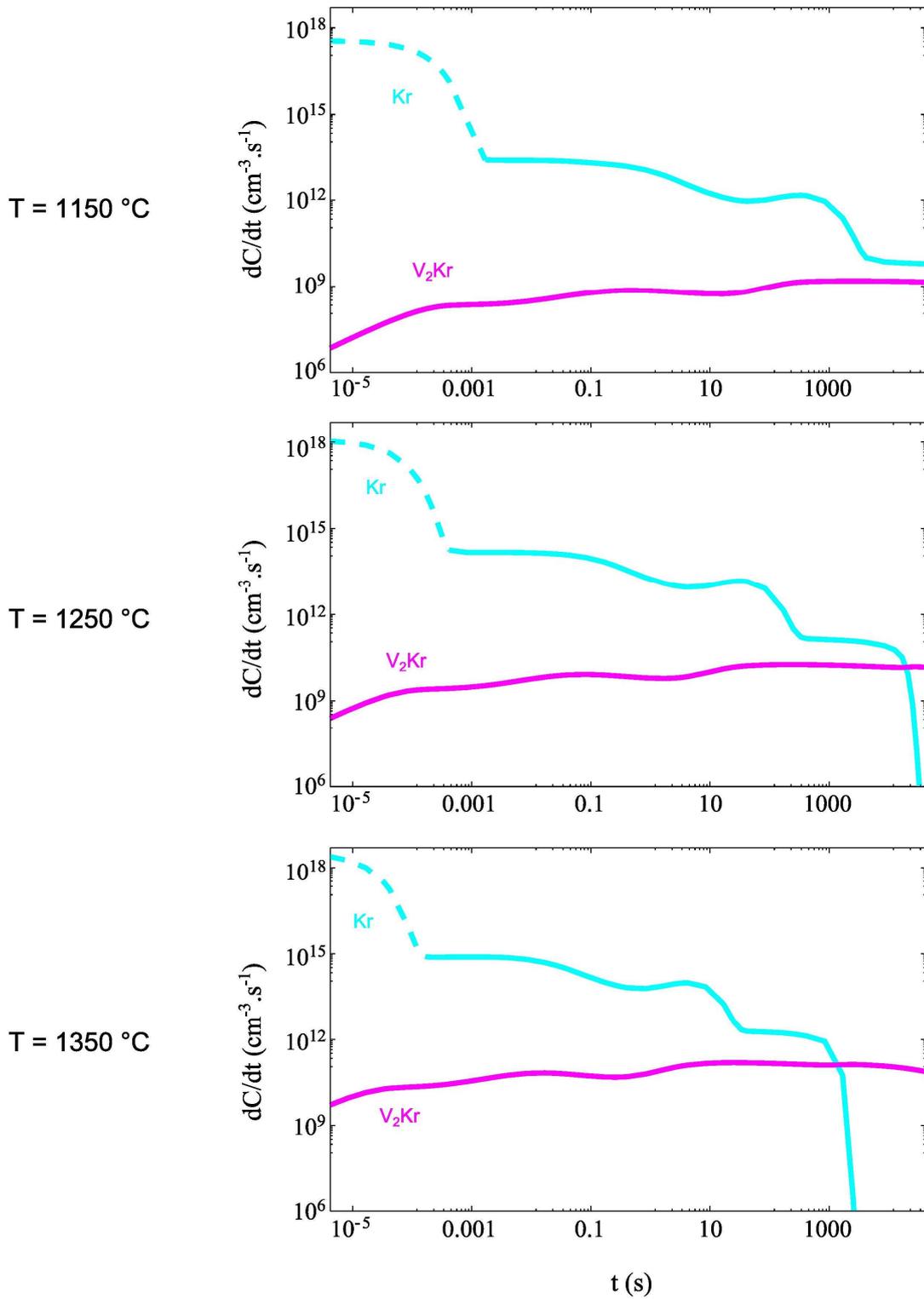


Figure 56 : Fuite de krypton à la surface libre (graphiques log-log). En cyan sont représentés en pointillés le krypton initialement sous forme Kr et en trait continu le Kr formé au cours du recuit.

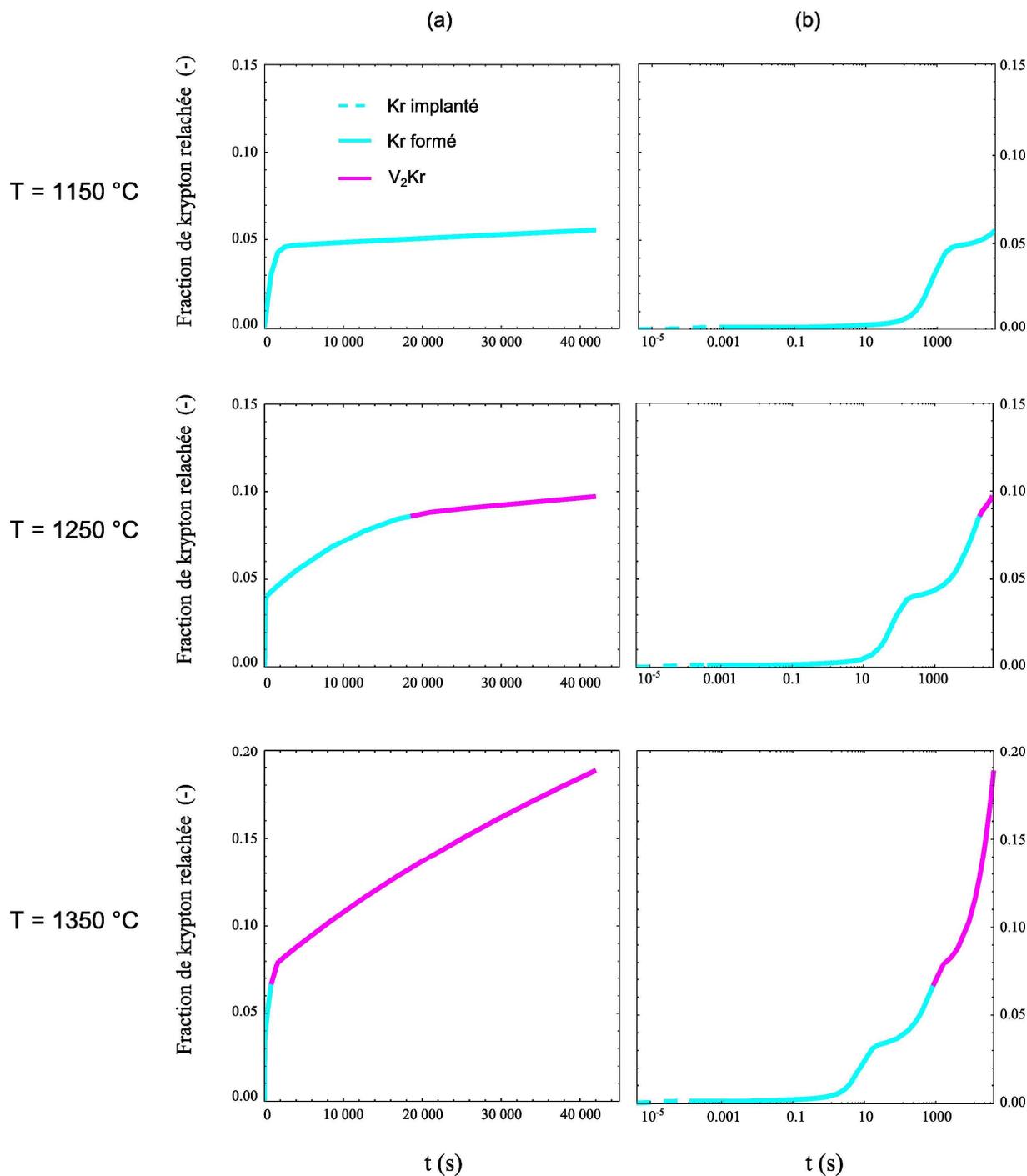


Figure 57 : Forme sous laquelle le krypton contribue majoritairement au relâchement : (a) abscisse linéaire (b) abscisse logarithmique

La Figure 58 confirme, en ce qui concerne le relâchement, qu'une coordonnée de réaction pertinente pour le système est la quantité totale d'interstitiels. Sur la figure, nous voyons bien en effet une superposition jusqu'à cette valeur de  $I_{\text{total}}$  ; ensuite, les relâchements divergent et la cinétique est en  $D_{V_2Kr} t / L^2$  (Éq. 42).

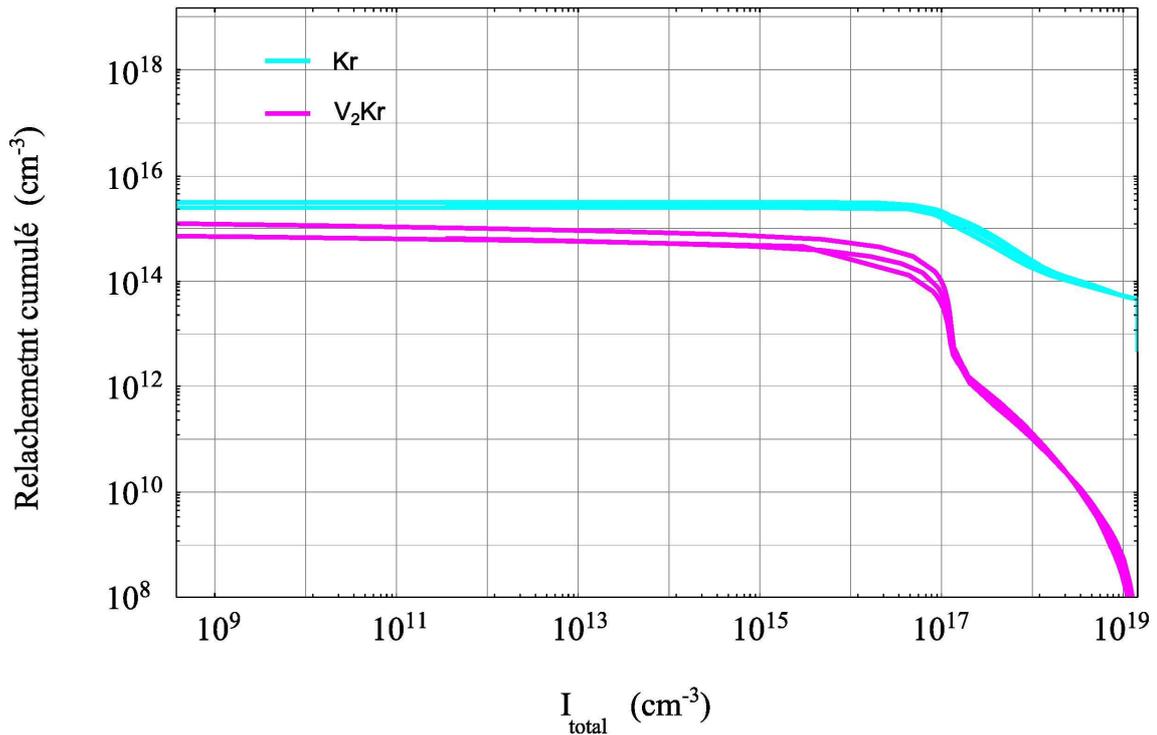


Figure 58 : Formes de krypton relâché en fonction de la concentration totale en SIA à 1150, 1250 et 1350°C (les courbes correspondant aux trois températures sont pratiquement superposées).

#### 4.4.3 Un deuxième résultat : des mécanismes d'évolution des défauts

Reprenons les grandes lignes de l'évolution des auto-défauts et du krypton lors du recuit à 1250°C.

Pour les auto-défauts, l'évolution est pratiquement identique à celle calculée sans gaz : agrégation des lacunes libres, dissociation des bulles par émission de lacunes libres, destruction des boucles restantes par les lacunes thermiques provenant de la surface. Le gaz modifie cependant le deuxième régime : il limite fortement l'émission de lacunes, maintenant ainsi les bulles sur la courbe d'équilibre et empêchant leur disparition totale comme le montre la Figure 59 : toutes les courbes se superposent pratiquement, sauf celles des bulles et, dans une moindre mesure, des lacunes libres. Par ailleurs, cette figure montre bien que la coordonnées de réaction SIA est adaptée pour les deux séries de calculs (avec un petit décalage en abscisse entre les cas avec et sans gaz).

En ce qui concerne le krypton, nous retiendrons les trois étapes suivantes :

- La première correspond au piégeage du Kr implanté par les défauts lacunaires (V et V<sub>3</sub>). Cette étape est très brève puisqu'au bout de  $4.10^{-4}$  s de recuit la majorité du Kr est piégé (VKr et V<sub>3</sub>Kr).
- Le Kr est ensuite régénéré par la réaction des VKr avec les I libres produits (à faible concentration mais cinétique assez importante) lors de la destruction des boucles par les lacunes. A 1250°C cette étape persiste quelques heures, mais est d'autant plus courte que la température est élevée.

- Quand il n'y a plus de SIA, la formation de Kr est interrompue.  $V_2\text{Kr}$  devient alors la seule espèce de krypton mobile, (produite par la dissociation des  $V_3\text{Kr}$  et par la capture des lacunes de surface par les  $V\text{Kr}$ ) et est lentement relâché. Cette étape se poursuit jusqu'à la fin de l'expérience, à toutes températures.

La Figure 59 montre également que l'abscisse SIA convient pour les différentes spéciations du gaz.

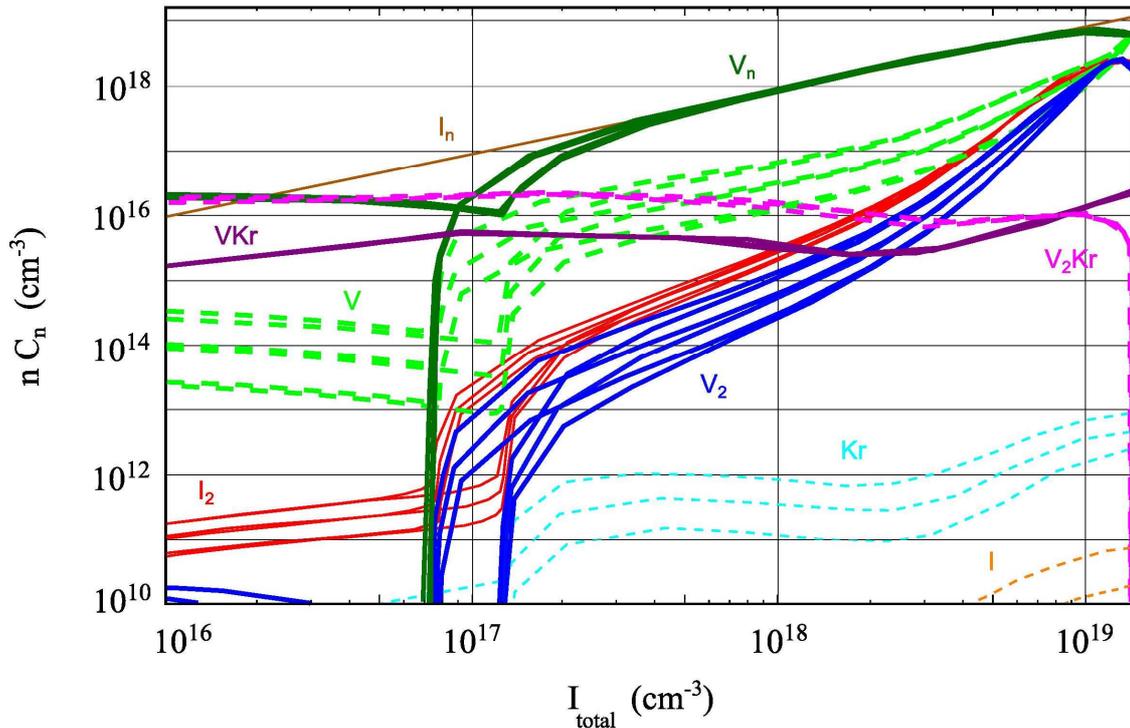


Figure 59 : Comparaison de l'évolution des concentrations entre les simulations avec et sans gaz (en abscisse, la concentration totale en SIA).

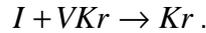
## 4.5 DISCUSSION

### 4.5.1 Critique de l'estimation préliminaire de l'énergie de migration du $V_2\text{Kr}$

L'analyse du relâchement (§4.4.2.2.4) nous conduit à revenir sur l'interprétation avancée en début de chapitre (§4.3.2). En effet, contrairement à ce que nous avons initialement supposé pour le recuit à 1150°C, le relâchement aux temps long n'est pas le fait du krypton substitutionnel ( $V_2\text{Kr}$ ) mais essentiellement du krypton interstitiel (Kr). La pente du relâchement lors de ce régime est similaire à celle du  $V_2\text{Kr}$ , mais par un concours de circonstance. Ceci n'a cependant pas d'influence sur les résultats dans la mesure où cette interprétation nous a seulement donné le point de départ de l'ajustement de l'énergie de migration de  $V_2\text{Kr}$ , qui a in fine été ajustée, comme les autres énergies, sur l'ensemble des résultats.

## 4.5.2 Mécanisme de formation du Kr

Dans nos simulations nous avons mis en évidence la formation de krypton interstitiel suivant la réaction :



Cette réaction est importante dans notre interprétation du relâchement puisque nous l'avons identifiée comme la cause principale du relâchement du krypton sous forme interstitielle.

Le mécanisme par lequel un krypton substitutionnel (VKr) est poussé en position interstitielle par un SIA (I) est schématisé sur la Figure 60. Ce mécanisme a déjà été rapporté dans la littérature et est désigné sous le terme de mécanisme de remplacement ou "kick-out" [Ortiz, 2007]. Il a notamment été étudié par ab initio dans le cas d'He dans du Fe [Fu, 2007].

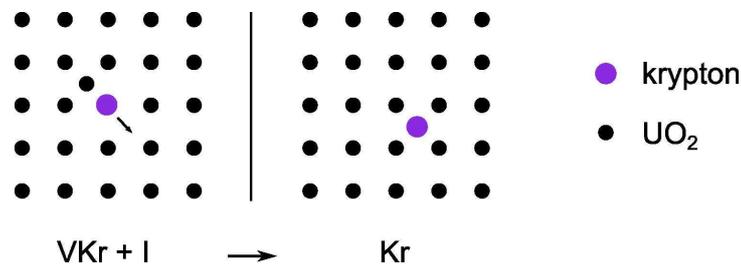


Figure 60 : Mécanisme de remplacement ou "kick-out" conduisant à la formation d'un krypton interstitiel (plan {100}).

Puisque cette réaction conduit à la formation d'un krypton interstitiel très insoluble, on pourrait s'attendre à ce qu'elle se produise peu. Or l'énergie libre de la réaction inverse (équivalente à la "dissociation" du Kr) est très élevée (6,8 eV), parce que l'auto-interstitiel est encore plus "insoluble" que le Kr, ce qui la rend pratiquement impossible. La réaction de capture est ainsi pratiquement irréversible et son taux de réaction s'écrit :

$$4\pi(R_{VKr} + R_I + R_0)D_I C_I C_{VKr},$$

avec :

$$D_I = D_0 e^{-\frac{0,7\text{eV}}{kT}}.$$

L'énergie d'activation de cette réaction correspond donc seulement à l'énergie de migration du SIA (0,7 eV). On peut s'interroger sur la validité d'une si petite valeur et s'il n'y a pas une barrière d'activation spécifique de ce mécanisme. Notons cependant qu'une énergie d'activation du même ordre pour une réaction similaire (He dans le Fe) a également été trouvée dans l'étude précédemment citée. En effet, les auteurs trouvent par calculs de structure électronique une valeur de 0,2 eV pour le remplacement d'un atome d'He par un Fe. Bien que réalisée dans un autre matériau, cette étude donne du crédit à la valeur utilisée dans ce travail.

## 4.5.3 Etude de sensibilité

Nous allons maintenant évaluer la sensibilité du relâchement simulé vis-à-vis des paramètres ajustés, à savoir les énergies de migration des quatre espèces mobiles (Tableau 13), et des paramètres que nous avons considérés comme imposés par hypothèse. Le code couleur des figures de cette partie est le suivant : en noir seront représentées les courbes obtenues avec les valeurs retenues, et en couleur celles obtenues après variation d'un paramètre. Cette analyse sera réalisée à 1250°C.

