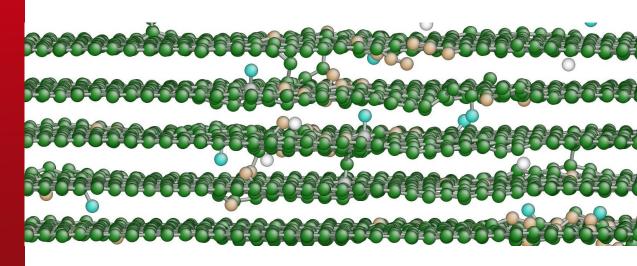


ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE DU GRAPHITE SOUS IRRADIATION: ÉMERGENCE D'UN NOUVEAU SCÉNARIO

modélisation par dynamique moléculaire



A. CHARTIER, L. VAN BRUTZEL

DPC, SCCME, LM2T

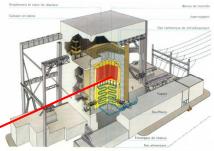
Ceaden introduction

Le contexte : décontamination du graphite UNGG

- Graphite modérateur des UNGG → neutrons, température
- En 11,3 ans d'exploitation 2,6 dpa
- Activation de certaines impuretés

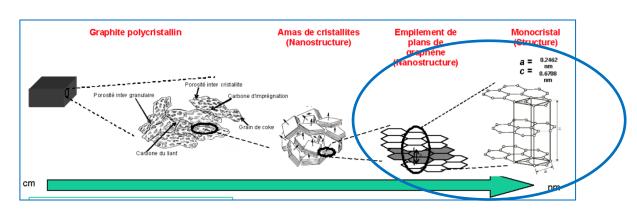
graphite irradié contient ¹⁴C et ³⁶Cl (½ vies 5500 et 3×10⁵ ans)





Solutions envisagées :

- Démantèlement sous eau
- Traitement pour éliminer ¹⁴C et ³⁶Cl (et ³H)
- interaction graphite H₂O, O₂, CO₂... dépend de la localisation du ¹⁴C et ³⁶Cl après irradiation
- Évolution de la microstructure du graphite sous irradiation ?



Simulation de l'endommagement primaire par dynamique moléculaire

- 1. Rappel irradiation du graphite
- 2. Dommage primaire : Cascades de déplacements
- 3. Effet de dose : Accumulations de défauts
- 4. Synthèse perspectives



DOMMAGES D'IRRADIATION DANS LE GRAPHITE

Question:

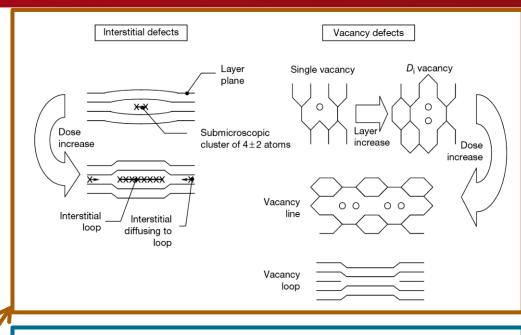
dommages dus aux neutrons dans le graphite nucléaire ?

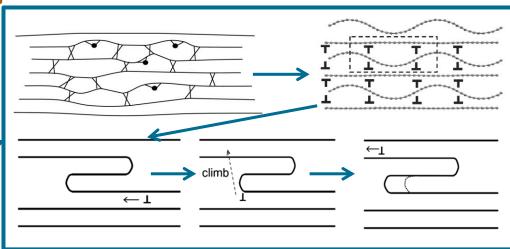
Réponses:

 Quelques articles de revues Heggie (2007)
 Marsden, Burchell et Fachinger (2012)

Mais, peu de données sur l'endommagement primaire

- Deux principaux scenarii proposés pour décrire les dommages d'irradiation :
 - Création de défauts ponctuels puis agrégation via diffusion et formation de dislocations
 - Création de défauts ponctuels puis ondulation, glissement et formation de dislocations (Heggie & Telling)





Cea den

MODÉLISATION DES IRRADIATIONS

Étude le l'endommagement primaire par dynamique moléculaire

Code: LAMMPS

Potentiels empiriques : LCBOP (bond-order)