### 4.5.3.1 Paramètres ajustés

#### 4.5.3.1.1 $E_m(V)$

Lors de l'ajustement des paramètres nous avons trouvé une énergie de migration de 3 eV pour les lacunes. Nous allons maintenant évaluer l'effet de ce paramètre sur le relâchement. Son influence pour une variation de 0,1 eV par rapport à cette valeur est représentée sur la Figure 61 ; on constate que le relâchement est sensible à cette énergie. En particulier, la durée et l'intensité du 2<sup>ème</sup> régime en dépendent fortement. Avant d'analyser cette différence de comportement, notons que l'influence des V sur le relâchement n'est pas étonnante vu le rôle qu'elles jouent dans la formation du Kr (destruction des boucles et libération d'auto-interstitiels).

Plus précisément, tant que  $I_{\text{total}} > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , les évolutions en fonction de cette quantité sont confondues. Ainsi, le système à petite énergie de migration (2,9 eV) évolue plus vite en temps (puisque à chaque instant le taux d'émission de V, proportionnel à  $D_V$ , est plus élevé), et inversement pour l'autre. Au-delà de cette limite, le relâchement est porté par  $V_2\text{Kr}$ , et les trois systèmes évoluent au même rythme : les pentes sont identiques pour les cas 2,9 et 3 eV, tandis que le cas 3,1 eV n'a pas encore atteint le 3<sup>ème</sup> régime. Cependant deux points n'ont pas pu être élucidés pour le moment.

- Pour quelle raison le cas 2,9 eV n'atteint pas le même niveau de relâchement que le cas de base en fin de 2<sup>ème</sup> régime ?
- Comment se fait-il que le cas 3,1 eV dépasse le cas de base (qu'on le considère en 2<sup>ème</sup> ou en 3<sup>ème</sup> régime) ?

Pour résumer, la mobilité des V impacte le relâchement car elle affecte indirectement la formation du Kr. Plus les V sont mobiles, et plus le relâchement du Kr est bref et intense.

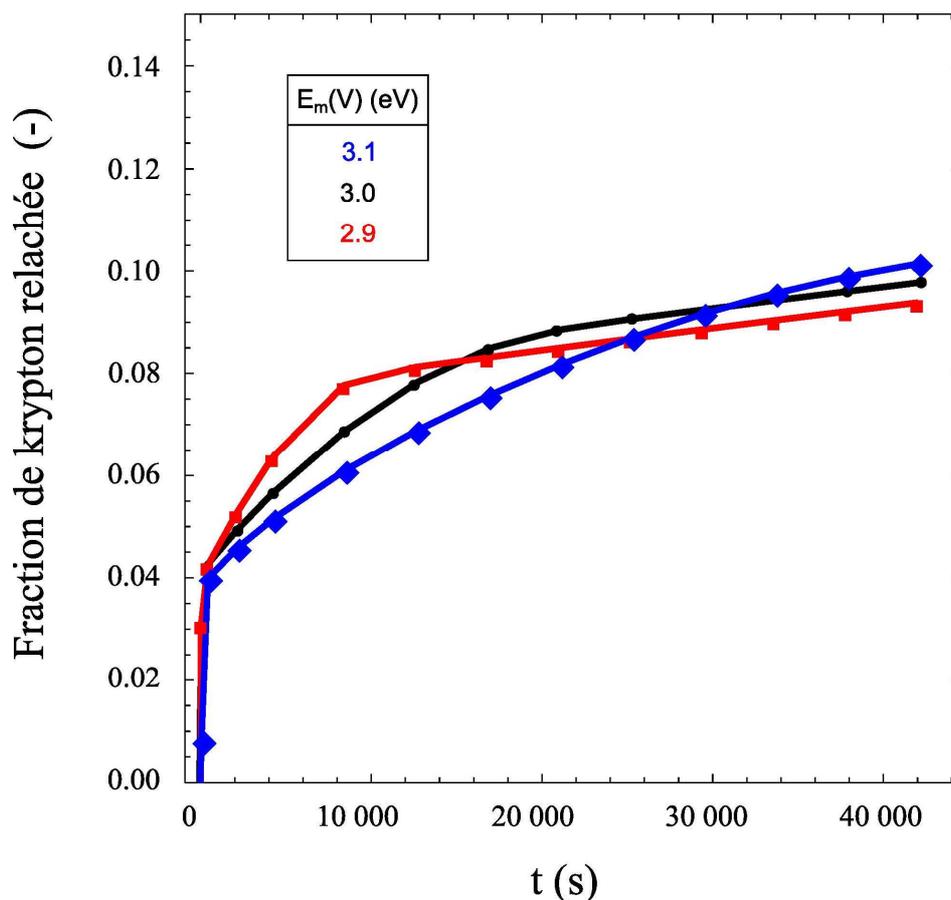


Figure 61 : Influence de la mobilité des V sur le relâchement.

#### 4.5.3.1.2 $E_m(I)$

Intéressons-nous maintenant à l'effet de l'énergie de migration des SIA sur le relâchement. A priori, on ne s'attend pas à une forte influence de ce paramètre si on admet que la coordonnée de réaction  $I_{total}$  (image des lacunes émises) est valable également pour ces autres énergies de migration, puisque le nombre de lacunes émises ne dépend pas de l'énergie de migration des I. La Figure 62 présente le relâchement pour des énergies de +/- 0,1 eV autour de la valeur de base. Pour l'énergie la plus élevée, les courbes sont superposées, ce qui est conforme à l'intuition. En revanche pour 0,6 eV il y a une différence forte de comportement. Le 2<sup>ème</sup> régime semble très tôt faire la place au 3<sup>ème</sup> pour une raison qui reste à préciser. Vraisemblablement, à la faveur de la diminution de l'énergie de migration, un autre mécanisme réactionnel (par exemple la dissociation du  $I_2$ ) prend le pas sur les mécanismes dominants des autres situations.

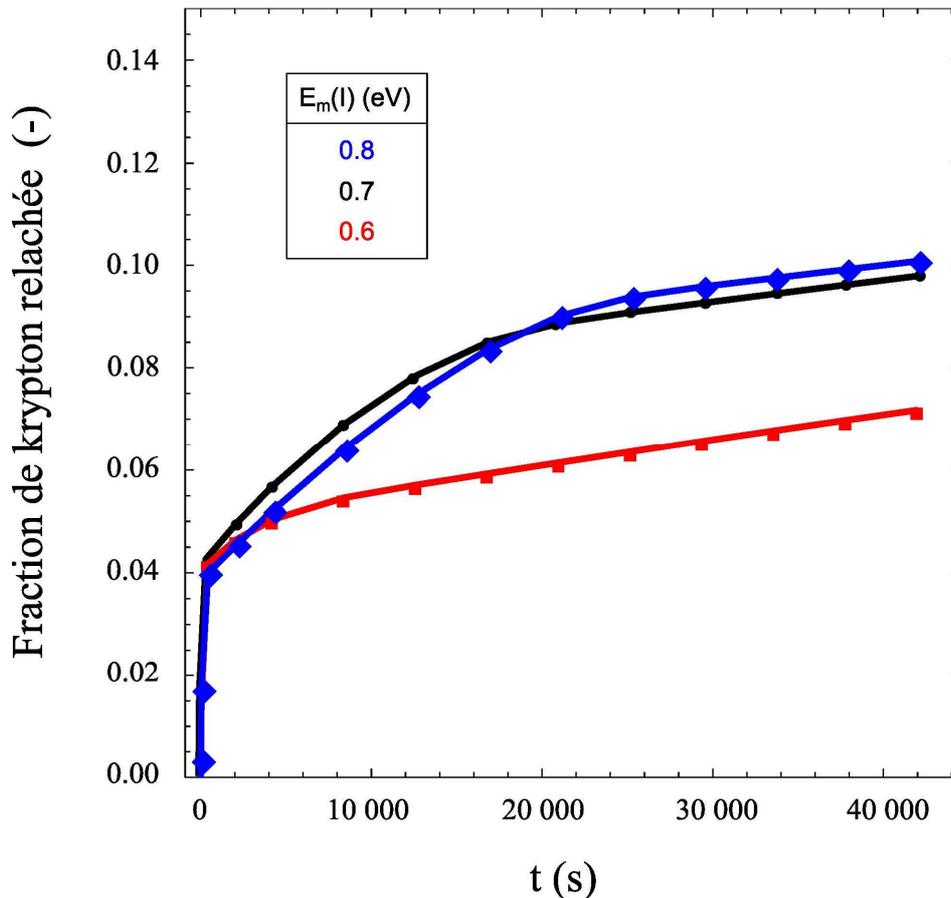


Figure 62 : Influence de la mobilité des SIA sur le relâchement.

#### 4.5.3.1.3 $E_m(Kr)$

On peut s'attendre a priori à une forte influence de l'énergie de migration du Kr sur le relâchement. Celui-ci se montre pourtant relativement peu sensible à ce paramètre, et nous l'avons donc représenté sur la Figure 63 pour une variation de 0,5 eV (au lieu de 0,1) de l'énergie de migration du Kr autour de sa valeur retenue (2,2 eV). On constate alors que les courbes ont la même allure, avec en particulier des changements de régime concomitants, mais que la simulation avec l'énergie de migration des Kr la plus faible (1,7 eV) conduit à un relâchement plus élevé.

Au premier ordre, on s'attend à voir, comme dans la plupart des cas précédents, tous les graphes superposés en abscisse  $I_{total}$ . D'autre part, comme la quantité d'interstitiels titrés ne dépend pas du krypton qui est en quantité négligeable, le parcours de l'abscisse  $I_{total}$  se fait à la même vitesse pour les trois énergies ; les graphes en temps devraient donc également être superposés. C'est ce qu'on observe pour 2,2 et 2,7 eV, ainsi que pour la bouffée du cas 1,7 eV (c'est-à-dire jusqu'au milieu du 2<sup>ème</sup> régime).

Dans ce dernier cas, pour la fin du 2<sup>ème</sup> régime, soit depuis la bouffée jusqu'à 19 000 s, l'émission de Kr par le  $V_2Kr_2$  devient une réaction importante<sup>63</sup> non pilotée par les auto-interstitiels, qui apporte un nouveau mécanisme de relâchement et qui explique que les courbes ne se superposent plus en  $I_{total}$ .

<sup>63</sup> La concentration de  $V_2Kr_2$  est identique dans les trois simulations, mais le coefficient d'émission du Kr augmente avec sa diffusivité.

Lorsque la population de boucles disparaît et que la formation de Kr s'arrête ( $t > 19\,000$  s), le krypton est relâché sous la forme de  $V_2Kr$  avec la même cinétique dans les trois simulations (la concentration en  $V_2Kr$  est équivalente dans les trois cas parce qu'il se forme majoritairement par la réaction des VKr avec les V, et que la cinétique de formation des VKr est pilotée aux temps long par la mobilité des V).

En résumé, dès que l'énergie de migration des Kr permet la dissociation de  $V_2Kr_2$ , elle impacte le relâchement.

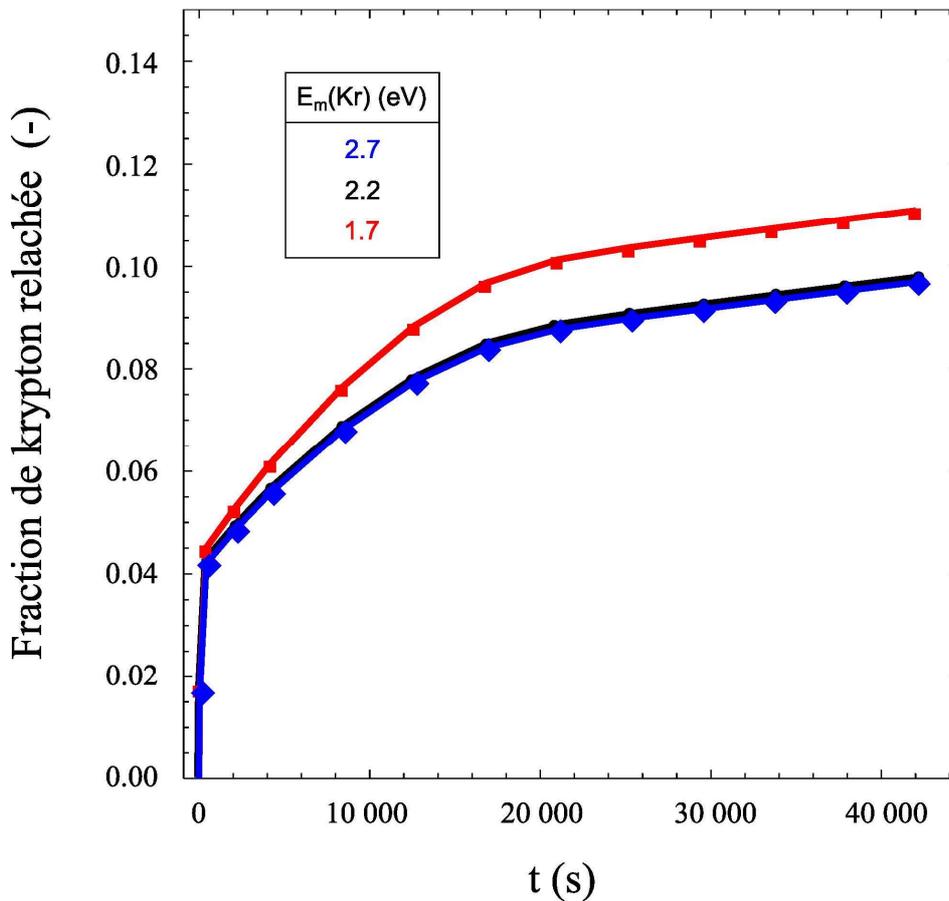


Figure 63 : Influence de la mobilité des Kr sur le relâchement.

#### 4.5.3.1.4 $Em(V_2Kr)$

L'influence d'une petite variation de l'énergie de migration du  $V_2Kr$  est représentée sur la Figure 64. Grâce aux analyses précédentes, son interprétation est immédiate.

Puisque la bouffée est due au relâchement du Kr, elle est de même intensité dans toutes les simulations.

Lors du 2<sup>ième</sup> régime, le Kr est toujours l'espèce majoritairement relâchée mais la contribution du  $V_2Kr$  n'est pas nulle pour autant, surtout lorsque son énergie de migration est faible. C'est la raison pour laquelle le relâchement est un peu plus intense lorsque le  $V_2Kr$  est plus mobile.

Le  $V_2Kr$  étant l'espèce relâchée lors du 3<sup>ième</sup> régime, la différence de cinétique mise en évidence sur la figure n'est pas surprenante, car elle est en  $D_{V_2Kr}t / L^2$ .

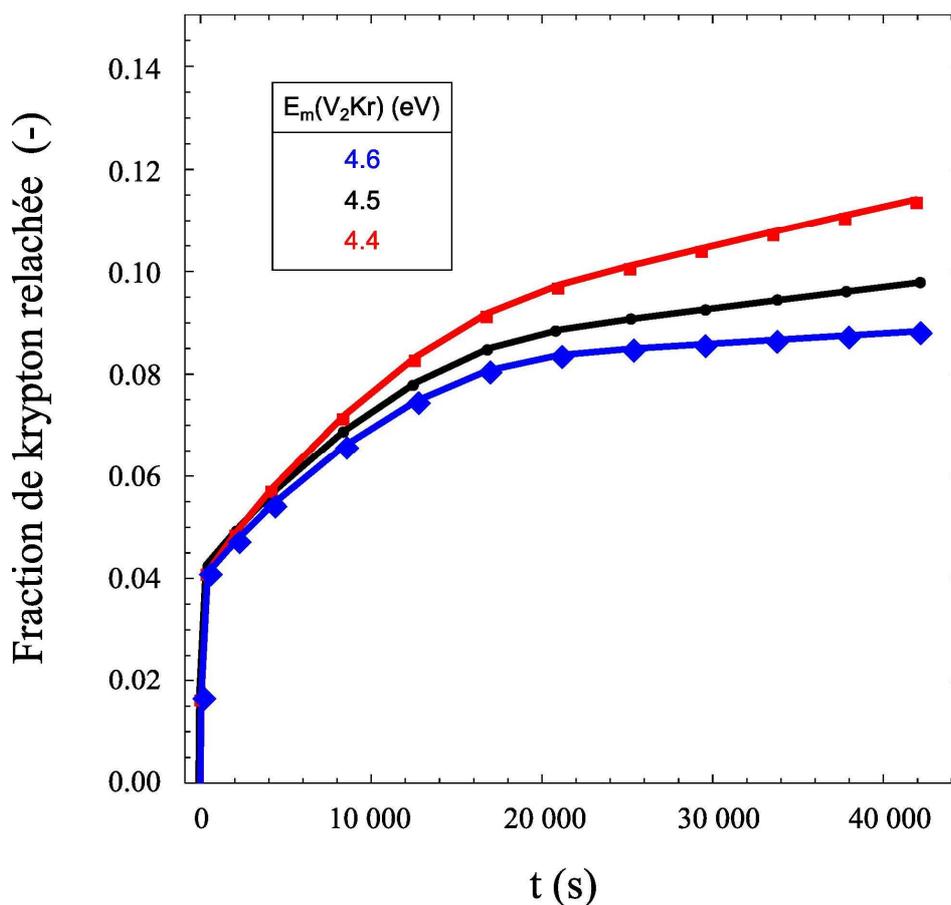


Figure 64 : Influence de la mobilité des  $V_2Kr$  sur le relâchement.

### 4.5.3.2 Paramètres imposés

#### 4.5.3.2.1 Vecteur de Burgers

Dans le §3.3.3.2.1 nous avons commenté notre choix pour le vecteur de Burgers d'une valeur  $b = 0,116$  nm au lieu de la valeur de  $0,316$  nm, plus conforme à la géométrie attendue des dislocations dans l' $UO_2$ . La valeur  $b = 0,116$  nm, retenue parmi les valeurs ( $0,016$  ;  $0,116$  ;  $0,216$  ;  $0,316$ ), permettait d'assurer un bi-interstitiel stable et une dépendance "raisonnable" de l'énergie de liaison vis-à-vis de la taille de boucle, sachant qu'en tout état de cause, l'énergie de liaison des boucles doit valoir celle du bi-interstitiel pour  $n = 2$  et tendre vers l'énergie de formation de l'interstitiel pour  $n \rightarrow \infty$ . Ce paramètre  $b$  doit donc être compris comme un "vecteur de Burgers effectif" permettant de décrire correctement l'énergétique des petites boucles mais ne représentant en aucun cas leur vecteur de Burgers réel. En regard du peu d'informations disponibles sur cette énergétique, il aurait été logique de considérer  $b$  comme un paramètre ajustable, au même titre que les énergies de migration des mobiles. Or, ce paramètre a été fixé une fois pour toute parce que la procédure rudimentaire d'ajustement utilisée aurait conduit à des temps de calcul très longs. Pour évaluer les conséquences de cette simplification, nous allons cependant nous intéresser a posteriori à son influence sur le relâchement et tenter d'en comprendre l'origine.

La Figure 65 représente les relâchements simulés pour une variation de  $0,001$  nm du vecteur de Burgers. Bien que petite, cette variation a un effet visible sur le relâchement. Nous savons que  $b$

intervient dans le calcul de l'énergie de formation des boucles, et donc dans leur énergie de liaison. Puisque le coefficient d'émission d'un interstitiel varie exponentiellement avec cette énergie, une petite variation de  $b$  suffit à influencer l'émission des interstitiels. En l'occurrence, dans le cas qui nous intéresse, une variation de 0,001 nm est suffisante pour impacter le coefficient d'émission d'un I par un  $I_2$  : augmenter  $b$  accroît l'émission des I et donc la formation des Kr (Éq. 44), et son relâchement. Par ailleurs, il n'est pas surprenant que  $b$  n'ait pas d'influence sur la cinétique de relâchement lors du 3<sup>ième</sup> régime, puisque les interstitiels ont alors pratiquement disparu.

Cette analyse montre donc l'importance de la thermodynamique des petites boucles dans l'étude du comportement du gaz dans l' $UO_2$  et milite fortement pour des études spécifiques de ce point et à défaut pour un ajustement du vecteur de Burgers lors de l'interprétation des expériences de recuit.

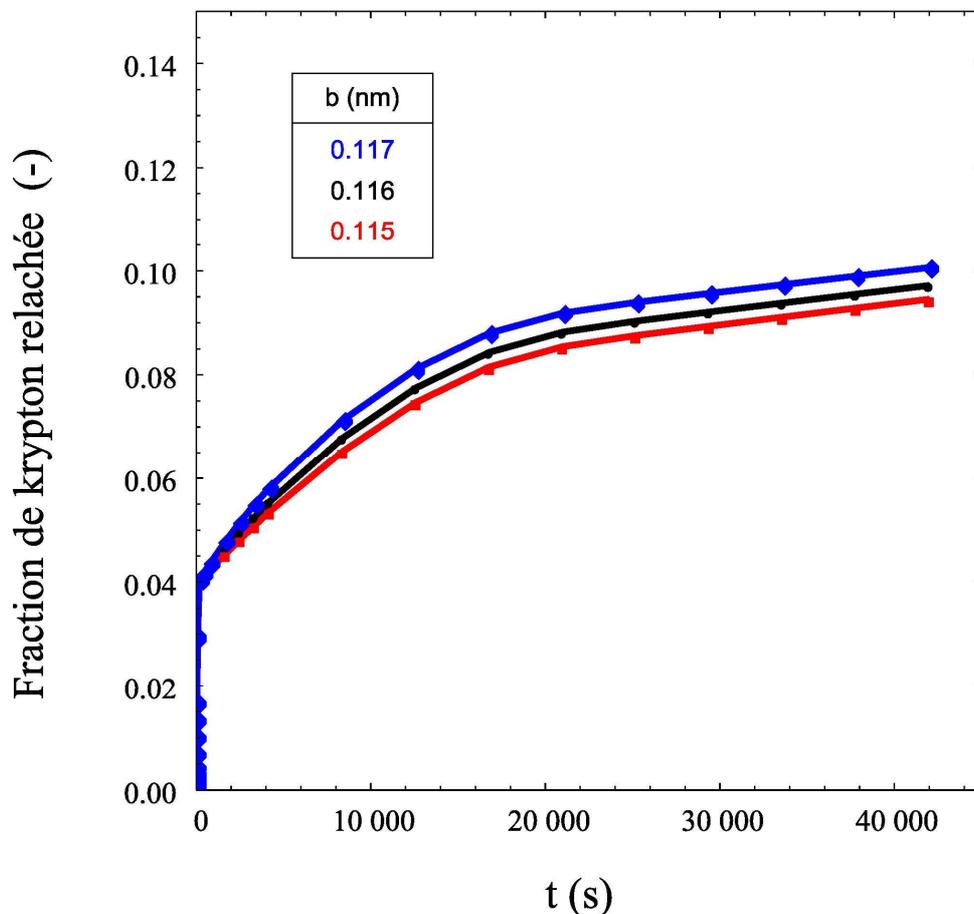


Figure 65 : Effet du vecteur de Burgers sur le relâchement simulé.

#### 4.5.3.2.2 Terme source

Abordons ici brièvement la question du terme source. Contrairement à ce que le format nécessairement condensé de ce travail d'écriture laisserait sous-entendre, le terme source présenté au Tableau 4 n'est pas celui que nous avons utilisé de prime abord. Avant de l'évaluer à partir de calculs de DM, nous l'avons déterminé à partir d'observations MET : nous supposons alors que les cavités étaient créées à leur taille de régime permanent (entre 1 et 2 nm de diamètre) et les boucles à la taille où elles commencent à être résolues ( $\sim 2$  nm). Notre terme source comportait ainsi des  $V_{40}$  et des  $I_{15}$ , au lieu des  $V_3$  et  $I_3$ . Or, avec cette distribution de régime permanent de tailles des amas créés,

le modèle était incapable de reproduire le relâchement aux trois températures de recuits. Une analyse plus fine de l'implantation, conduite pour expliquer cet échec, montrait que les cascades ne se superposent pratiquement pas à cette faible fluence (§4.3.1.1), ce qui bien sûr est incompatible avec l'idée de régime permanent et nous a conduits à utiliser les données brutes de la DM pour spécifier la taille des amas à l'implantation. Comme nous l'avons vu, ce nouveau terme source permet de reproduire raisonnablement le relâchement aux différentes températures.

Ce constat nous amène à penser que le modèle gagnerait encore à voir son terme source précisé, tant en termes de distribution de tailles que du point de vue des mécanismes (prise en compte des corrélations spatiales et temporelles du terme source) [Jourdan, 2012].

#### 4.5.4 Comparaison des coefficients de diffusion du krypton

Dans cette dernière partie, nous souhaitons comparer le coefficient de diffusion du krypton substitutionnel ( $V_2\text{Kr}$ ) à celui obtenu dans l'étude de Michel [Michel, 2011], qui à notre connaissance est la seule étude portant sur la diffusion du krypton en volume dans le dioxyde d'uranium.

Pour déterminer une loi d'Arrhenius de la diffusion plusieurs coefficients de diffusion à différentes températures sont nécessaires. Dans la présente étude et celle de Michel, ils ont été déterminés à partir des mêmes courbes de relâchement mais suivant deux modèles différents.

- Dans notre étude, nous avons considéré pour simplifier que les facteurs pré-exponentiels des espèces mobiles sont identiques et qu'ils vérifient Éq. 27. L'énergie de migration pour chaque isotherme a ensuite été déterminée à partir de Éq. 43 (Figure 46) et dépend donc de la force de puits de la surface. Les coefficients de diffusion correspondants sont représentés en points bleus sur la Figure 66. La loi d'Arrhenius que nous avons retenue est celle qui permet de reproduire au mieux ces trois isothermes, par ajustement de l'énergie de migration sur un intervalle contenant les trois valeurs obtenues précédemment (Tableau 13). Elle s'écrit :

$$D = 0,03 e^{-\frac{4,5 \text{ (eV)}}{kT}} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$$

et est représentée en trait plein de couleur bleu sur la figure. Cependant, l'analyse que nous avons menée montre que l'ajustement graphique n'est a posteriori valable que sur les deux points de température les plus élevées (1350 et 1250 °C). En faisant porter le poids de l'ajustement sur ces derniers, on obtient alors la loi suivante :

$$D = 0,03 e^{-\frac{4,55}{kT}} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)},$$

représentée en pointillés bleus sur la même figure.

- Dans l'étude de Michel, les isothermes ont été modélisées sur la base de la deuxième loi de Fick avec deux coefficients de diffusion. Un premier coefficient "de surface" vise à modéliser le relâchement rapide, tandis que le deuxième coefficient, "de volume", vise à modéliser le relâchement lent. Pour chaque isotherme, ces deux coefficients ainsi qu'un paramètre décrivant la transition de l'un à l'autre ont été ajustés. Les valeurs obtenues pour la diffusion du krypton en volume sont représentés en points verts sur la Figure 66 Après ajustement du

facteur pré-exponentiel et de l'énergie de migration, la loi d'Arrhenius proposée par Michel pour le relâchement lent est alors :

$$D = 6,7.10^{-13} e^{-\frac{1,4}{kT}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}).$$

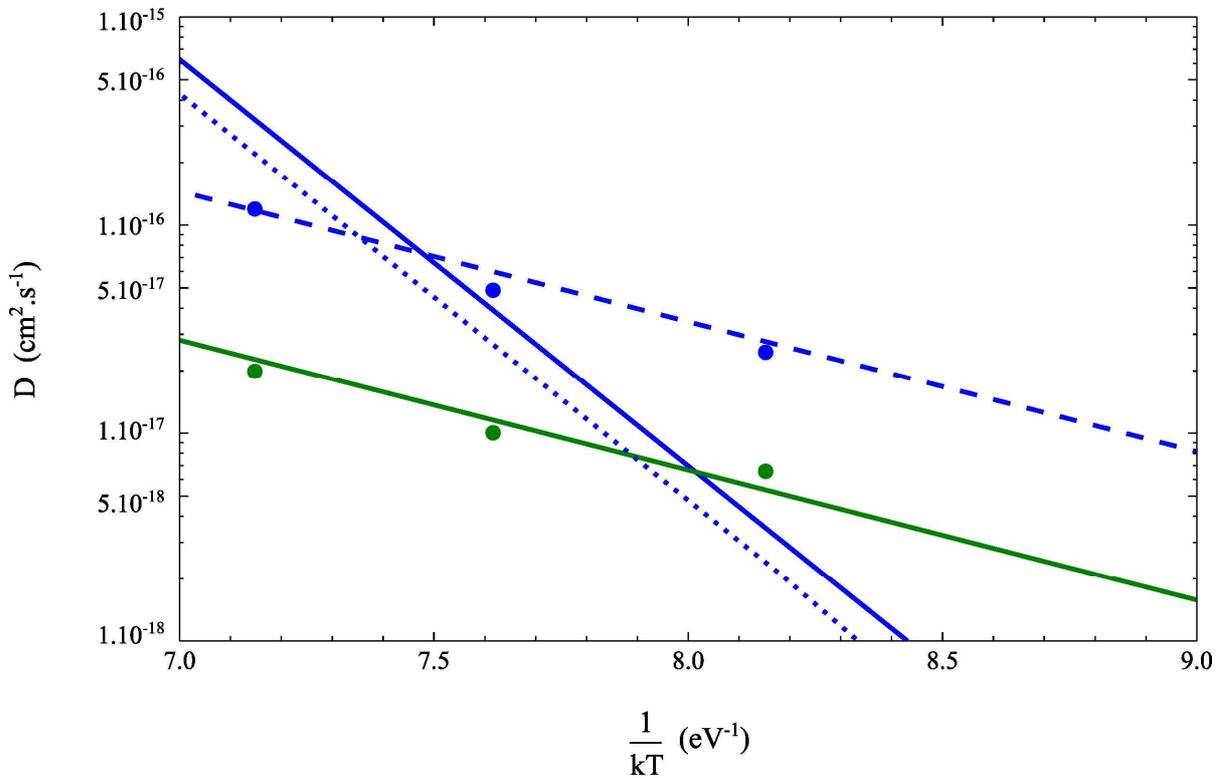


Figure 66 : Comparaison de nos résultats (en bleu), à ceux de Michel (en vert).

La loi d'Arrhenius déterminée par Michel présente un facteur pré-exponentiel et une énergie d'activation inférieurs aux nôtres. Cette constatation nous conduit à faire deux remarques :

- En ajustant également le facteur pré-exponentiel nous aurions trouvé une loi très similaire à celle de Michel, donnée par :

$$D = 3,5.10^{-12} e^{-\frac{1,4}{kT}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

et représentée en tirés sur la Figure 66.

- Nous sommes confiants sur la diffusivité que nous proposons pour plusieurs raisons. Tout d'abord, toutes les expressions donnent malgré tout des résultats similaires sur l'intervalle de température étudiée (200°C). Ensuite, les incertitudes (sur la stœchiométrie, etc) doivent permettre des écarts importants sur les énergies de migration. Enfin, nous avons fait l'hypothèse que le facteur pré-exponentiel  $D_0$  (Éq. 27) doit être proche de celui donné par la fréquence de Debye, bien que Michel en trouve un de dix ordres de grandeur inférieur. Une étude devrait être menée pour préciser si une telle variation est possible.

## 4.6 CONCLUSION

---

Dans ce chapitre nous avons appliqué notre modèle de dynamique d'amas au recuit d'échantillons implantés à faible fluence, afin de proposer une interprétation des courbes de relâchement. Celles-ci ont été raisonnablement reproduites par la prise en compte de deux espèces mobiles de krypton, l'une interstitielle (Kr) et l'autre substitutionnelle ( $V_2Kr$ ). L'énergie de migration de cette dernière a pu être estimée directement à partir des courbes de relâchement expérimentales, puis confirmée par DA. Celle du Kr et des deux autres défauts considérés mobiles (V et I) ont été ajustées pour reproduire au mieux ces courbes. L'analyse qui a suivi a permis de dégager plusieurs résultats importants. Les principaux sont les suivants :

- Trois régimes de relâchement ont été mis en évidence. Lors du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ième</sup> régime, le krypton est transporté sous forme interstitielle (Kr) vers la surface, tandis que lors du 3<sup>ième</sup>, le krypton substitutionnel ( $V_2Kr$ ) est le vecteur majeur du relâchement. Le Kr assure donc une proportion significative du relâchement lors des expériences de recuit, particulièrement à plus basse température.
- La réaction qui permet de maintenir le Kr en solution et qui rend possible le 2<sup>ième</sup> régime de relâchement est celle où un I éjecte le Kr d'un VKr :  $I + VKr \rightarrow Kr$ . Ce mécanisme pourrait être une alternative à la remise en solution balistique évoquée pour expliquer le relâchement de gaz de fission en irradiation.
- Quelle que soit la température, dans le domaine de paramètres étudié, le système suit toujours le même chemin réactionnel. La dynamique est pilotée par le recuit des défauts, notamment le titrage des boucles par les lacunes, ces dernières étant d'abord issues de la dissociation des bulles/cavités puis de la surface.

## 4.7 REFERENCES

---

- Andersson, D. A., Nerikar, P. V., & Stanek, C. R. (2011). U and Xe transport in UO<sub>2+x</sub>: DFT calculations. *Physical Review B*, 84.
- Balescu, R. (1975). *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*.
- Bernard, L. C., Jacoud, J. L., & Vesco, P. (2002). An efficient model for the analysis of fission gas release. *Journal of Nuclear Materials*, 302(2–3), 125-134.
- Brailsford. (1976). Point defect sink strengths and void-swelling.
- Brearley, I. R., & MacInnes, D. A. (1980). An Improved Equation of State for Inert Gases at High Pressures. *Journal of Nuclear Materials*, 95.
- Van Brutzel, L., Rarivomanantsoa, M., & Ghaleb, D. (2006). Displacement cascade initiated with the realistic energy of the recoil nucleus in UO<sub>2</sub> matrix by molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Materials*, 354(1–3), 28-35.

- Bullough, R., Hayns, M. R., & Wood, M. H. (1980). Sink strengths for thin film surfaces and grain boundaries. *Journal of Nuclear Materials*, 90.
- Callister, W. D. (2007). *Materials Science and Engineering*.
- Casanova, E. (1998). *Comportement des gaz de fission dans un combustible irradié en transitoire de puissance*.
- Castell, M. R. (2003). Wulff shape of microscopic voids in UO<sub>2</sub> crystals. *Physical Review B*, 68(23), 235411.
- Cayet, N., Baron, D., & Beguin, S. (1998). CYRANO3: EDF's fuel rod behaviour code: presentation and overview of its qualification on HRP and various other experiments. *Proceedings of the Seminar on Thermal Performance of High Burn-up LWR Fuel*. OECD Publishing.
- Christien, F., & Barbu, A. (2004). Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3), 90-96.
- Clouet, E., Barbu, A., Lae, L., & Martin, G. (2005). Precipitation kinetics of Al<sub>3</sub>Zr and Al<sub>3</sub>Sc in Al alloys modeled with cluster dynamics. *Acta Materialia*, 53.
- Cornell, R. M., & Turnbull, J. A. (1971). The nucleation of bubbles and resolution effects in UO<sub>2</sub> irradiated at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 41.
- Cunningham, M. E., Freshley, M. D., & Lanning, D. D. (1993). Fission gas release during power bumping at high burnup. *Journal of Nuclear Materials*, 200(1), 24-40.
- Dalla Torre, J., Fu, C.-C., Willaime, F., Barbu, A., & Bocquet, J.-L. (2006). Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron: Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3), 42-49.
- Dorado, B. (2010). *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations*.
- Dorado, B., Freyss, M., & Martin, G. (2009). GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 69(2), 203-209.
- Evans, J. H., van Veen, A., & Westerduin, K. T. (1992). A TEM and TDS study of gas release from bubbles in krypton-implanted uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 195(3), 250-259.
- Fraczkiewicz, M. (2010). *Dopage au Cr de UO<sub>2</sub> : modifications physiques induites*.

- Fu, C., & Willaime, F. (2007). Interaction between helium and self-defects in alpha-iron from first principles. *Journal of Nuclear Materials*, 367, 244-250.
- Garcia, P. (1997). Modelling the steady state and transient mechanical behaviour of fuel rods. *Transactions of the 14th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology*. Présenté à SM.iRT 14, Lyon, France.
- Garcia, P., Martin, G., Sabathier, C., Carlot, G., Michel, A., Martin, P., Dorado, B., et al. (2012). Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 277(0), 98-108.
- Garcia, P., Struzik, C., & Agard, M. (1998). The effect of fission gas swelling on cladding strains during power ramp tests. Présenté à IAEA Technical comitee meeting.
- Govers, K. (2010). On the solution and migration of single Xe atoms in UO<sub>2</sub> – An interatomic potentials study. *Journal of Nuclear Materials*, 405.
- Grimes, R. W., Catlow, C. R. A., & Stoneham, A. M. (1989). Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(10), 1856–1860.
- Hall, R. O. A., Mortimer, M. J., & Mortimer, D. A. (1987). Surface energy measurements on UO<sub>2</sub>: a critical review. *Journal of Nuclear Materials*, 148, 237-256.
- Hansen, J. P., & McDonald, I. R. (2006). *Theory of Simple Liquids* (3<sup>e</sup> éd.).
- Huang, M., Schwen, D., & Averback, R. S. (2010). Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution. *Journal of Nuclear Materials*, 399(2-3), 175-180.
- Jonnet, J., Uffelen, P. V., & Wiss, T. (2008). Growth mechanisms of interstitial loops in alpha-doped UO<sub>2</sub> samples. *Journal of Nuclear Materials*.
- Jourdan, T., & Crocombette, J.-P. (2012). Rate theory cluster dynamics simulations including spatial correlations within displacement cascades. *Physical Review B*, 86(5), 054113.
- Jourdan, T., Fu, C. C., Joly, L., Bocquet, J. L., Caturla, M. J., & Willaime, F. (2011). Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped  $\alpha$ -iron. *Physica Scripta*, T145, 014049.

- Kashibe, S., Une, K., & Nogita, K. (1993). Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6-83 GWd/t. *Journal of Nuclear Materials*, 206.
- Kornelsen, E. V. (1972). The interaction of injected helium with lattice defects in a tungsten crystal. *Radiation Effects*, 13(3-4), 227-236.
- Liu, X.-Y., Uberuaga, B. P., Andersson, D. A., Stanek, C. R., & Sickafus, K. E. (2011). Mechanism for transient migration of xenon in UO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 98, 151902.
- Lucas, G., & Schäublin, R. (2009). Stability of helium bubbles in alpha-iron: A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 386–388(0), 360-362.
- Maillard, S. (2012). *Thermodynamique d'un gaz d'amas*.
- Marian, J., & Bulatov, V. (2011). Stochastic Cluster Dynamics Method for Simulations of Multispecies Irradiation Damage Accumulation.
- Martin, G., Garcia, P., Maillard, S., Van Brutzel, L., & Dorado, B. (2010a). *Etude par dynamique moléculaire classique des défauts d'irradiation dans UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 09-006). CEA.
- Martin, G., Garcia, P., & Sabathier, C. (2010b). Irradiation-induced heterogeneous nucleation in UO<sub>2</sub>. *Physics Letters A*.
- Martin, P., Garcia, P., Carlot, G., Sabathier, C., Valot, C., Nassif, V., Proux, O., et al. (2008). XAS characterisation of xenon bubbles in uranium dioxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13), 2887-2891.
- Matzke, H. J. (1986). Diffusion processes in nuclear fuels. *Journal of the Less Common Metals*, 121, 537-564.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids Fundamentals*.
- Michel, A. (2011). *Etude du comportement des gaz de fission dans UO<sub>2</sub> : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles*.
- Michel, A., Sabathier, C., Carlot, G., Kaïtasov, O., Bouffard, S., Garcia, P., & Valot, C. (2011). An in situ TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO<sub>2</sub>. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, In Press.