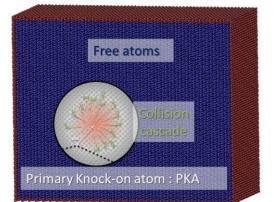
Dommages primaires : Cascades de déplacements

Projectile: C

 E_{cin} = 0,5 \rightarrow 10 keV

T = 300 - 1000 K

Statistique: 16 cascades / E_{cin}



Thermostat: frozen atoms

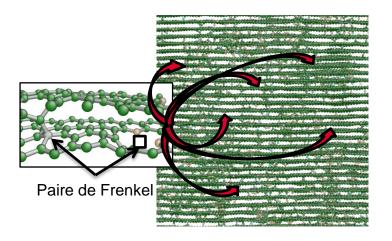
Effets de doses : Accumulation de défauts

Création de paires de Frenkel aléatoires

Débit de dose : 10¹⁰ dpa/s

Dose: $0,1 \rightarrow 1$ dpa

 $300 - 1000 \text{ K (relaxation NPT)} \rightarrow \text{gonflement}$



C22 den CASCADE DE DÉPLACEMENTS

Exemple: cascade de 5 keV

Projectile C - direction [100] - 300 K

Trois étapes :

1. Collisions binaires : 2 ps

2. Pointe thermique : 5 ps

: 10 ps 3. Relaxation

Endommagement:

- Pas d'amorphisation
- De nombreux défauts ponctuels 📵



- Peu de recombinaisons
- Pas d'influence de l'orientation initiale du projectile
- Nombre de lacunes ≈ interstitiels
 - → Méthode d'accumulation de défauts

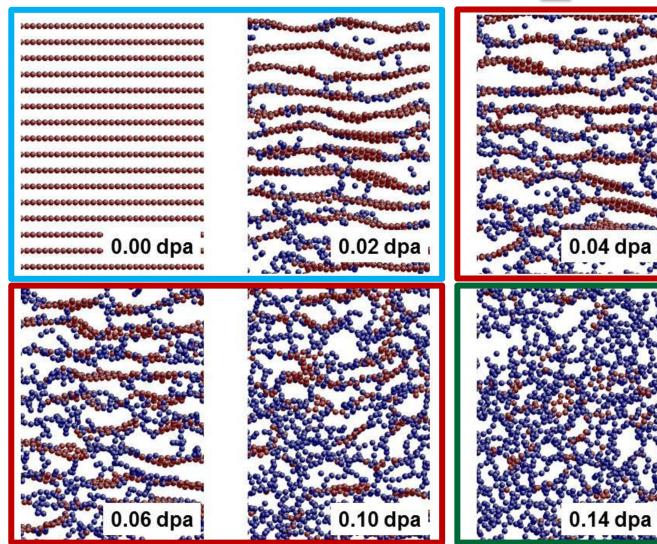
oc re ocono a 1999 88 o<mark>c</mark>ence poñoc capaca socia se 1998 98 00 4 pocabaces e se 1999 pocopano pol



ACCUMULATION DE PAIRES DE FRENKEL – EFFET DE DOSE

Plans graphènes en rouge et défauts en bleu





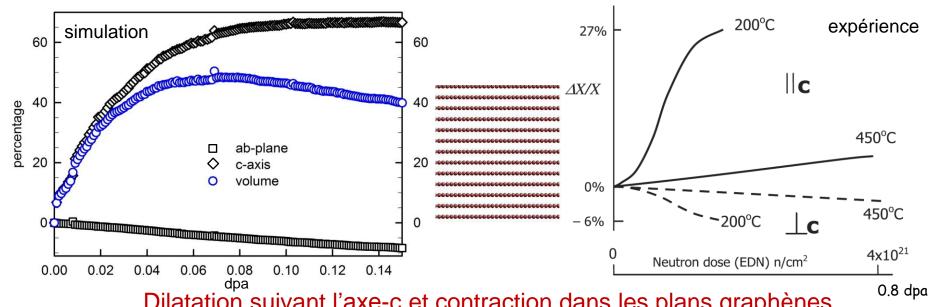
Trois étapes:

1. Défauts ponctuels

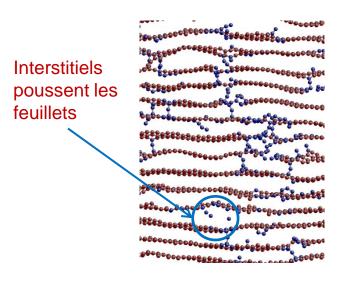
Pincement, plissement des feuillets

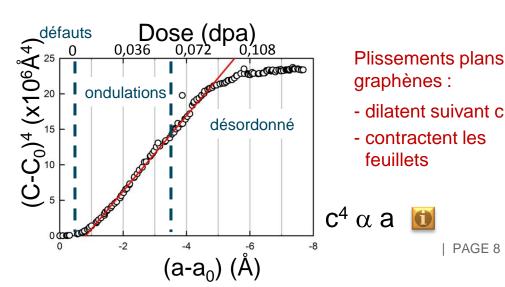
3. Amorphisation

GONFLEMENT SOUS IRRADIATION



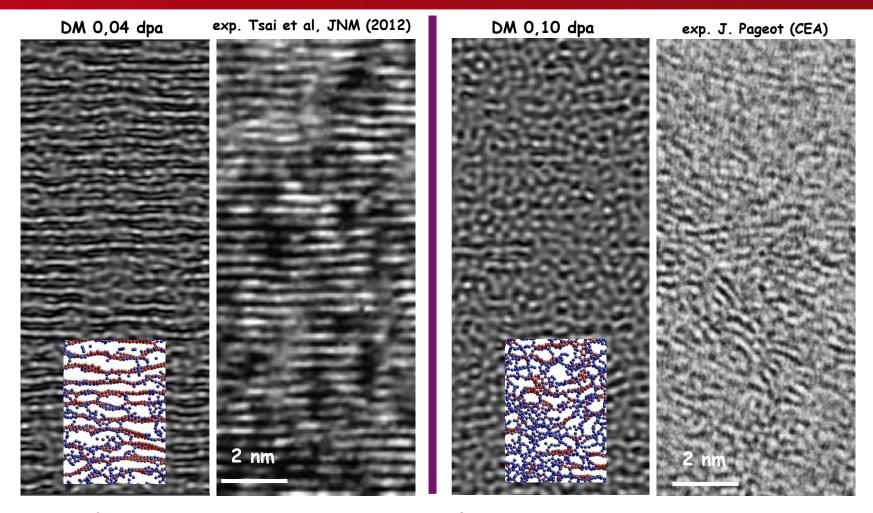






PAGE 8

Images MET à partir des simulations atomistiques



Interprétation standard : Diminution de la taille des feuillets de graphène avec l'irradiation

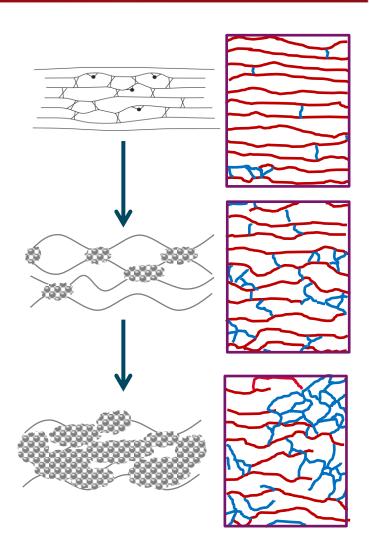
→ résidu de plan en forme de « nouilles »