- Murphy, S. T., Chartier, A., Van Brutzel, L., & Crocombette, J.-P. (2012). Free energy of Xe incorporation at point defects and in nanovoids and bubbles in UO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(14), 144102.
- Nelson, R. S. (1969). The stability of gas bubbles in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 31(2), 153-161.
- Nogita, K., & Une, K. (1998). High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO<sub>2</sub> fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141.
- Noirot, J., Aubrun, I., Desgranges, Hanifi, & Lamontagne. (2009). High burnup changes in UO<sub>2</sub> fuels irradiated up to 83 GWd/t in M5® claddings. *Nuclear engineering and technology*, 41, 155.
- Noirot, J., Noirot, L., Desgranges, L., Lamontagne, Blay, Pasquet, & Muller. (2004). Fission gas inventory in PWR High burnup fuel: experimental characterisation and modelling. *Proceedings of the 2004 International Meeting on LWR Fuel Performance Orlando, Florida, September 19-22, 2004*. Orlando.
- Noirot, L. (2006a). MARGARET: an advanced mechanistic model of fission gas behavior in nuclear fuel. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 43.
- Noirot, L. (2006b). *Validation du modèle MARGARET dans le domaine des crayons UO<sub>2</sub>* (Note Technique No. 06-029). CEA.
- Noirot, L. (2011). MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior. *Nuclear Engineering and Design, In Press, Corrected Proof*.
- Olander, D. R. (1976). *Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements*.
- Ortiz, C. J., Caturla, M. J., Fu, C.-C., & Willaime, F. (2007). He diffusion in irradiated alpha-Fe. An ab-initio-based rate theory model. *Physical Review B*.
- Perini, A., Jacucci, G., & Martin, G. (1984). Cluster free energy in the simple-cubic Ising model. *Physical Review B*, 29(5), 2689-2697.
- Phani, K. K., & Sanyal, D. (2008). The relations between the shear modulus, the bulk modulus and Young's modulus for porous isotropic ceramic materials. *Materials Science and Engineering A*, 490.

- Reiss, H. (1950). The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6), 840-848.
- Rest, J. (2010). An analytical study of gas-bubble nucleation mechanisms in uranium-alloy nuclear fuel at high temperature. *Journal of Nuclear Materials*.
- Ronchi, C. (1981). Extrapolated equation of state for rare gases at high temperatures and densities.
- Schwen, D., Huang, M., Bellon, P., & Averback, R. S. (2009). Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 392.
- Soullard, J. (1977). *Contribution à l'étude des défauts de structure dans UO<sub>2</sub>*.
- Thomas, L. E. (1991). Condensed-phase xenon and krypton in UO<sub>2</sub> spent fuel. In S. E. Donnelly & J. H. Evans (Éd.), *Fundamental aspects of inert gases in solids* (Plenum Publishing Corporation., p. 431-441). New York, London.
- Tolman, R. C. (1949). The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics*, 17(3), 333-337.
- Une, K., Tanabe, I., & Oguma, M. (1987). Effects of additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in UO<sub>2</sub> fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 150(1), 93-99.
- Veshchunov, M. S., & Shestak, V. E. (2009). Model for evolution of crystal defects in UO<sub>2</sub> under irradiation up to high burn-ups. *Journal of Nuclear Materials*, 384.
- Viaud, C. (2009). *Étude du Comportement Thermique de l'He Implanté dans le Liner Mo du Réacteur GFR*.
- Viaud, C., Maillard, S., & Carlot, G. (2009). Behaviour of He after implantation in Mo. *Journal of Nuclear Materials*, 385.
- Vidal, J. (1997). *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Editions TECHNIP.
- Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2), 121-127.
- Waite, T. R. (1958). General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 103.
- Was, G. S. (2007). *Fundamentals of Radiation Materials Science*.

Xu, D., & Wirth, B. D. (2010). Modeling spatially dependent kinetics of He desorption in BCC Fe following He ion implantation. *Journal of Nuclear Materials*, 403.

Ziegler, J. F., Biersack, J. P., & Littmark, U. (2008). *The Stopping and Range of Ions in Matter*.

## CONCLUSION GENERALE

Après avoir présenté l'enjeu industriel des GF et mis en avant les limites d'un code typique de simulation de leur comportement, nous avons proposé une approche pour tenter de les dépasser. Celle-ci a consisté à mettre en œuvre la Dynamique d'Amas pour interpréter des expériences aux conditions contrôlées, avec l'objectif d'intégrer ultérieurement les résultats dans un code combustible. Nous avons choisi cette technique car elle permet de prendre en compte toutes les tailles d'amas et donc de considérer un large choix de réactions sans simplifications a priori.

Les expériences que nous avons retenues dans cette étude portent sur le relâchement de krypton lors du recuit d'échantillons d'UO<sub>2</sub> implantés. Pour traiter cette situation, nous avons adapté le modèle CRESCENDO essentiellement sur les points suivants :

- Les objets modélisés : pour travailler dans un espace des tailles accessibles au code utilisé (2D), nous avons considéré le dioxyde d'uranium comme un réseau de molécules d'UO<sub>2</sub>. Avec ces hypothèses, les auto-défauts sont le Schottky et l'anti-Schottky.
- Le modèle thermodynamique : pour le calcul du coefficient d'émission des amas, nous avons déterminé leur énergie libre de formation en utilisant une forme analytique aux grandes tailles, qui a été prolongée aux petites tailles et ajustée sur des données de structure électronique.
- La force de puits de la surface libre : nous avons obtenu l'expression  $1/L^2$ , adaptée aux situations de recuit.
- Le terme source des amas : essentiel pour le calcul de la distribution initiale de nos simulations après implantation, nous l'avons évalué à partir de résultats de simulations de DM.

Nous avons ensuite appliqué notre modèle à des situations simplifiées, qui nous ont permis de vérifier la cohérence des résultats obtenus et de mettre en évidence l'importance des SIA dans l'évolution du système. Cette analyse préalable a facilité l'interprétation des expériences de recuits que nous avons choisies pour la confrontation avec le modèle. En ne considérant que deux espèces mobiles de krypton, l'une interstitielle (Kr) et l'autre substitutionnelle (V<sub>2</sub>Kr), nous avons raisonnablement reproduit les courbes de relâchement en ajustant uniquement les énergies de migration de ces deux espèces, ainsi que celle des deux autres supposées mobiles, la lacune (V) et l'auto-interstitiel (I). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'énergie de migration du V<sub>2</sub>Kr a été estimée directement à partir des courbes de relâchement expérimentales, puis confirmée par DA. La loi d'Arrhenius que nous proposons pour la diffusion en volume du krypton dans le dioxyde d'uranium est alors :

$$D_{V_2Kr} = 0,03 e^{-\frac{4,55 \text{ (eV)}}{k T \text{ (eV)}}} \text{ (cm}^2/\text{s)} .$$

- Trois régimes de relâchement ont été mis en évidence. Lors du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ième</sup> régime, le krypton est transporté sous forme interstitielle (Kr) vers la surface, tandis que lors du 3<sup>ième</sup>, le krypton substitutionnel (V<sub>2</sub>Kr) est le vecteur majeur du relâchement. Le Kr assure donc une proportion significative du relâchement lors des expériences de recuit, particulièrement à plus basse température.

- La réaction qui permet de maintenir le Kr en solution et qui rend possible le 2<sup>ème</sup> régime de relâchement est celle où un I éjecte le Kr d'un VKr :  $I + VKr \rightarrow Kr$ . Ce mécanisme pourrait être une alternative à la remise en solution balistique évoquée pour expliquer le relâchement de gaz de fission en irradiation.
- Quelle que soit la température, dans le domaine de paramètres étudié, le système suit toujours le même chemin réactionnel. La dynamique est pilotée par le recuit des défauts, notamment l'élimination des boucles par les lacunes, ces dernières étant d'abord issues de la dissociation des bulles/cavités puis de la surface.

L'étude que nous avons menée en suggère d'autres. Il faudrait en premier lieu refaire l'analyse avec le xénon, gaz de fission le plus abondant. On souhaiterait ensuite pouvoir évaluer de façon directe l'ensemble des paramètres de base du modèle (énergies de formation des défauts élémentaires (V, I, Kr, VKr) et énergies de migration des mobiles), par des expériences ou des calculs dédiés, puis construire et valider indépendamment les modèles de terme source et d'énergie libre des grands amas ; la dynamique d'amas jouerait alors le rôle d'un "modèle de synthèse" traitant l'ensemble de la phénoménologie, et permettant de vérifier sur des situations expérimentales complexes, indépendantes des précédentes et relativement proches des applications, la qualité des paramètres du modèle et de leur mise en œuvre.

Nous donnons ci-dessous un ensemble de propositions visant à améliorer la connaissance des paramètres d'entrée du modèle.

- Énergie de formation des amas : il est nécessaire de réaliser d'autres calculs de structure électronique afin de réduire le nombre de paramètres ajustés et confirmer les valeurs obtenues. Les calculs de phonons prévus au laboratoire permettront d'évaluer la dépendance thermique des énergies de formation des petits amas. Par ailleurs, la mesure de la concentration des amas lacunaires (typiquement défauts de Schottky) est possible par spectroscopie d'absorption des positons pourvu qu'on dispose d'un modèle pour déterminer les temps de vie. Un tel modèle est en développement au laboratoire et permettra à moyen terme d'utiliser ce genre de mesures.
- Modèle d'énergie libre des amas : une voie qui nous semble importante pour améliorer le modèle, est de mieux prendre en compte les dislocations (boucles et linéaires). En effet, nous avons vu que les boucles jouent un rôle important dans l'évolution du système, et des études doivent donc être menées sur le sujet, notamment pour préciser leur énergie de liaison (l'énergie de liaison du bi-anti-Schottky apparaît comme un paramètre clef du modèle) et vérifier s'il est justifié d'avoir négligé leur interaction avec les solutés.

La thermodynamique des petits amas en général devrait également être précisée car il n'est pas certain que les prolongements des expressions développées aux grandes tailles soient valables aux petites. Des travaux existent en la matière, notamment sur les petites bulles de xénon [Murphy, 2012], et devraient être intégrés, adaptés ou prolongés si nécessaire.

- Énergie de migration des amas mobiles : si on peut considérer que les expériences analysées permettent de déterminer avec une bonne certitude l'énergie de migration du V<sub>2</sub>Kr (ou de l'espèce substitutionnelle pertinente), on peut émettre des réserves sur l'utilisation de ce type de modèle pour déterminer les autres énergies de migration. Le travail d'ajustement a permis

de préciser les mécanismes et de donner un ordre de grandeur de ces dernières, mais la validité du jeu de paramètres serait confortée si on pouvait montrer qu'il permet de reproduire correctement des résultats expérimentaux obtenus indépendamment. D'un point de vue expérimental, il serait ainsi intéressant de réaliser des expériences à basse température pour étudier plus précisément les régimes de relâchement avec Kr mobile et notamment estimer son énergie de migration. Des calculs de structure électronique d'énergie de migration sont en cours et donneront de précieuses informations. A plus long terme, l'analyse du spectre de phonons devrait enrichir le modèle par des valeurs plus fiables des entropies de diffusion.

- Énergie de col : nous avons mis en évidence que la réaction  $I + V_{Kr} \rightarrow Kr$  (Éq. 44) est de première importance pour le relâchement aux temps courts, notamment aux basses températures. Il est possible qu'une barrière cinétique contrôle cette réaction et il importe d'en évaluer l'importance. Des calculs de structure électronique, de même type que ceux qui servent à déterminer les coefficients de diffusion, devraient être mis en œuvre à cet effet.
- Terme source : la distribution des amas (dans l'espace réel et dans l'espace des tailles) en fin d'implantation a une forte influence sur son évolution au cours d'un recuit. Le terme source doit donc être affiné, tant en termes de distribution de tailles que des corrélations spatiales et temporelles.

Précisons enfin que d'autres phénomènes non pris en compte pour le moment devraient être étudiés et éventuellement ajoutés au modèle. On pense notamment à la croissance préférentielle des bulles au voisinage des lignes de dislocations [Michel, 2011], susceptibles de favoriser le transport de gaz et de lacunes entre les bulles et la surface et contribuant ainsi au gonflement et au relâchement.



## ANNEXE 1 : EQUATIONS D'ETAT DE SPHERES DURES DE CARNAHAN STARLING

L'équation d'état peut s'obtenir par différenciation de l'énergie libre :

$$\begin{aligned}
 P &= - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \\
 &= kT \left( \left. \frac{\partial \ln Z_{id}}{\partial V} \right|_{T,N} + \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{T,N} \right) \\
 &= kT \left( \frac{N}{V} + \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right|_{T,N} \right)
 \end{aligned}$$

Q est l'intégrale de configuration et est définie comme :

$$Q = \frac{1}{V^N} \int e^{-\beta V(\vec{r}^N)} d\vec{r}^N .$$

Cette fonction ne peut être calculée analytiquement pour une énergie potentielle d'interaction de paire quelconque. Une méthode pour évaluer Q est alors d'utiliser "le développement de Mayer" ("Mayer cluster expansion") qui permet d'obtenir un développement en série de Q. Ce développement conduit à l'expression suivante de l'équation d'état :

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + \left( \frac{N}{V} \right) B_2 + \left( \frac{N}{V} \right)^2 B_3 + \dots$$

également connue sous le nom d'équation d'état du Viriel. Elle peut se réécrire :

$$\frac{P \omega_0}{kT} = 1 + \frac{B_2}{\omega_0} \eta + \frac{B_3}{\omega_0^2} \eta^2 + \dots$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{N \omega_0}{V} \\
 \omega_0 &= \frac{\pi d^3}{6} .
 \end{aligned}$$

Dans le cas général les coefficients  $B_n$  du Viriel sont fonctions de la température mais dans un modèle de sphères dures ils en sont indépendants. Dans ce cas, le coefficient  $B_2$  du viriel a été calculé analytiquement et vaut :

$$B_2 = \frac{2}{3} \pi d^3,$$

avec  $d$  le diamètre de la sphère dure. Le calcul des termes d'ordre supérieur est de difficulté croissante. Rhee and Hoover ont en 1964 calculés les 5 premiers termes. Carnahan et Starling ont alors remarqué que l'expression :

$$B_n = \frac{(n-1)(n+2)}{4^{n-1}} B_2^{n-1}$$

en donnait une bonne approximation, et ont supposé qu'elle était également valable pour les termes d'ordres supérieurs. La somme des termes de l'équation d'état du viriel avec cette expression des coefficients  $B_n$  donne alors :

$$\frac{P_v \omega_0}{pkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

qui est l'équation d'état de Carnahan et Starling.

### **Remarque :**

En utilisant le potentiel modifié de Buckingham pour décrire l'interaction entre deux atomes de Xe, le diamètre de sphère dure est donné par [Brearley, 1980]:

$$d(T) = 4,45 \times 10^{-10} \left( 0,8542 - 0,03996 \ln \frac{T}{231,2} \right) \text{ (m)}.$$

## ANNEXE 2 : ENERGIE LIBRE DU GAZ DANS LA CAVITE

Intéressons-nous à la contribution du gaz à l'énergie libre de la bulle, terme que nous avons noté  $F^{gaz}$  au §3.3.3.1.1. Si on suppose d'une part que le gaz à l'extérieur du cristal (Figure 20) a une énergie libre nulle<sup>64</sup>, et d'autre part que le volume de la bulle et le nombre de solutés qu'elle contient sont fixés, l'énergie libre du gaz en équilibre thermique avec la matrice  $UO_2$  à la température  $T$  dans le système (3) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} F^{gaz} &= F_3 - F_2 \\ &= -kT \ln Z^{gaz}, \end{aligned}$$

avec  $Z^{gaz}$  la fonction de partition canonique du gaz. Pour qu'un système puisse être traité classiquement, une condition nécessaire et suffisante est que la longueur d'onde thermique de de Broglie,  $\Lambda$ , soit très inférieure aux autres longueurs caractéristiques de ce système,  $L_c$ , soit :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}} \ll L_c.$$

Dans cette étude,  $L_c$  peut être associé au diamètre d'un Schottky ( $\approx 0,43$  nm). Le Tableau 15 permet alors de constater que l'approximation classique est justifiée dès 300 K, qui est un minorant des températures considérées ici, même dans le cas de l'hélium.

Gaz	$\Lambda$ (nm)
Xénon	0,009
Krypton	0,011
Hélium	0,05

Tableau 15 : Longueurs d'onde thermique de de Broglie de quelques gaz rares à 300 K.

Dans cette approximation, la fonction de partition de la bulle contenant  $p$  solutés s'écrit :

$$Z^{gaz} = \frac{1}{p!} \iint e^{-\beta H(\vec{r}^p, \vec{q}^p)} \frac{d\vec{r}^p d\vec{q}^p}{h^{3p}}$$

$$\left| \begin{array}{l} \vec{r}^p = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_p \\ \vec{q}^p = \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_p \end{array} \right.,$$

où  $H$  est l'Hamiltonien classique du système. Celui-ci peut s'écrire :

<sup>64</sup> Cette hypothèse revient à considérer que le gaz est à l'infini (énergie nulle) et à 0 K (entropie nulle).

$$H(\vec{r}^p, \vec{q}^p) = K(\vec{q}^p) + V(\vec{r}^p) + \Psi(\vec{r}^p),$$

avec :

$$K(\vec{q}^p) = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{q}_i|^2}{2m},$$

l'énergie cinétique du système,  $V$  l'énergie potentielle d'interaction entre les particules, et  $\Psi$  l'énergie potentielle d'interaction avec la matrice d'UO<sub>2</sub>. La fonction de partition classique du système est donc :

$$Z^{gaz} = \frac{1}{h^{3p} p!} \int e^{-\beta K(\vec{q}^p)} d\vec{q}^p \int e^{-\beta [V(\vec{r}^p) + \Psi(\vec{r}^p)]} d\vec{r}^p.$$

Les potentiels d'interactions  $V$  et  $\Psi$  ne peuvent être connus qu'à une constante additive près, que nous choisirons nulle. L'effet de ces potentiels sur la forme de la fonction de partition va maintenant être évalué. Plus précisément, nous allons passer en revue les situations suivantes :

- gaz parfait ( $V = \Psi = 0$ ),
- gaz parfait en interaction avec la paroi ( $V = 0$  et  $\Psi \neq 0$ ),
- gaz réel sans interaction avec la paroi ( $V \neq 0$  et  $\Psi = 0$ ).

Celles-ci nous amèneront à définir l'expression de l'énergie libre du gaz utilisée dans le modèle (situation dans laquelle  $V \neq 0$  et  $\Psi \neq 0$ ).

## ÉNERGIE LIBRE DU GAZ PARFAIT : $V = \Psi = 0$

Dans la situation où les particules n'interagissent ni entre elles ( $V = 0$ , gaz idéal), ni avec la matrice UO<sub>2</sub> ( $\Psi = 0$ ), la fonction de partition devient :

$$\begin{aligned}
Z^{gaz} &= \frac{1}{h^{3p} p!} \int e^{-\beta K(\vec{q}^p)} d\vec{q}^p \times \int d\vec{r}^p \\
&= \frac{1}{h^{3p} p!} \int \dots \int e^{-\beta \left( \frac{|\vec{q}_1|^2}{2m} + \frac{|\vec{q}_2|^2}{2m} + \dots + \frac{|\vec{q}_p|^2}{2m} \right)} d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_p \times V^p \\
&= \frac{V^p}{h^{3p} p!} \left( \int e^{-\beta \frac{q^2}{2m}} dq \right)^{3p} \\
&= \frac{V^p}{p!} \left( \frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3p}{2}} \\
&= \frac{1}{p!} \frac{V^p}{\Lambda^{3p}} \\
&= Z^{id}
\end{aligned}$$

avec V le volume de la bulle considérée<sup>65</sup>. L'énergie libre du gaz parfait sans interactions avec la paroi prend donc la forme :

$$\begin{aligned}
F^{id} &= -kT \ln Z^{id} \\
&= -pkT \ln \left[ \left( \frac{1}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} \frac{V}{\Lambda^3} \right] \\
&= -pkT \left[ \ln \left( \frac{\omega_0}{\Lambda^3} \right) - \ln(\eta) + \ln \left( \frac{p^p}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} \right]
\end{aligned}$$

Éq. 51

avec  $\omega_0$  le volume d'un soluté et  $\eta$  la densité du gaz, définie par Éq. 15. D'un point de vue informatique, il est commode de remplacer le dernier logarithme dans l'expression de  $F^{id}$  par son développement limité aux grands p :

$$\ln \left( \frac{p^p}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} \underset{p \rightarrow \infty}{\approx} 1 - \frac{\ln[p\pi^3(8p^2 + 4p + 1)]}{6p}.$$

Éq. 52

Comme le montre la Figure 67, cette expression est une bonne approximation même pour  $p = 1$ , et a donc été utilisée pour tout p.

<sup>65</sup> Ne pas confondre avec le potentiel d'interaction entre les solutés V.

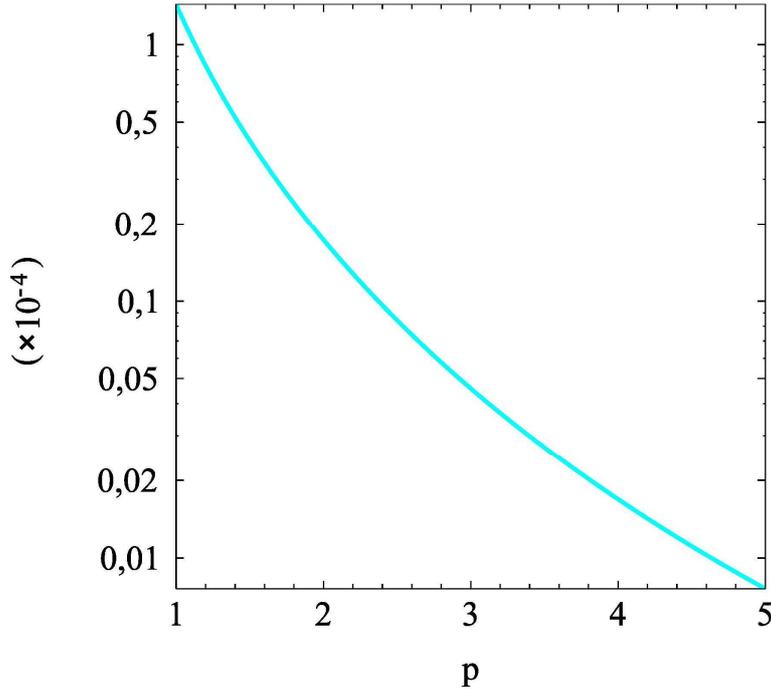


Figure 67 : Ecart absolu entre  $\ln\left(\frac{p^p}{p!}\right)^{1/p}$  et son approximation donnée par l'Éq. 52 (graphique semi-log).

## ENERGIE LIBRE DU GAZ PARFAIT EN INTERACTION AVEC LA PAROI : $V = 0$ ET $\Psi \neq 0$

---

Si le gaz parfait interagit maintenant avec la matrice ( $\Psi \neq 0$ ), sa fonction de partition devient :

$$Z^{gaz} = \frac{1}{h^{3p} p!} \int e^{-\beta K(\vec{q}^p)} d\vec{q}^p \int e^{-\beta \Psi(\vec{r}^p)} d\vec{r}^p .$$

Nous représenterons cette interaction par un potentiel  $\Psi(r)$  défini à l'intérieur de la bulle, valant  $u$  à courte distance de la paroi et 0 ailleurs [Maillard, 2012] :

$$\Psi(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < r < R_g \\ u & \text{si } R_g < r < R_n \end{cases} .$$

L'énergie d'incorporation d'un atome de krypton dans un Schottky avec la configuration correspondant à l'illustration (b) de la Figure 21 a été évaluée par des calculs de structure électronique à 1,3 eV. Cette valeur est positive et indique que l'interaction du gaz avec la paroi doit être répulsive, et donc que  $u$  aura une valeur positive. Une illustration de ce potentiel est donnée sur la Figure 68. Avec cette expression, l'intégrale sur l'espace s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
\int e^{-\beta\Psi(\vec{r}^p)} d\vec{r}^p &= \int \int \dots \int e^{-\beta[\Psi(\vec{r}_1)+\Psi(\vec{r}_2)+\dots+\Psi(\vec{r}_p)]} d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_p \\
&= \left[ \int e^{-\beta\Psi(r)} 4\pi r^2 dr \right]^p \\
&= \left[ 4\pi \int_0^{R_n-R_g} r^2 dr + 4\pi \int_{R_n-R_g}^{R_n} e^{-\beta u} r^2 dr \right]^p, \\
&= \left[ \frac{4}{3} \pi (R_n - R_g)^3 + \frac{4}{3} \pi (R_n^3 - (R_n - R_g)^3) e^{-\beta u} \right]^p \\
&= \left[ V \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 + V \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta u} \right]^p
\end{aligned}$$

et on obtient donc :

$$Z^{gaz} = Z^{id} \left[ \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta u} \right]^p.$$

L'énergie libre qui s'en déduit vérifie :

$$\begin{aligned}
F^{gaz} &= -pkT \left[ \ln \left( \frac{\omega_0}{\Lambda^3} \right) - \ln(\eta) + \ln \left( \frac{p^p}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} + \ln \left[ \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta u} \right] \right], \\
&= F^{id} + F^\Psi
\end{aligned}$$

avec :

$$F^\Psi = -pkT \ln \left[ \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_g}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta u} \right],$$

la contribution due à l'interaction du gaz avec la paroi. Pour que  $F^{gaz}$  donne l'énergie d'incorporation  $E^{inc}$  d'un atome de gaz dans un Schottky<sup>66</sup> à  $T = 0$  K,  $R_g$  et  $u$  doivent vérifier :

$$\begin{cases} R_g = R_{-1} \\ u = E^{inc} \end{cases}.$$

On obtient donc :

---

<sup>66</sup>  $E^{inc} = E_{(-1,1)}^f - E_V^f$

Éq. 53 
$$F^\Psi = -pkT \ln \left[ \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\frac{E^{inc}}{kT}} \right].$$

Dans le cas du krypton les calculs de Dorado [Dorado, 2010] donnent  $E^{inc} = 1,3 eV$ .

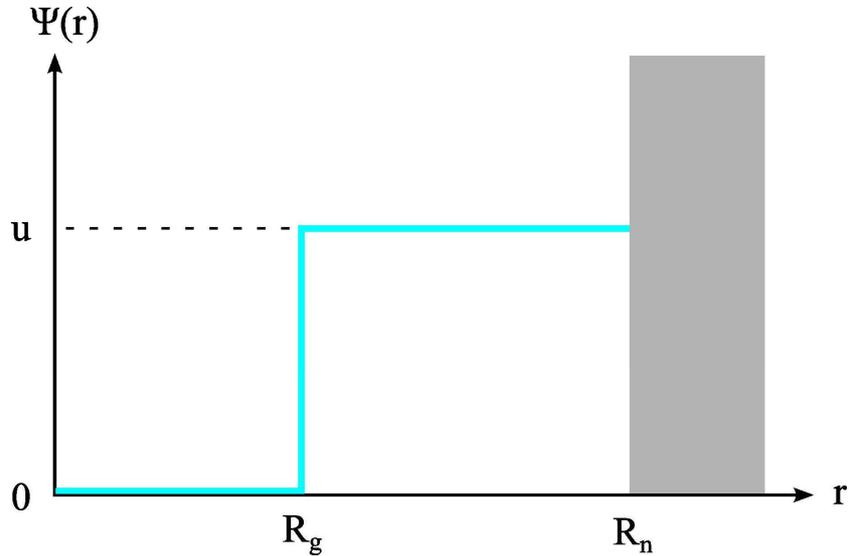


Figure 68 : Représentation du potentiel  $\Psi(r)$  dans une bulle de rayon  $R_n$ .

## **ENERGIE LIBRE DU GAZ REEL : $V \neq 0$ ET $\Psi = 0$**

La fonction de partition du gaz dont les particules interagissent entre elles ( $V \neq 0$ ) mais pas avec la paroi ( $\Psi = 0$ ) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} Z^{gaz} &= \frac{1}{h^{3N} p!} \int e^{-\beta K(\vec{q}^p)} d\vec{q}^p \int e^{-\beta V(\vec{r}^p)} d\vec{r}^p, \\ &= Z^{id} \times Q \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{V^p} \int e^{-\beta V(\vec{r}^p)} d\vec{r}^p \\ &= \frac{1}{V^p} \int \int \dots \int e^{-\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_p)} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_p, \end{aligned}$$

l'intégrale dite de configuration. L'énergie libre correspondante se met donc sous la forme :

$$\begin{aligned}
F^{gaz} &= -kT \ln Z^{id} - kT \ln Q \\
&= F^{id} + F^V,
\end{aligned}$$

où  $F^{id}$  est l'énergie libre du gaz idéal, définie par l'Éq. 51, et  $F^V$  l'énergie libre "résiduelle", ou "d'excès", correspondant aux interactions entre particules. Typiquement, l'interaction entre deux particules de gaz est fortement répulsive aux faibles distances, et faiblement attractive à plus grandes distances. Le modèle de "sphères dures" est une approximation à cette situation qui consiste à considérer les particules comme des sphères impénétrables. L'énergie d'interaction  $U$  correspondante s'écrit alors :

$$\begin{cases} U(r) = \infty & \text{si } r < 2r_0 \\ U(r) = 0 & \text{si } r > 2r_0 \end{cases},$$

avec  $r$  la distance entre les sphères dures et  $r_0$  leur rayon. Même dans le cas d'une interaction aussi simple que celle-ci, l'intégrale de configuration  $Q$  ne peut se calculer analytiquement qu'à une dimension. A deux ou trois dimensions, plusieurs méthodes permettent d'en obtenir une expression approchée<sup>67</sup> [Balescu, 1975], mais celles-ci n'ont pas été approfondies dans ce travail du fait de leur complexité. Pour déterminer l'énergie libre résiduelle  $F^V$ , nous avons donc opté pour une approche différente. En effet, si l'équation d'état du système est connue,  $F^V$  peut s'en déduire selon la relation [Vidal, 1997] :

$$F^V = \int_{+\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,p} - \left( \frac{\partial F^{id}}{\partial V} \right)_{T,p} \right] dV,$$

où :

$$\begin{aligned}
-\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,p} &= P \\
-\left( \frac{\partial F^{id}}{\partial V} \right)_{T,p} &= P^{id} = \frac{pkT}{V}
\end{aligned}$$

sont respectivement les équations d'état du système réel et du système idéal. L'intégrande de  $F^V$  tend vers 0 à l'infini, ce qui assure la convergence de cette intégrale. On a donc :

---

<sup>67</sup> La plus connue est sans doute celle de Mayer (Mayer cluster expansion).

$$F^V = - \int_{+\infty}^V \left( P - \frac{pkT}{V} \right) dV$$

$$= -pkT \int_{+\infty}^V \left( \frac{PV}{pkT} - 1 \right) \frac{dV}{V}$$

Cette expression dépend de l'équation d'état choisie, et nous en avons relevé trois de type sphères dures dans la littérature [Hansen, 2006] ; il s'agit des équations d'état du Viriel, de Compressibilité et de Carnahan-Starling, dont les expressions sont respectivement :

$$\text{Viriel : } \frac{P_v V}{pkT} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$

$$\text{Compressibilité : } \frac{P_c V}{pkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1-\eta)^3}$$

$$\text{Carnahan - Starling : } \frac{P_{cs} V}{pkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1-\eta)^3}$$

La pression dans une bulle en fonction de sa densité  $\eta$  est représentée sur la Figure 69 pour chacune de ces trois équations d'état. On constate que l'équation du Viriel prévoit la pression la plus faible et l'équation de Compressibilité la plus forte, mais que les trois donnent des résultats similaires, particulièrement aux faibles densités<sup>68</sup>. Nous avons cependant choisi de travailler avec l'équation de Carnahan-Starling car Casanova [Casanova, 1998] a montré qu'elle était la plus précise pour décrire les bulles de Xe de taille nanométrique<sup>69</sup> ; nous avons supposé qu'il en serait de même pour le Kr. La détermination de cette équation d'état est donnée en Annexe 1, et l'énergie libre résiduelle qui en découle s'écrit :

Éq. 54 
$$F^V = pkT \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}.$$

Bien que cette relation soit définie pour une bulle contenant un seul soluté ( $p = 1$ ), notons qu'elle ne peut être valable pour une bulle en contenant moins de 2.

<sup>68</sup> Ce résultat était attendu puisque  $\frac{PV}{pkT} \xrightarrow{\eta \rightarrow 0} 1$  pour les trois équations d'état.

<sup>69</sup> Casanova a comparé différentes équations d'états aux résultats considérés comme références que Ronchi [Ronchi, 1981] a obtenu par extrapolation théorique de données expérimentales.

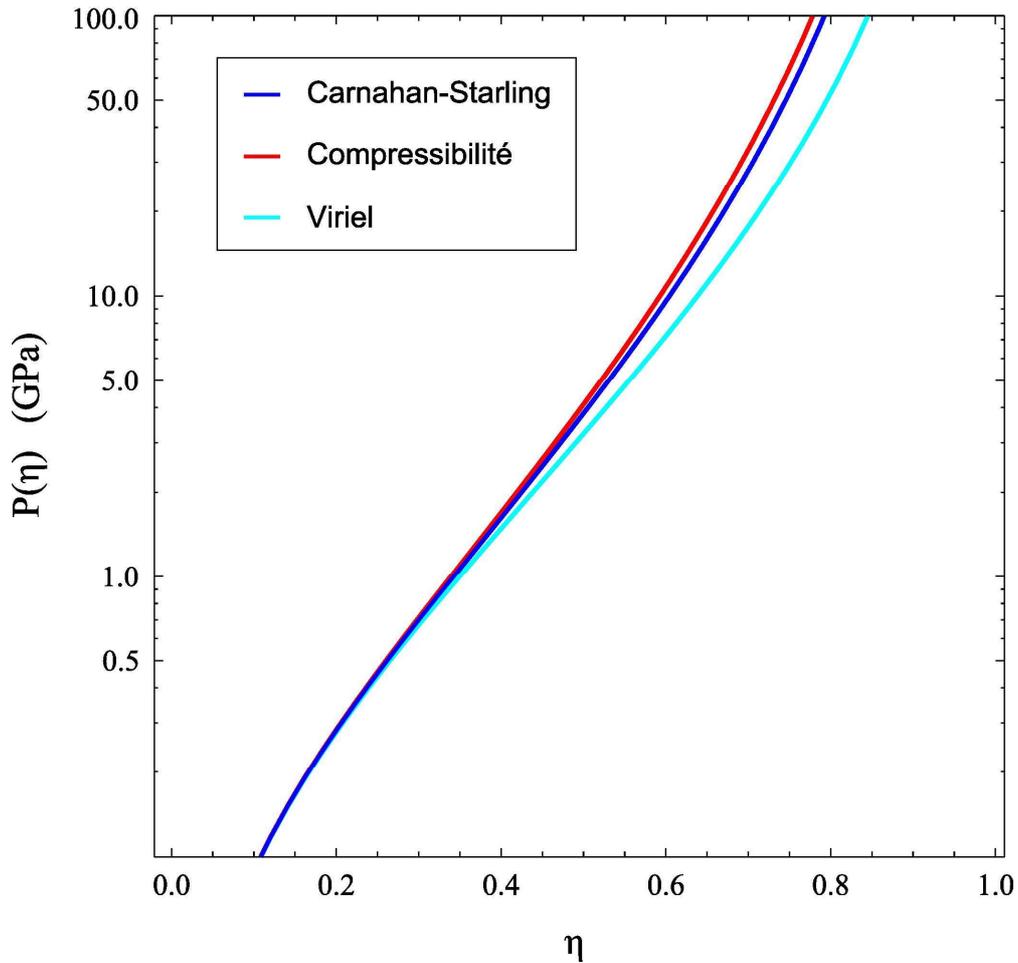


Figure 69 : Comparaison des équations d'état sur un graphique semi-log représentant la pression d'une bulle en fonction de sa densité  $\eta$ .

## ÉNERGIE LIBRE DU GAZ REEL EN INTERACTION AVEC LA PAROI : $V \neq 0$ ET $\Psi \neq 0$

---

L'expression de l'énergie libre du gaz dans une bulle ( $F^{gaz}$ ) a été considérée grossièrement comme la somme de l'énergie libre du gaz idéal ( $F^{id}$ ) avec celle résultant des interactions avec la paroi ( $F^\Psi$ ) et des interactions entre particules ( $F^V$ ) :

$$F^{gaz} = F^{id} + F^\Psi + F^V .$$

Ces trois contributions sont respectivement données par les Éq. 51, Éq. 53 et Éq. 54, d'où l'on déduit l'expression suivante :

$$F^{gaz} = pkT \left[ \begin{array}{l} \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2} + \ln \eta - \ln \left( \frac{\omega_0}{\Lambda^3} \right) - \ln \left( \frac{p^p}{p!} \right)^{\frac{1}{p}} \\ - \ln \left[ \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 + \left( 1 - \left( 1 - \frac{R_{-1}}{R_n} \right)^3 \right) e^{-\beta E_{(-1,1)}^{inc}} \right] \end{array} \right].$$

Il est important de comprendre que cette relation ne résulte pas d'un traitement rigoureux, qui aurait consisté à déterminer analytiquement une expression de la fonction de partition du gaz mais de l'hypothèse de Éq. 20.

### ANNEXES 3 : DETERMINATION DE L'ENERGIE DE DEFORMATION D'UNE BOUCLE DE DISLOCATION COIN

L'énergie totale de déformation d'une dislocation peut se mettre sous la forme :

$$E_{tot} = E_e + E_c$$

où  $E_e$  est l'énergie élastique de la dislocation et  $E_c$  son énergie de cœur.

- Calcul de  $E_e$  :

$$E_e \hat{=} \frac{1}{2} \int \left( \sum_i \sum_j \sigma_{ij} e_{ij} \right) dV$$

Si on considère que les boucles sont des partielles de Frank, le calcul de l'énergie élastique nécessite de connaître les tenseurs des contraintes et des déformations d'une dislocation coin. Le calcul des composantes de ces tenseurs n'est pas aussi simple que dans le cas d'une dislocation vis, et il aboutit à des expressions difficiles à manipuler. C'est pourquoi il est souvent fait usage d'une approximation (approximation du milieu continu infini) dans le cas d'une dislocation coin. Dans cette approximation on a (en coordonnées cylindriques) :

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -D \frac{\sin \theta}{r}, & D &= \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \\ \sigma_{zz} &= -2D\nu \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} &= \frac{\cos \theta}{r} \\ \sigma_{rz} = \sigma_{zr} = \sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} &= 0 \end{aligned}$$

Pour le calcul des composantes du tenseur des déformations on utilise la loi de Hooke (inversée) qui dans le cas d'un matériau isotrope s'écrit, en terme de composantes (avec la convention de sommation d'Einstein) :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= 2\mu e_{ij} + \lambda e_{kk} \delta_{ij} \\ \Leftrightarrow e_{ij} &= \frac{1}{2\mu} \left( \sigma_{ij} - \frac{\nu}{1+\nu} \sigma_{kk} \delta_{ij} \right) \end{aligned}$$

On a donc (en coordonnées cylindriques) :

$$\begin{aligned}
e_{rr} = e_{\theta\theta} &= \frac{1}{2\mu} \left[ -D \frac{\sin \theta}{r} - \frac{\nu}{1-\nu} \left( -2D \frac{\sin \theta}{r} - 2D\nu \frac{\sin \theta}{r} \right) \right] \\
&= -\frac{D(1-2\nu)}{2\mu} \frac{\sin \theta}{r} \\
e_{zz} &= 0 \\
e_{r\theta} = e_{\theta r} &= \frac{D}{2\mu} \frac{\cos \theta}{r} \\
e_{rz} = e_{zr} = e_{\theta z} = e_{z\theta} &= 0
\end{aligned}$$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
\sum_i \sum_j \sigma_{ij} e_{ij} &= \sigma_{rr} e_{rr} + \sigma_{\theta\theta} e_{\theta\theta} + \sigma_{r\theta} e_{r\theta} + \sigma_{\theta r} e_{\theta r} \\
&= -\frac{D^2(1-2\nu)}{\mu} \frac{\sin^2 \theta}{r^2} + \frac{D^2}{\mu} \frac{\cos^2 \theta}{r^2} \\
&= \frac{\mu b^2}{4\pi^2(1-\nu)^2} \frac{1-2\nu \sin^2 \theta}{r^2}
\end{aligned}$$

Pour une dislocation coin de longueur L on a donc :

$$\begin{aligned}
E_e &= \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)^2} \int_0^L dz \int_{r_0}^R \int_0^{2\pi} \frac{1-2\nu \sin^2 \theta}{r^2} r d\theta dr \\
&= L \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)^2} \int_0^{2\pi} (1-2\nu \sin^2 \theta) d\theta \int_{r_0}^R \frac{dr}{r} \\
&= \frac{\mu b^2 L}{8\pi^2(1-\nu)^2} [\theta(1-\nu) + \nu \cos \theta \sin \theta]_0^{2\pi} \ln \frac{R}{r_0} \\
&= \frac{\mu b^2 L}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}
\end{aligned}$$

et pour une boucle circulaire de rayon r on a donc ( $L = 2 \pi r$ ) :

$$E_e = \frac{\mu b^2 r}{2(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}.$$

### Remarques :

- $r_0$  est le rayon de cœur de la dislocation ; des valeurs raisonnables sont comprises entre  $b$  et  $4b$ . Au-delà de  $R \sim 2r$  le champ de contrainte de la boucle devient négligeable.
- On a :

$$\frac{1}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \approx 1,$$

soit :

$$E_e \approx 2\pi\mu b^2 r.$$

- Calcul de  $E_c$  :

Pour ce calcul on va supposer que la déformation du cœur de la dislocation est uniforme. La densité volumique d'énergie élastique due à la présence d'une dislocation coin est :

$$\frac{1}{2} \sigma_{ij} e_{ij} = \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)^2} \frac{1-2\nu \sin^2 \theta}{r^2}$$

Sa moyenne sur  $\theta$  est :

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} \sigma_{ij} e_{ij} d\theta = \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)} \frac{1}{r^2}$$

La densité volumique moyenne d'énergie en  $r = r_0$  vaut donc :

$$\frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)} \frac{1}{r_0^2}$$

et notre approximation consiste à prendre cette densité volumique d'énergie pour le cœur de la dislocation. L'énergie correspondant au cœur de la dislocation est donc :

$$\begin{aligned} \int \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)} \frac{1}{r_0^2} dV &= \frac{\mu b^2}{8\pi^2(1-\nu)} \frac{1}{r_0^2} \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} r dr d\theta dz \\ &= \frac{\mu b^2 L}{8\pi(1-\nu)} \end{aligned}$$

et pour une boucle circulaire de rayon  $r$  on a donc ( $L = 2\pi r$ ) :

$$E_c = \frac{\mu b^2 r}{4(1-\nu)}$$

### Remarque :

- On a :  $E_c \ll E_e$ .

Finalement :

$$\begin{aligned}
 E_{tot} &= E_e + E_c \\
 &= \frac{\mu b^2 r}{2(1-\nu)} \ln\left(\sqrt{e} \frac{R}{r_0}\right).
 \end{aligned}$$

Cette expression donne l'énergie d'une boucle de dislocation coin, que la dislocation soit parfaite ou non. Dans ce dernier cas il faut également tenir compte de l'énergie de faute d'empilement associée à la partielle de Frank. Celle-ci s'écrit :

$$\pi r^2 \gamma_{SFE}$$

où  $r$  est le rayon de la boucle et  $\gamma_{SFE}$  l'énergie ( $J/m^2$ ) de faute d'empilement. En conclusion on peut utiliser deux expressions pour l'énergie associée à une boucle de dislocation coin, suivant qu'elle soit parfaite ou non :

$$\begin{aligned}
 E_{tot}^p &= \frac{\mu b^2 r}{2(1-\nu)} \ln\left(\sqrt{e} \frac{R}{r_0}\right) \\
 E_{tot}^f &= \frac{\mu b^2 r}{2(1-\nu)} \ln\left(\sqrt{e} \frac{R}{r_0}\right) + \pi r^2 \gamma_{SFE}
 \end{aligned}$$

avec  $R \sim 2r$  ( $r$  = rayon de la boucle ;  $R$  = borne d'intégration, correspondant par exemple à la taille du grain). En tenant compte des remarques précédentes, on peut retenir l'expression simplifiée suivante pour une partielle de Frank :

$$E_{tot}^f \approx 2\pi \mu b^2 r + \pi r^2 \gamma_{SFE}.$$

## ANNEXE 4 : TAUX DE DISPARITION ET DE FORMATION DES AMAS POUR LA SIMULATION DU RECUIT A 1250°C

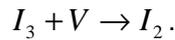
Nous donnons ici quelques-unes des réactions majoritaires entre amas au cours de la simulation du recuit à 1250 °C (§4.4.2). Les tableaux des réactions auront tous la forme suivante :

		$\{-1, 0\}$		$\{-1, 0\}$	dc/dt	type
31 0.84	$\{-2, 0\}$	→	.	$\{-1, 0\}$	$1.23977 \times 10^{18}$	+A
	$\{3, 0\}$	→	.	$\{2, 0\}$	$-4.67969 \times 10^{17}$	-B
	$\{4, 0\}$	→	.	$\{3, 0\}$	$-4.2317 \times 10^{17}$	-B
	$\{3, 0\}$	→	.	$\{2, 0\}$	$4.11859 \times 10^{17}$	+A
			$1.84235 \times 10^{17}$		=	$-5.24267 \times 10^{17}$

Les rectangles bleus servent seulement ici à commenter cet exemple.

Voici quelques-unes des informations que nous pouvons tirer de la lecture de ce tableau :

- On s'intéresse ici à l'itération 31 du calcul (correspondant à l'instant 0,84 s de la simulation du recuit), et aux réactions majoritaires faisant intervenir les lacunes  $V = \{-1,0\}$ .
- La deuxième réaction majoritaire à cet instant est (rectangle en trait plein) :



Le taux d'absorption des lacunes vaut environ  $4,68 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  (le signe "-" indique qu'il s'agit d'une réaction d'absorption).

- La quatrième réaction majoritaire est (rectangle en tirets) :



Le taux d'émission des lacunes est environ  $4,12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- La concentration en lacune à cet instant est environ  $1,84 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

La lecture des tableaux qui vont suivre se fera de la même façon.

# V = {-1,0}

		{-1, 0}			dc/dt	
1		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-6.32941 \times 10^{20}$
0.		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.65865 \times 10^{20}$
		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.65865 \times 10^{20}$
			$6.59621 \times 10^{18}$			= $-1.80462 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
2		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-5.68533 \times 10^{20}$
$4.2 \times 10^{-6}$		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.65075 \times 10^{20}$
		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.65075 \times 10^{20}$
			$6.59061 \times 10^{18}$			= $-1.76502 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
3		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-5.10726 \times 10^{20}$
$8.4 \times 10^{-6}$		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.64323 \times 10^{20}$
		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.64323 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.02517 \times 10^{20}$
			$6.58528 \times 10^{18}$			= $-1.70547 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
4		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.62915 \times 10^{20}$
0.0000168		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.62915 \times 10^{20}$
		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-4.1225 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.02338 \times 10^{20}$
			$6.57529 \times 10^{18}$			= $-1.60371 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
5		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.60406 \times 10^{20}$
0.0000336		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.60406 \times 10^{20}$
		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-2.68829 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.02012 \times 10^{20}$
			$6.55744 \times 10^{18}$			= $-1.45436 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
6		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.59266 \times 10^{20}$
0.000042		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.59266 \times 10^{20}$
		{0, 1}	.	→	{-1, 1}	$-2.17166 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.01861 \times 10^{20}$
			$6.54933 \times 10^{18}$			= $-1.39996 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
7		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.54253 \times 10^{20}$
0.000084		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.54253 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.01185 \times 10^{20}$
			$6.51348 \times 10^{18}$			= $-1.24547 \times 10^{21}$
			{-1, 0}			dc/dt
8		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.49817 \times 10^{20}$
0.000126		{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.49817 \times 10^{20}$
		{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-1.00572 \times 10^{20}$
			$6.4816 \times 10^{18}$			= $-1.18546 \times 10^{21}$

			{-1, 0}			dc/dt	
9							
0.000168			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.45615 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.45615 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.99846 \times 10^{19}$
				$6.45125 \times 10^{18}$		=	$-1.15799 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
10							
0.00021			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.41529 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.41529 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.941 \times 10^{19}$
				$6.42161 \times 10^{18}$		=	$-1.14183 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
11							
0.000252			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.37518 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.37518 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.88433 \times 10^{19}$
				$6.39237 \times 10^{18}$		=	$-1.12967 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
12							
0.000294			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.33567 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.33567 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.82831 \times 10^{19}$
				$6.36345 \times 10^{18}$		=	$-1.11897 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
13							
0.000336			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.29671 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.29671 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.77287 \times 10^{19}$
				$6.33479 \times 10^{18}$		=	$-1.10886 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
14							
0.000378			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.25827 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.25827 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.71798 \times 10^{19}$
				$6.30639 \times 10^{18}$		=	$-1.09904 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
15							
0.00042			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.22034 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-4.22034 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.66364 \times 10^{19}$
				$6.27824 \times 10^{18}$		=	$-1.08939 \times 10^{21}$
				{-1, 0}			dc/dt
16							
0.00084			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-3.86697 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-3.86697 \times 10^{20}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-9.14831 \times 10^{19}$
			{-2, 0}	→		{-1, 0}	$8.08145 \times 10^{19}$
				$6.00966 \times 10^{18}$		=	$-9.99369 \times 10^{20}$
				{-1, 0}			dc/dt
17							
0.00168			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-3.28061 \times 10^{20}$
			{-1, 0}	.	→	{-2, 0}	$-3.28061 \times 10^{20}$
			{-2, 0}	→		{-1, 0}	$8.9943 \times 10^{19}$
			{3, 0}	.	→	{2, 0}	$-8.25233 \times 10^{19}$
				$5.5353 \times 10^{18}$		=	$-8.48187 \times 10^{20}$

			{-1, 0}			dc/dt
18			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.81873 \times 10^{20}$
0.00252			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.81873 \times 10^{20}$
	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$9.67614 \times 10^{19}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-7.50299 \times 10^{19}$
			{-3, 0}	→	{-4, 0}	$-5.73873 \times 10^{19}$
						$= -7.27281 \times 10^{20}$
			$5.13087 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
19			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.44967 \times 10^{20}$
0.00336			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.44967 \times 10^{20}$
	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.01805 \times 10^{20}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-6.86979 \times 10^{19}$
			{-3, 0}	→	{-4, 0}	$-5.24417 \times 10^{19}$
						$= -6.29364 \times 10^{20}$
			$4.78319 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
20			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.15097 \times 10^{20}$
0.0042			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.15097 \times 10^{20}$
	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.0547 \times 10^{20}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-6.32977 \times 10^{19}$
			{-3, 0}	→	{-4, 0}	$-4.82503 \times 10^{19}$
						$= -5.49174 \times 10^{20}$
			$4.48209 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
21			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.27104 \times 10^{20}$
0.0084			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.27104 \times 10^{20}$
	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.1142 \times 10^{20}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-4.53052 \times 10^{19}$
			{-3, 0}	→	{-4, 0}	$-3.43746 \times 10^{19}$
			{2, 0}	→	{1, 0}	$-2.80382 \times 10^{19}$
						$= -3.07737 \times 10^{20}$
			$3.44543 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
22	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.00878 \times 10^{20}$
0.0168			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-6.58149 \times 10^{19}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-6.58149 \times 10^{19}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-2.93357 \times 10^{19}$
			{-3, 0}	→	{-4, 0}	$-2.19343 \times 10^{19}$
						$= -1.38336 \times 10^{20}$
			$2.47928 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
23	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$8.56998 \times 10^{19}$
0.0252			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-4.42571 \times 10^{19}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-4.42571 \times 10^{19}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-2.218 \times 10^{19}$
						$= -8.35419 \times 10^{19}$
			$2.03309 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
24	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$7.22445 \times 10^{19}$
0.0336			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-3.34015 \times 10^{19}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-3.34015 \times 10^{19}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.79956 \times 10^{19}$
						$= -5.9398 \times 10^{19}$
			$1.76623 \times 10^{18}$			
			{-1, 0}			dc/dt
25	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$6.12457 \times 10^{19}$
0.042			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.66709 \times 10^{19}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.66709 \times 10^{19}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.51434 \times 10^{19}$
						$= -4.60806 \times 10^{19}$
			$1.57828 \times 10^{18}$			

			{-1, 0}			dc/dt
26	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$3.08659 \times 10^{19}$
0.084			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.19256 \times 10^{19}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.19256 \times 10^{19}$
			$1.05537 \times 10^{18}$			= $-2.01473 \times 10^{19}$
			{-1, 0}			dc/dt
27	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.26942 \times 10^{19}$
0.168			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-4.41506 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-4.41506 \times 10^{18}$
			$6.42144 \times 10^{17}$			= $-7.3361 \times 10^{18}$
			{-1, 0}			dc/dt
28	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$7.14217 \times 10^{18}$
0.252			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.34875 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.34875 \times 10^{18}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-2.18358 \times 10^{18}$
			$4.68363 \times 10^{17}$			= $-3.81396 \times 10^{18}$
			{-1, 0}			dc/dt
29	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$4.69171 \times 10^{18}$
0.336			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.50559 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.48989 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.48989 \times 10^{18}$
			$3.73028 \times 10^{17}$			= $-2.36926 \times 10^{18}$
			{-1, 0}			dc/dt
30	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$3.3789 \times 10^{18}$
0.42			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.12767 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.0471 \times 10^{18}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-1.0471 \times 10^{18}$
			{-3, 0}	→	{-2, 0}	$1.0212 \times 10^{18}$
			$3.12722 \times 10^{17}$			= $-1.63351 \times 10^{18}$
			{-1, 0}			dc/dt
31	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.23977 \times 10^{18}$
0.84			{3, 0}	→	{2, 0}	$-4.67969 \times 10^{17}$
			{4, 0}	→	{3, 0}	$-4.2317 \times 10^{17}$
			{-3, 0}	→	{-2, 0}	$4.11859 \times 10^{17}$
			$1.84235 \times 10^{17}$			= $-5.24267 \times 10^{17}$
			{-1, 0}			dc/dt
32	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$4.69122 \times 10^{17}$
1.68			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.9933 \times 10^{17}$
			{4, 0}	→	{3, 0}	$-1.90942 \times 10^{17}$
			{-3, 0}	→	{-2, 0}	$1.61368 \times 10^{17}$
			{-4, 0}	→	{-3, 0}	$1.4687 \times 10^{17}$
			$1.12908 \times 10^{17}$			= $-1.82452 \times 10^{17}$
			{-1, 0}			dc/dt
33	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$2.65823 \times 10^{17}$
2.52			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.2068 \times 10^{17}$
			{4, 0}	→	{3, 0}	$-1.1847 \times 10^{17}$
			{-3, 0}	→	{-2, 0}	$9.15434 \times 10^{16}$
			{-4, 0}	→	{-3, 0}	$8.59391 \times 10^{16}$
			$8.58974 \times 10^{16}$			= $-1.01708 \times 10^{17}$

			{-1, 0}			dc/dt
34	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.76862 \times 10^{17}$
3.36			{3, 0}	→	{2, 0}	$-8.40031 \times 10^{16}$
			{4, 0}	→	{3, 0}	$-8.36493 \times 10^{16}$
						$-6.78902 \times 10^{16}$
			$7.10098 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
35	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.28426 \times 10^{17}$
4.2			{4, 0}	→	{3, 0}	$-6.34231 \times 10^{16}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-6.30899 \times 10^{16}$
						$-4.98405 \times 10^{16}$
			$6.13504 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
36	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$4.60736 \times 10^{16}$
8.4			{4, 0}	→	{3, 0}	$-2.55261 \times 10^{16}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-2.48499 \times 10^{16}$
						$-1.93762 \times 10^{16}$
			$3.90506 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
37	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$1.53742 \times 10^{16}$
16.8			{4, 0}	→	{3, 0}	$-9.20071 \times 10^{15}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-8.86801 \times 10^{15}$
			{5, 0}	→	{4, 0}	$-6.68072 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-6.37446 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-6.37446 \times 10^{15}$
						$-7.41395 \times 10^{15}$
			$2.43998 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
38	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$7.6308 \times 10^{15}$
25.2			{4, 0}	→	{3, 0}	$-4.70138 \times 10^{15}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-4.53093 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-3.45536 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-3.45536 \times 10^{15}$
			{5, 0}	→	{4, 0}	$-3.43835 \times 10^{15}$
						$-4.02803 \times 10^{15}$
			$1.79643 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
39	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$4.44572 \times 10^{15}$
33.6			{4, 0}	→	{3, 0}	$-2.79864 \times 10^{15}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-2.70434 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.11857 \times 10^{15}$
			{-1, 0}	→	{-2, 0}	$-2.11857 \times 10^{15}$
			{5, 0}	→	{4, 0}	$-2.05079 \times 10^{15}$
						$-2.49718 \times 10^{15}$
			$1.40665 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
40	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$2.8192 \times 10^{15}$
42.			{4, 0}	→	{3, 0}	$-1.81924 \times 10^{15}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-1.76422 \times 10^{15}$
	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.42193 \times 10^{15}$
						$-1.65689 \times 10^{15}$
			$1.13574 \times 10^{16}$			=
			{-1, 0}			dc/dt
41	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$6.06591 \times 10^{14}$
84.			{-2, 1}	→	{-3, 1}	$-5.56844 \times 10^{14}$
	{-2, 0}	→	.	{-1, 0}		$4.70312 \times 10^{14}$
			{4, 0}	→	{3, 0}	$-3.82052 \times 10^{14}$
			{3, 0}	→	{2, 0}	$-3.76514 \times 10^{14}$
			{-61, 0}	→	***	$-3.23048 \times 10^{14}$
						$-3.1044 \times 10^{14}$
			$4.46392 \times 10^{15}$			=

			{-1, 0}			dc/dt
42	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$9.43666 \times 10^{13}$
168.			.	→	{-3, 1}	$-8.4801 \times 10^{13}$
			{-61, 0}	→	***	$-4.77961 \times 10^{13}$
			$6.60454 \times 10^{14}$			$-2.00034 \times 10^{13}$
			{-1, 0}			dc/dt
43	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.57917 \times 10^{13}$
252.			.	→	{-3, 1}	$-1.45461 \times 10^{13}$
			{-61, 0}	→	***	$9.41787 \times 10^{12}$
			{-61, 0}	→	***	$-8.1951 \times 10^{12}$
			$1.13241 \times 10^{14}$			$-2.04661 \times 10^{12}$
			{-1, 0}			dc/dt
44	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
336.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$6.12026 \times 10^{12}$
			.	→	{-3, 1}	$-5.96597 \times 10^{12}$
			$4.66529 \times 10^{13}$			$-2.56846 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
45	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
420.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$4.86586 \times 10^{12}$
			.	→	{-3, 1}	$-4.84422 \times 10^{12}$
			$3.80718 \times 10^{13}$			$-5.11121 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
46	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
840.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$4.3136 \times 10^{12}$
			.	→	{-3, 1}	$-4.31295 \times 10^{12}$
			$3.4701 \times 10^{13}$			$-1.60597 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
47	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
1680.			.	→	{-3, 1}	$-4.05317 \times 10^{12}$
			{-3, 1}	→	{-2, 1}	$4.05238 \times 10^{12}$
			$3.38787 \times 10^{13}$			$-1.18674 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
48	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
2520.			.	→	{-3, 1}	$-4.03599 \times 10^{12}$
			{-3, 1}	→	{-2, 1}	$4.03479 \times 10^{12}$
			$3.47393 \times 10^{13}$			$-1.14844 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
49	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
3360.			.	→	{-3, 1}	$-4.10164 \times 10^{12}$
			{-3, 1}	→	{-2, 1}	$4.10027 \times 10^{12}$
			$3.61216 \times 10^{13}$			$-1.21669 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
50	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
4200.			.	→	{-3, 1}	$-4.20626 \times 10^{12}$
			{-3, 1}	→	{-2, 1}	$4.20479 \times 10^{12}$
			$3.77234 \times 10^{13}$			$-1.32397 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
51	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
8400.			.	→	{-3, 1}	$-5.0385 \times 10^{12}$
			{-3, 1}	→	{-2, 1}	$5.03657 \times 10^{12}$
			.	→	***	$-3.45677 \times 10^{12}$
			$4.77662 \times 10^{13}$			$-2.15948 \times 10^{10}$

			{-1, 0}			dc/dt
52	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
12 600.		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-6.35262 \times 10^{12}$
	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$6.35006 \times 10^{12}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-4.48856 \times 10^{12}$
			$6.20237 \times 10^{13}$			= $-3.71499 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
53	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
16 800.		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-8.35996 \times 10^{12}$
	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$8.35672 \times 10^{12}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-5.93632 \times 10^{12}$
			$8.20291 \times 10^{13}$			= $-6.65918 \times 10^{10}$
			{-1, 0}			dc/dt
54		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.10418 \times 10^{13}$
21 000.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.10388 \times 10^{13}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-7.66256 \times 10^{12}$
			$1.05883 \times 10^{14}$			= $-1.14605 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
55		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.31781 \times 10^{13}$
25 200.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.31767 \times 10^{13}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-8.9244 \times 10^{12}$
			$1.23319 \times 10^{14}$			= $-1.60216 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
56		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.38335 \times 10^{13}$
29 400.	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.38333 \times 10^{13}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-9.34962 \times 10^{12}$
			$1.29195 \times 10^{14}$			= $-1.78167 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
57	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.37981 \times 10^{13}$
33 600.		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.3798 \times 10^{13}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-9.42157 \times 10^{12}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
			$1.30189 \times 10^{14}$			= $-1.81408 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
58	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.36346 \times 10^{13}$
37 800.		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.36345 \times 10^{13}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-9.42934 \times 10^{12}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
			$1.30296 \times 10^{14}$			= $-1.8177 \times 10^{11}$
			{-1, 0}			dc/dt
59	{-3, 1}	→	.	{-2, 1}		$1.34598 \times 10^{13}$
42 000.		{-2, 1}	.	→	{-3, 1}	$-1.34597 \times 10^{13}$
		{-61, 0}	.	→	***	$-9.42968 \times 10^{12}$
	{-61, 0}	→	.	***		$9.41787 \times 10^{12}$
			$1.30301 \times 10^{14}$			= $-1.81789 \times 10^{11}$

# I = {1,0}

				{1, 0}		dc/dt	
1	0.	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.02773 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	.	$2.45178 \times 10^{19}$
					$1.20791 \times 10^{-21}$	= $7.47954 \times 10^{19}$	
				{1, 0}			
1	0.	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.02773 \times 10^{19}$	+B
					{2, 0}	→	.
					$1.20791 \times 10^{-21}$	= $7.47954 \times 10^{19}$	
				{1, 0}			
2	$4.2 \times 10^{-6}$	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.02406 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.45207 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.45207 \times 10^{19}$	
					.	$-1.44193 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.03451 \times 10^{19}$	
					.	$-1.72815 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-1.72815 \times 10^{19}$	
					$1.91375 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
3	$8.4 \times 10^{-6}$	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.02059 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.45236 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.45236 \times 10^{19}$	
					.	$-1.44149 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.03377 \times 10^{19}$	
					.	$-5.4011 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-5.4011 \times 10^{19}$	
					$1.91339 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
4	0.0000168	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.01415 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.45294 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.45294 \times 10^{19}$	
					.	$-1.44078 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.03254 \times 10^{19}$	
					.	$-1.45734 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-1.45734 \times 10^{19}$	
					$1.9129 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
5	0.0000336	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$5.00289 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.4541 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.4541 \times 10^{19}$	
					.	$-1.43957 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.03059 \times 10^{19}$	
					.	$-2.75122 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-2.75122 \times 10^{19}$	
					$1.9122 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
6	0.000042	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$4.99787 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.45467 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.45467 \times 10^{19}$	
					.	$-1.43897 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.02974 \times 10^{19}$	
					.	$-2.97648 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-2.97648 \times 10^{19}$	
					$1.91184 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
7	0.000084	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$4.97626 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.45751 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.45751 \times 10^{19}$	
					.	$-1.43578 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.02616 \times 10^{19}$	
					.	$-2.03275 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-2.03275 \times 10^{19}$	
					$1.90985 \times 10^{10}$	=	
					{1, 0}		
8	0.000126	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	$4.95755 \times 10^{19}$	
						{-1, 0}	→
					.	$2.46031 \times 10^{19}$	
				{2, 0}	→	$2.46031 \times 10^{19}$	
					.	$-1.43284 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	$-1.02339 \times 10^{19}$	
					.	$-8.76616 \times 10^{19}$	
				{-3, 0}	→	$-8.76616 \times 10^{19}$	
					$1.90817 \times 10^{10}$	=	

				{1, 0}		dc/dt
9	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.93987 \times 10^{19}$
0.000168				{-1, 0}	→	$-2.96115 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.46307 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.43028 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.02111 \times 10^{19}$
						$= -3.34028 \times 10^{13}$
				$1.90698 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
10	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.92261 \times 10^{19}$
0.00021				{-1, 0}	→	$-2.94612 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.46579 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.42793 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.01906 \times 10^{19}$
						$= -1.24762 \times 10^{13}$
				$1.90605 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
11	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.90555 \times 10^{19}$
0.000252				{-1, 0}	→	$-2.93147 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.46848 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.42568 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.01711 \times 10^{19}$
						$= -4.90793 \times 10^{12}$
				$1.90525 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
12	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.88859 \times 10^{19}$
0.000294				{-1, 0}	→	$-2.91703 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.47113 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.42347 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.01521 \times 10^{19}$
						$= -2.27442 \times 10^{12}$
				$1.90448 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
13	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.87173 \times 10^{19}$
0.000336				{-1, 0}	→	$-2.90273 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.47375 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.42127 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.01333 \times 10^{19}$
						$= -1.3262 \times 10^{12}$
				$1.90372 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
14	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.85495 \times 10^{19}$
0.000378				{-1, 0}	→	$-2.88855 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.47633 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.41909 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.01147 \times 10^{19}$
						$= -9.99505 \times 10^{11}$
				$1.90295 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
15	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.83824 \times 10^{19}$
0.00042				{-1, 0}	→	$-2.87449 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.47888 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.4169 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-1.00961 \times 10^{19}$
						$= -8.81223 \times 10^{11}$
				$1.90218 \times 10^{10}$		
				{1, 0}		dc/dt
16	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.67541 \times 10^{19}$
0.00084				{-1, 0}	→	$-2.73959 \times 10^{19}$
		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.50251 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	$-1.39522 \times 10^{19}$
				{-3, 0}	→	$-9.91515 \times 10^{18}$
						$= -8.30896 \times 10^{11}$
				$1.89393 \times 10^{10}$		

				{1, 0}		dc/dt	
17	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.37255 \times 10^{19}$	
0.00168		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.54096 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-2.49867 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-1.35306 \times 10^{19}$
				$1.87541 \times 10^{10}$		=	$-8.43147 \times 10^{11}$
				{1, 0}		dc/dt	
18	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$4.09895 \times 10^{19}$	
0.00252		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.56973 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-2.29141 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-1.31301 \times 10^{19}$
				$1.85541 \times 10^{10}$		=	$-8.40782 \times 10^{11}$
				{1, 0}		dc/dt	
19	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$3.85244 \times 10^{19}$	
0.00336		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.59074 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-2.11256 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-1.27536 \times 10^{19}$
				$1.83493 \times 10^{10}$		=	$-8.28779 \times 10^{11}$
				{1, 0}		dc/dt	
20	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$3.63046 \times 10^{19}$	
0.0042		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.60547 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-1.95762 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-1.24013 \times 10^{19}$
				$1.81458 \times 10^{10}$		=	$-8.11853 \times 10^{11}$
				{1, 0}		dc/dt	
21	{2, 0}	{-1, 0}	→	.		$2.80382 \times 10^{19}$	
0.0084		{2, 0}	→	.	{1, 0}	$2.61766 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-1.42898 \times 10^{19}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-1.09648 \times 10^{19}$
				$1.7231 \times 10^{10}$		=	$-7.06371 \times 10^{11}$
				{1, 0}		dc/dt	
22		{2, 0}	→	.		$2.50608 \times 10^{19}$	
0.0168	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	{1, 0}	$1.9316 \times 10^{19}$	
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-9.5105 \times 10^{18}$
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-9.12561 \times 10^{18}$
				$1.59369 \times 10^{10}$		=	$-4.51795 \times 10^{13}$
				{1, 0}		dc/dt	
23		{2, 0}	→	.		$2.34267 \times 10^{19}$	
0.0252	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	{1, 0}	$1.48068 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-7.92853 \times 10^{18}$
				{-1, 0}	→	{0, 0}	$-7.34902 \times 10^{18}$
				$1.50176 \times 10^{10}$		=	$-5.04841 \times 10^{15}$
				{1, 0}		dc/dt	
24		{2, 0}	→	.		$2.17322 \times 10^{19}$	
0.0336	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	{1, 0}	$1.19329 \times 10^{19}$	
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-7.02101 \times 10^{18}$
				$1.42395 \times 10^{10}$		=	$-5.03442 \times 10^{15}$
				{1, 0}		dc/dt	
25		{2, 0}	→	.		$2.01118 \times 10^{19}$	
0.042	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	{1, 0}	$9.86799 \times 10^{18}$	
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-6.28112 \times 10^{18}$
				$1.35273 \times 10^{10}$		=	$-6.23275 \times 10^{12}$
				{1, 0}		dc/dt	
26		{2, 0}	→	.		$1.38022 \times 10^{19}$	
0.084	{2, 0}	{-1, 0}	→	.	{1, 0}	$4.52845 \times 10^{18}$	
				{3, 0}	→	{4, 0}	$-3.90729 \times 10^{18}$
				$1.05918 \times 10^{10}$		=	$-1.86157 \times 10^{13}$

			{1, 0}		dc/dt	
27	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$7.37521 \times 10^{18}$
0.168	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-1.90332 \times 10^{18}$
			$6.9339 \times 10^9$			= $4.50775 \times 10^{12}$
			{1, 0}		dc/dt	
28	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$4.5545 \times 10^{18}$
0.252	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-1.1158 \times 10^{18}$
			$4.94553 \times 10^9$			= $-2.79442 \times 10^{12}$
			{1, 0}		dc/dt	
29	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$3.12203 \times 10^{18}$
0.336	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-7.38277 \times 10^{17}$
			$3.7798 \times 10^9$			= $4.82158 \times 10^{14}$
			{1, 0}		dc/dt	
30	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$2.30739 \times 10^{18}$
0.42	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-5.32515 \times 10^{17}$
			$3.05155 \times 10^9$			= $-3.05318 \times 10^{15}$
			{1, 0}		dc/dt	
31	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$9.19443 \times 10^{17}$
0.84	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-1.97962 \times 10^{17}$
			$1.61047 \times 10^9$			= $9.56841 \times 10^{11}$
			{1, 0}		dc/dt	
32	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$3.87754 \times 10^{17}$
1.68	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-7.91058 \times 10^{16}$
			$9.25926 \times 10^8$			= $7.8566 \times 10^{12}$

			{1, 0}		dc/dt	
33	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$2.35043 \times 10^{17}$
2.52	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-4.66485 \times 10^{16}$
	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-4.56157 \times 10^{16}$
			$6.86115 \times 10^8$			= $7.04156 \times 10^{11}$
			{1, 0}		dc/dt	
34	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$1.63932 \times 10^{17}$
3.36	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-3.19379 \times 10^{16}$
	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-3.16794 \times 10^{16}$
			$5.57883 \times 10^8$			= $-4.48485 \times 10^{12}$
			{1, 0}		dc/dt	
35	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$1.23343 \times 10^{17}$
4.2	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-2.37249 \times 10^{16}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-2.36926 \times 10^{16}$
			$4.76085 \times 10^8$			= $1.94877 \times 10^{12}$
			{1, 0}		dc/dt	
36	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$4.88796 \times 10^{16}$
8.4	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-9.18825 \times 10^{15}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-8.97983 \times 10^{15}$
			$2.91599 \times 10^8$			= $-6.1501 \times 10^{10}$
			{1, 0}		dc/dt	
37	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$1.7548 \times 10^{16}$
16.8	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-3.16492 \times 10^{15}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-3.06241 \times 10^{15}$
			$1.74115 \times 10^8$			= $-8.52415 \times 10^{11}$

			{1, 0}			dc/dt
38	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$8.99571 \times 10^{15}$
25.2	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-1.56501 \times 10^{15}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-1.51417 \times 10^{15}$
			$1.24055 \times 10^8$			= $-1.75064 \times 10^{12}$
			{1, 0}			dc/dt
39	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$5.3816 \times 10^{15}$
33.6	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-9.06612 \times 10^{14}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-8.79489 \times 10^{14}$
			$9.45299 \times 10^7$			= $-5.99698 \times 10^{11}$
			{1, 0}			dc/dt
40	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$3.51712 \times 10^{15}$
42.	{4, 0}		.	→	{5, 0}	$-5.75887 \times 10^{14}$
	{3, 0}		.	→	{4, 0}	$-5.60657 \times 10^{14}$
			$7.45822 \times 10^7$			= $-7.2772 \times 10^{11}$
			{1, 0}			dc/dt
41	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$7.55614 \times 10^{14}$
84.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-1.52189 \times 10^{14}$
			$2.72465 \times 10^7$			= $-7.77156 \times 10^{11}$
			{1, 0}			dc/dt
42	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$8.14911 \times 10^{13}$
168.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-2.28978 \times 10^{13}$
			$3.98269 \times 10^6$			= $-2.00502 \times 10^{11}$
			{1, 0}			dc/dt
43	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$1.48501 \times 10^{13}$
252.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-4.61919 \times 10^{12}$
	{-61, 0}		.	→	***	$-2.37303 \times 10^{12}$
			803093.			= $-4.8859 \times 10^{10}$
			{1, 0}			dc/dt
44	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$7.1503 \times 10^{12}$
336.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-2.39484 \times 10^{12}$
			418231.			= $-2.93444 \times 10^{10}$
			{1, 0}			dc/dt
45	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$6.07844 \times 10^{12}$
420.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-2.08242 \times 10^{12}$
			365502.			= $-2.84234 \times 10^{10}$
			{1, 0}			dc/dt
46	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$5.20089 \times 10^{12}$
840.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-1.82056 \times 10^{12}$
			327127.			= $-3.51363 \times 10^{10}$
			{1, 0}			dc/dt
47	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$4.35641 \times 10^{12}$
1680.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-1.55521 \times 10^{12}$
			290311.			= $-4.10906 \times 10^{10}$
			{1, 0}			dc/dt
48	{2, 0}	→	.	{1, 0}		$3.8713 \times 10^{12}$
2520.	{-2, 1}		.	→	{-1, 1}	$-1.40082 \times 10^{12}$
			269275.			= $-4.29043 \times 10^{10}$



# KR = {0,1}

		{0, 1}			dc/dt	
1		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-6.32941 \times 10^{20}$
0.		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.15136 \times 10^{20}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-7.8411 \times 10^{19}$
			$3.65854 \times 10^{16}$			= $-9.27663 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
2		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-5.68533 \times 10^{20}$
$4.2 \times 10^{-6}$		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.93299 \times 10^{20}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-7.05359 \times 10^{19}$
			$3.28904 \times 10^{16}$			= $-8.33552 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
3		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-5.10726 \times 10^{20}$
$8.4 \times 10^{-6}$		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.73695 \times 10^{20}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-6.34574 \times 10^{19}$
			$2.95701 \times 10^{16}$			= $-7.49046 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
4		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-4.1225 \times 10^{20}$
0.0000168		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.40286 \times 10^{20}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-5.13726 \times 10^{19}$
			$2.39048 \times 10^{16}$			= $-6.04995 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
5		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.68829 \times 10^{20}$
0.0000336		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-9.15893 \times 10^{19}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-3.36969 \times 10^{19}$
			$1.56308 \times 10^{16}$			= $-3.9496 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
6		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.17166 \times 10^{20}$
0.000042		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-7.40325 \times 10^{19}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-2.73007 \times 10^{19}$
			$1.26425 \times 10^{16}$			= $-3.19218 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
7		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-7.49304 \times 10^{19}$
0.000084		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.5622 \times 10^{19}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-9.55678 \times 10^{18}$
			$4.38615 \times 10^{15}$			= $-1.10358 \times 10^{20}$
			{0, 1}			dc/dt
8		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.59742 \times 10^{19}$
0.000126		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-8.9091 \times 10^{18}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-3.36019 \times 10^{18}$
			$1.52791 \times 10^{15}$			= $-3.82743 \times 10^{19}$
			{0, 1}			dc/dt
9		{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-9.06234 \times 10^{18}$
0.000168		{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-3.11798 \times 10^{18}$
		{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-1.18885 \times 10^{18}$
			$5.35593 \times 10^{14}$			= $-1.33117 \times 10^{19}$

			{0, 1}			dc/dt	
10			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-3.20216 \times 10^{18}$
0.00021			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.10513 \times 10^{18}$
			{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-4.25885 \times 10^{17}$
				$1.90125 \times 10^{14}$		=	$-4.64148 \times 10^{18}$
			{0, 1}			dc/dt	
11			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-1.16632 \times 10^{18}$
0.000252			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-4.03763 \times 10^{17}$
			{-2, 0}	.	→	{-2, 1}	$-1.57228 \times 10^{17}$
				$6.95658 \times 10^{13}$		=	$-1.62266 \times 10^{18}$
			{0, 1}			dc/dt	
12			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-4.57677 \times 10^{17}$
0.000294			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.58928 \times 10^{17}$
	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.12995 \times 10^{17}$
				$2.74224 \times 10^{13}$		=	$-5.69704 \times 10^{17}$
			{0, 1}			dc/dt	
13			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.09227 \times 10^{17}$
0.000336	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.1283 \times 10^{17}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-7.28763 \times 10^{16}$
				$1.25928 \times 10^{13}$		=	$-1.99987 \times 10^{17}$
			{0, 1}			dc/dt	
14			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-1.22093 \times 10^{17}$
0.000378	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.12637 \times 10^{17}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-4.26567 \times 10^{16}$
				$7.38159 \times 10^{12}$		=	$-7.03267 \times 10^{16}$
			{0, 1}			dc/dt	
15	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.12433 \times 10^{17}$
0.00042			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-9.13692 \times 10^{16}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-3.20196 \times 10^{16}$
				$5.54882 \times 10^{12}$		=	$-2.48026 \times 10^{16}$
			{0, 1}			dc/dt	
16	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.10373 \times 10^{17}$
0.00084			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-7.18352 \times 10^{16}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.59402 \times 10^{16}$
				$4.5575 \times 10^{12}$		=	$2.39328 \times 10^{13}$
			{0, 1}			dc/dt	
17	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.0642 \times 10^{17}$
0.00168			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-6.63775 \times 10^{16}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.5384 \times 10^{16}$
				$4.57213 \times 10^{12}$		=	$1.01244 \times 10^{13}$
			{0, 1}			dc/dt	
18	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.0272 \times 10^{17}$
0.00252			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-6.15794 \times 10^{16}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.48502 \times 10^{16}$
				$4.57597 \times 10^{12}$		=	$-5.09806 \times 10^{11}$
			{0, 1}			dc/dt	
19	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$9.92798 \times 10^{16}$
0.00336			{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-5.73589 \times 10^{16}$
			{-3, 0}	.	→	{-3, 1}	$-2.43389 \times 10^{16}$
				$4.57216 \times 10^{12}$		=	$-8.16366 \times 10^{12}$

				(0, 1)		dc/dt	
20	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$9.60914 \times 10^{16}$	
0.0042				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-5.36395 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-2.38497 \times 10^{16}$
				$4.56291 \times 10^{12}$	=	$-1.35724 \times 10^{13}$	
				(0, 1)		dc/dt	
21	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$8.33137 \times 10^{16}$	
0.0084				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-4.04613 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-2.16896 \times 10^{16}$
				$4.4775 \times 10^{12}$	=	$-2.40376 \times 10^{13}$	
				(0, 1)		dc/dt	
22	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$6.73889 \times 10^{16}$	
0.0168				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-2.77613 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-1.83389 \times 10^{16}$
				$4.26926 \times 10^{12}$	=	$-2.16418 \times 10^{13}$	
				(0, 1)		dc/dt	
23	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$5.73429 \times 10^{16}$	
0.0252				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-2.16729 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-1.57014 \times 10^{16}$
				$4.06443 \times 10^{12}$	=	$1.01287 \times 10^{14}$	
				(0, 1)		dc/dt	
24	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$4.9975 \times 10^{16}$	
0.0336				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-1.8009 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-1.35915 \times 10^{16}$
				$3.88759 \times 10^{12}$	=	$7.78664 \times 10^{12}$	
				(0, 1)		dc/dt	
25	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$4.41582 \times 10^{16}$	
0.042				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-1.53909 \times 10^{16}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-1.18179 \times 10^{16}$
				$3.71809 \times 10^{12}$	=	$-2.70425 \times 10^{13}$	
				(0, 1)		dc/dt	
26	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$2.67031 \times 10^{16}$	
0.084				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-8.33743 \times 10^{15}$
				{-3, 0}	.	→ {-3, 1}	$-6.29862 \times 10^{15}$
				$3.01208 \times 10^{12}$	=	$-2.09971 \times 10^{13}$	
				(0, 1)		dc/dt	
27	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$1.31615 \times 10^{16}$	
0.168				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-3.55626 \times 10^{15}$
				{-4, 0}	.	→ {-4, 1}	$-2.87705 \times 10^{15}$
				$2.11154 \times 10^{12}$	=	$-8.01745 \times 10^{12}$	
				(0, 1)		dc/dt	
28	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$7.93323 \times 10^{15}$	
0.252				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-1.94542 \times 10^{15}$
				{-4, 0}	.	→ {-4, 1}	$-1.68209 \times 10^{15}$
				$1.58369 \times 10^{12}$	=	$-4.87724 \times 10^{12}$	
				(0, 1)		dc/dt	
29	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$5.37523 \times 10^{15}$	
0.336				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-1.2268 \times 10^{15}$
						$1.25393 \times 10^{12}$	=
				(0, 1)		dc/dt	
30	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$3.94872 \times 10^{15}$	
0.42				{-1, 0}	.	→ {-1, 1}	$-8.54054 \times 10^{14}$
						$1.04128 \times 10^{12}$	=

				{0, 1}		dc/dt		
31	0.84	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$1.54928 \times 10^{15}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.86485 \times 10^{14}$
				{-5, 0}	.	→	{-5, 1}	$-2.73747 \times 10^{14}$
				{-6, 0}	.	→	{-6, 1}	$-2.51957 \times 10^{14}$
				$5.92881 \times 10^{11}$	=	$-5.29968 \times 10^{11}$		
				{0, 1}		dc/dt		
32	1.68	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$6.75416 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-1.12351 \times 10^{14}$
				{-6, 0}	.	→	{-6, 1}	$-1.04312 \times 10^{14}$
					$3.79392 \times 10^{11}$	=		$-3.08043 \times 10^{11}$
				{0, 1}		dc/dt		
33	2.52	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$4.41953 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-7.08254 \times 10^{13}$
					$3.14375 \times 10^{11}$	=		$5.66313 \times 10^{10}$
							{0, 1}	
34	3.36	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$3.40001 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-5.36912 \times 10^{13}$
					$2.88286 \times 10^{11}$	=		$-3.05386 \times 10^{10}$
							{0, 1}	
35	4.2	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$2.85195 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-4.47879 \times 10^{13}$
					$2.78344 \times 10^{11}$	=		$-7.54668 \times 10^9$
							{0, 1}	
36	8.4	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$1.95626 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-3.11072 \times 10^{13}$
					$3.03719 \times 10^{11}$	=		$9.58246 \times 10^9$
							{0, 1}	
37	16.8	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$1.55262 \times 10^{14}$		
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.54456 \times 10^{13}$
					$3.97617 \times 10^{11}$	=		$-6.24734 \times 10^{10}$
							{0, 1}	
38	25.2	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$1.29162 \times 10^{14}$		
				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.2698 \times 10^{13}$
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-2.10387 \times 10^{13}$
					$4.46526 \times 10^{11}$	=		$-1.03333 \times 10^{11}$
				{0, 1}		dc/dt		
39	33.6	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$1.06519 \times 10^{14}$		
				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.46877 \times 10^{13}$
				{-1, 0}	.	→	{-1, 1}	$-1.67249 \times 10^{13}$
					$4.53332 \times 10^{11}$	=		$-1.79526 \times 10^{10}$
				{0, 1}		dc/dt		
40	42.	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$8.75762 \times 10^{13}$		
				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.46442 \times 10^{13}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.39864 \times 10^{13}$
					$4.35368 \times 10^{11}$	=		$-3.17003 \times 10^{10}$
				{0, 1}		dc/dt		
41	84.	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$3.3366 \times 10^{13}$		
				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-1.5163 \times 10^{13}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-8.02135 \times 10^{12}$
					$2.49688 \times 10^{11}$	=		$-2.90532 \times 10^{10}$
				{0, 1}		dc/dt		
42	168.	(-1, 1)	(1, 0)	→	.	$4.86419 \times 10^{12}$		
				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.82151 \times 10^{12}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.45011 \times 10^{12}$
					$4.51391 \times 10^{10}$	=		$-8.25119 \times 10^9$

				{0, 1}			dc/dt	
43	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$9.87189 \times 10^{11}$	
252.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-5.91077 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-3.03656 \times 10^{11}$
					$9.45219 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
44	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$5.18898 \times 10^{11}$	
336.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-3.11243 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.60612 \times 10^{11}$
					$4.99951 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
45	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$4.57689 \times 10^{11}$	
420.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.74011 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.42111 \times 10^{11}$
					$4.42363 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
46	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$4.25074 \times 10^{11}$	
840.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.51585 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.33577 \times 10^{11}$
					$4.15799 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
47	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$3.91982 \times 10^{11}$	
1680.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.27197 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.25318 \times 10^{11}$
					$3.9009 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
48	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$3.66296 \times 10^{11}$	
2520.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-2.08556 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.18461 \times 10^{11}$
					$3.66743 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
49	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$3.43809 \times 10^{11}$	
3360.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-1.92817 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.12056 \times 10^{11}$
					$3.48808 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
50	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$3.23649 \times 10^{11}$	
4200.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-1.7918 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-1.06043 \times 10^{11}$
					$3.30091 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
51	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$2.44684 \times 10^{11}$	
8400.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-1.29378 \times 10^{11}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-8.09397 \times 10^{10}$
					$2.51948 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
52	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$1.75602 \times 10^{11}$	
12600.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-9.01464 \times 10^{10}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-5.80809 \times 10^{10}$
					$1.80794 \times 10^9$			=
				{0, 1}			dc/dt	
53	{-1, 1}	{1, 0}	→	.			$9.69833 \times 10^{10}$	
16800.				{-2, 1}	.	→	{-2, 2}	$-4.9149 \times 10^{10}$
				{-61, 0}	.	→	***	$-3.18243 \times 10^{10}$
					$9.90624 \times 10^8$			=

54				{0, 1}		dc/dt
21000.	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$2.6996 \times 10^{10}$
				{-2, 1}	→	$-1.37967 \times 10^{10}$
				{-61, 0}	→	$-8.7305 \times 10^8$
					→	***
				$2.71762 \times 10^8$		= $-1.28171 \times 10^8$
55				{0, 1}		dc/dt
25200.	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$2.21802 \times 10^9$
				{-2, 1}	→	$-1.16818 \times 10^9$
				{-61, 0}	→	$-7.21386 \times 10^8$
					→	***
				$2.24553 \times 10^7$		= $-8.6217 \times 10^6$
56				{0, 1}		dc/dt
29400.	{-1, 1}	{1, 0}	→	.		$5.21239 \times 10^7$
				{-2, 1}	→	$-3.15009 \times 10^7$
				{-61, 0}	→	$-1.9414 \times 10^7$
					→	***
					→	$9.97505 \times 10^6$
				$604319.$		= $-222193.$
57				{0, 1}		dc/dt
33600.						$845886.$
				{-2, 2}	→	$-697645.$
				{-2, 1}	→	$537437.$
				{-61, 0}	→	$-434382.$
					→	***
				$13521.4$		= $-6815.56$
58				{0, 1}		dc/dt
37800.						$56197.7$
				{-2, 2}	→	$-29760.1$
				{-2, 1}	→	$-18767.5$
				{-61, 0}	→	***
				$584.193$		= $-272.89$
59				{0, 1}		dc/dt
42000.						$3110.69$
				{-2, 2}	→	$-1549.52$
				{-2, 1}	→	$-989.899$
				{-61, 0}	→	***
				$30.8135$		= $-9.72204$

## $V_2KR = \{-2, 1\}$

1				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$7.8411 \times 10^{19}$
				0.000493239	=	$7.8411 \times 10^{19}$
2				$\{-2, 1\}$		dc/dt
$4.2 \times 10^{-6}$	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$7.05359 \times 10^{19}$
				$3.12604 \times 10^{14}$	=	$7.05882 \times 10^{19}$
3				$\{-2, 1\}$		dc/dt
$8.4 \times 10^{-6}$	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$6.34574 \times 10^{19}$
				$5.94056 \times 10^{14}$	=	$6.35619 \times 10^{19}$
4				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.0000168	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$5.13726 \times 10^{19}$
				$1.07585 \times 10^{15}$	=	$5.15774 \times 10^{19}$
5				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.0000336	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$3.36969 \times 10^{19}$
	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$5.00985 \times 10^{17}$
				$1.78491 \times 10^{15}$	=	$3.40733 \times 10^{19}$
6				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.000042	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$2.73007 \times 10^{19}$
	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$5.71485 \times 10^{17}$
				$2.04361 \times 10^{15}$	=	$2.77461 \times 10^{19}$
7				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.000084	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$9.55678 \times 10^{18}$
	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$7.62928 \times 10^{17}$
		$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-3, 1\}$	$-1.01321 \times 10^{17}$
				$2.77712 \times 10^{15}$	=	$1.0211 \times 10^{19}$
8				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.000126	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$3.36019 \times 10^{18}$
	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$8.25209 \times 10^{17}$
		$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-3, 1\}$	$-1.10927 \times 10^{17}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$3.98346 \times 10^{16}$
				$3.05534 \times 10^{15}$	=	$4.08953 \times 10^{18}$
9				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.000168	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$1.18885 \times 10^{18}$
	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$8.43271 \times 10^{17}$
		$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-3, 1\}$	$-1.14705 \times 10^{17}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$4.08946 \times 10^{16}$
		$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-1, 1\}$	$-1.51824 \times 10^{16}$
				$3.17426 \times 10^{15}$	=	$1.94109 \times 10^{18}$
10				$\{-2, 1\}$		dc/dt
0.00021	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$8.46155 \times 10^{17}$
	$\{-2, 0\}$	$\{0, 1\}$	$\rightarrow$	.		$4.25885 \times 10^{17}$
		$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-3, 1\}$	$-1.16439 \times 10^{17}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$4.1224 \times 10^{16}$
		$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.	$\rightarrow \{-1, 1\}$	$-1.54756 \times 10^{16}$
				$3.23714 \times 10^{15}$	=	$1.18226 \times 10^{18}$

				{-2, 1}		dc/dt
11	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$8.43833 \times 10^{17}$
0.000252	{-2, 0}	{0, 1}	→	.		$1.57228 \times 10^{17}$
				{-1, 0}		$-1.17449 \times 10^{17}$
				$3.28015 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $9.11207 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
12	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$8.39743 \times 10^{17}$
0.000294				{-1, 0}		$-1.18195 \times 10^{17}$
				$3.31599 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $8.1186 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
13	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$8.35075 \times 10^{17}$
0.000336				{-1, 0}		$-1.1884 \times 10^{17}$
				$3.34915 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $7.72919 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
14	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$8.30238 \times 10^{17}$
0.000378				{-1, 0}		$-1.19439 \times 10^{17}$
				$3.38121 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $7.55487 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
15	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$8.25374 \times 10^{17}$
0.00042				{-1, 0}		$-1.20014 \times 10^{17}$
				$3.41272 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $7.45717 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
16	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$7.78966 \times 10^{17}$
0.00084				{-1, 0}		$-1.25015 \times 10^{17}$
				$3.7138 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $6.90847 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
17	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$6.98614 \times 10^{17}$
0.00168				{-1, 0}		$-1.31934 \times 10^{17}$
				$4.25523 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $6.01438 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
18	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$6.31792 \times 10^{17}$
0.00252				{-1, 0}		$-1.35907 \times 10^{17}$
				$4.72885 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $5.28656 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
19	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$5.7561 \times 10^{17}$
0.00336				{-1, 0}		$-1.37899 \times 10^{17}$
				$5.14693 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $4.68634 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
20	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$5.27909 \times 10^{17}$
0.0042				{-1, 0}		$-1.38558 \times 10^{17}$
				$5.51894 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $4.18556 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
21	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$3.70525 \times 10^{17}$
0.0084				{-1, 0}		$-1.33196 \times 10^{17}$
				$6.90169 \times 10^{15}$	→ {-3, 1}	= $2.59541 \times 10^{17}$
				{-2, 1}		dc/dt
22	{-1, 1}	{-1, 0}	→	.		$2.33173 \times 10^{17}$
0.0168				{-1, 0}		$-1.17216 \times 10^{17}$
				{1, 0}		$-3.37383 \times 10^{16}$
					→ {-1, 1}	
	{-3, 1}	{1, 0}	→	.		$3.13969 \times 10^{16}$
				$8.44047 \times 10^{15}$		= $1.29263 \times 10^{17}$

				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
23	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$1.72665 \times 10^{17}$
0.0252				$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$2.98682 \times 10^{16}$
				$9.2724 \times 10^{15}$		$= 7.51159 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
24	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$1.37872 \times 10^{17}$
0.0336				$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$2.8724 \times 10^{16}$
				$9.77056 \times 10^{15}$		$= 4.60758 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
25	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$1.14592 \times 10^{17}$
0.042				$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$2.76921 \times 10^{16}$
				$1.00778 \times 10^{16}$		$= 2.84218 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
26	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.084				.		$-6.17206 \times 10^{16}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$5.9179 \times 10^{16}$
				$1.04407 \times 10^{16}$		$= -2.77365 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
27	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.168				.		$-3.57455 \times 10^{16}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$2.71101 \times 10^{16}$
				$9.93791 \times 10^{15}$		$= -1.72832 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
28	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.252				.		$-2.47004 \times 10^{16}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$1.67105 \times 10^{16}$
		$\{-3, 1\}$	$\rightarrow$	.	$\{-1, 0\}$	$-1.16786 \times 10^{16}$
				$9.41514 \times 10^{15}$		$= 1.11813 \times 10^{16}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
29	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.336				.		$-1.88302 \times 10^{16}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$1.17988 \times 10^{16}$
		$\{-3, 1\}$	$\rightarrow$	.	$\{-1, 0\}$	$-8.54362 \times 10^{15}$
				$9.012 \times 10^{15}$		$= 8.54054 \times 10^{15}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
30	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.42				.		$-1.52429 \times 10^{16}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$9.00041 \times 10^{15}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
		$\{-3, 1\}$	$\rightarrow$	.	$\{-1, 0\}$	$6.87858 \times 10^{15}$
				$8.70192 \times 10^{15}$		$= -6.66021 \times 10^{15}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
31	$\{-1, 1\}$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-3, 1\}$
0.84				.		$-8.13289 \times 10^{15}$
	$\{-3, 1\}$	$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	.		$3.94204 \times 10^{15}$
				$\{1, 0\}$	$\rightarrow$	$\{-1, 1\}$
		$\{-3, 1\}$	$\rightarrow$	.	$\{-1, 0\}$	$3.59706 \times 10^{15}$
				$7.88095 \times 10^{15}$		$= -3.18333 \times 10^{15}$
				$\{-2, 1\}$		$dc/dt$
						$2.66649 \times 10^{15}$
						$= -1.10086 \times 10^{15}$

				{-2, 1}		dc/dt
32			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
1.68		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
		{-3, 1}	{1, 0}	→	.	
				$7.55219 \times 10^{15}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
33			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
2.52		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
		{-3, 1}	{1, 0}	→	.	
				$7.77946 \times 10^{15}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
34			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
3.36		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
				$8.21836 \times 10^{15}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
35			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
4.2		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
				$8.7562 \times 10^{15}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
36		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
8.4			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$1.17259 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
37		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
16.8			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$1.62043 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
38		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
25.2			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$1.86413 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
39		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
33.6			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$1.9971 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
40		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
42.			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$2.07584 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
41		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
84.			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$2.22701 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
42		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
168.			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$2.29226 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
43		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
252.			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
				$2.29323 \times 10^{16}$		=
				{-2, 1}		dc/dt
44		{-3, 1}	→	.		{-1, 0}
336.			{-1, 0}	.	→	{-3, 1}
			{1, 0}	.	→	{-1, 1}
				$2.28301 \times 10^{16}$		=
						-1.41392 × 10 <sup>12</sup>

			{-2, 1}			dc/dt
45	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$4.86586 \times 10^{12}$
420.				→	{-3, 1}	$-4.84422 \times 10^{12}$
					{-1, 1}	$-2.08242 \times 10^{12}$
			$2.27157 \times 10^{16}$			= $-1.42404 \times 10^{12}$
			{-2, 1}			dc/dt
46	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$4.3136 \times 10^{12}$
840.				→	{-3, 1}	$-4.31295 \times 10^{12}$
					{-1, 1}	$-1.82056 \times 10^{12}$
			$2.2189 \times 10^{16}$			= $-1.21458 \times 10^{12}$
			{-2, 1}			dc/dt
47						
1680.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-4.05317 \times 10^{12}$
				→	{-1, 1}	$4.05238 \times 10^{12}$
						$-1.55521 \times 10^{12}$
			$2.13586 \times 10^{16}$			= $-9.03999 \times 10^{11}$
			{-2, 1}			dc/dt
48						
2520.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-4.03599 \times 10^{12}$
				→	{-1, 1}	$4.03479 \times 10^{12}$
						$-1.40082 \times 10^{12}$
			$2.07413 \times 10^{16}$			= $-6.91116 \times 10^{11}$
			{-2, 1}			dc/dt
49						
3360.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-4.10164 \times 10^{12}$
				→	{-1, 1}	$4.10027 \times 10^{12}$
						$-1.30097 \times 10^{12}$
			$2.0272 \times 10^{16}$			= $-5.41949 \times 10^{11}$
			{-2, 1}			dc/dt
50						
4200.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-4.20626 \times 10^{12}$
				→		$4.20479 \times 10^{12}$
						$-4.37293 \times 10^{11}$
			$1.99064 \times 10^{16}$			=
			{-2, 1}			dc/dt
51						
8400.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-5.0385 \times 10^{12}$
				→		$5.03657 \times 10^{12}$
						$-2.21471 \times 10^{11}$
			$1.88316 \times 10^{16}$			=
			{-2, 1}			dc/dt
52						
12 600.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-6.35262 \times 10^{12}$
				→		$6.35006 \times 10^{12}$
						$-1.24858 \times 10^{11}$
			$1.82853 \times 10^{16}$			=
			{-2, 1}			dc/dt
53						
16 800.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-8.35996 \times 10^{12}$
				→		$8.35672 \times 10^{12}$
						$2.63699 \times 10^9$
			$1.81946 \times 10^{16}$			=
			{-2, 1}			dc/dt
54						
21 000.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-1.10418 \times 10^{13}$
				→		$1.10388 \times 10^{13}$
						$9.13164 \times 10^{10}$
			$1.86175 \times 10^{16}$			=
			{-2, 1}			dc/dt
55						
25 200.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}	{-3, 1}	$-1.31781 \times 10^{13}$
				→		$1.31767 \times 10^{13}$
						$1.46221 \times 10^{10}$
			$1.90778 \times 10^{16}$			=

			{-2, 1}			dc/dt
56		{-1, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.38335 \times 10^{13}$
29400.	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$1.38333 \times 10^{13}$
			$1.91159 \times 10^{16}$			= $-7.67981 \times 10^{10}$
			{-2, 1}			dc/dt
57	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$1.37981 \times 10^{13}$
33600.		{-1, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.3798 \times 10^{13}$
			$1.89212 \times 10^{16}$			= $-1.00722 \times 10^{11}$
			{-2, 1}			dc/dt
58	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$1.36346 \times 10^{13}$
37800.		{-1, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.36345 \times 10^{13}$
			$1.86816 \times 10^{16}$			= $-1.02012 \times 10^{11}$
			{-2, 1}			dc/dt
59	{-3, 1}	→	.	{-1, 0}		$1.34598 \times 10^{13}$
42000.		{-1, 0}	.	→	{-3, 1}	$-1.34597 \times 10^{13}$
			$1.84414 \times 10^{16}$			= $-9.98678 \times 10^{10}$