Ce que montre la simulation : graphite amorphe à 0,10 dpa



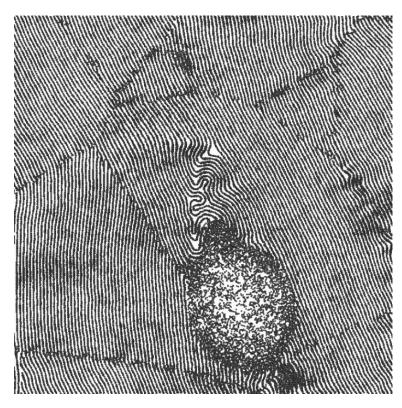
Ceaden synthèse

- Endommagement primaire : Cascades de déplacements
 - Défauts ponctuels (grande variété)
 - Localisé sur la trace du projectile
 - Lacunes ≈ Interstitiels → paires de Frenkel
- Effet de dose : Accumulation de paires de Frenkel
 - Nouveau scénario pour l'amorphisation en 3 étapes :
 - 1. Défauts ponctuels
 - 2. Ondulation + épinglage des plans graphènes
 - 3. Amorphisation
 - Gonflement expliqué par défauts + ondulation des plans graphènes



Étude des dommages d'irradiation dans le graphite poly-cristallin

- Effet des interfaces sur l'endommagement
 - Pointe thermique confinée dans un grain
 - Nature des interfaces
- Effet des interfaces sur la diffusion
- Rapprochement avec le graphite nucléaire réel



Résultat d'une simulation de pointe thermique dans un graphite poly-cristallin.

La pointe thermique est confinée dans un grain.

Formation d'une cavité et d'une zone de plans graphènes fortement ondulés.

TINTIN



Challenge project – C097073



Merci de votre attention

Questions?

Laurent.vanbrutzel @cea.fr
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
DEN/DANS/DPC/SCCME/LM2T bât. 450S
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 79 15 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

Direction de l'énergie Nucléaire Département de Physico-Chimie Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement

DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Principe de base

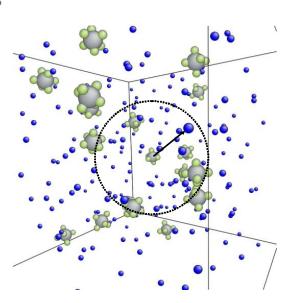
Intègre à tous les pas de temps pour toutes les particules les équations du mouvement :

$$M_i \frac{d^2 \vec{R}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i(t) = \sum_{j \text{ voisi}} \frac{\partial V(R)}{\partial \vec{R}_{ij}}$$

- V(r) potentiel d'interaction = modèle du matériau
- ⇒ trajectoire de toutes les molécules dans un ensemble thermodynamique (NVE, NVT, NPT)
- Grandeurs caractéristiques

$$\delta t = 10^{-15} \text{ sec} \rightarrow \sim 10 \text{ ns max}$$

$$-10^3 - 10^7$$
 particules



CED DE FORCE

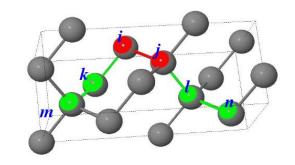
Potentiel de LCBOP

Rend compte de l'hybridation : sp, sp², sp³ et de la rotation des liaisons

$$E^{AIREBO} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \left[E^{REBO} + E^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq j,k} E^{torsion} \right]$$
Liaison Longue portée angle covalente VdW dièdre

$$E^{REBO} = V^{R\acute{e}pulsif}(r_{ij}) + b_{ij}(r_{ij}, N_{ijkl}, \theta_{ijk})V^{Attractif}(r_{ij})$$

Le terme b_{ii} (« bond-order ») reflète l'environnement chimique de la liaison i-j jusqu'au 2nd voisin







Comparaison entre les potentiels AIREBO et LCBOP

		LCBOP	AIREBO	Exp.
	r _{CC} graphène (Å)	1,420	1,396	1,415 [1]
	r _{inter-plan} (Å)	3,354	3,354	3,354 [1]
graphite	C ₁₁ (GPa)	1049	1150	1060(20) [2]
	C ₆₆ (GPa)	445	-	439,96 [2]
	E _{liaison} (eV)	7,374	7,472	7,374 [3]
	r _{CC} (Å)	1,544	1,540	1,544 [1]
diament	C ₁₁ (GPa)	1076	1120	1073(5) [4]
diamant	C ₄₄ (GPa)	577	770	578(2) [4]
	E _{liaison} (eV)	7,349	7,419	7,349 [3]

^[1] N. Greenwood and A. Earnshaw, Pergamon, New York (1984)

^[2] O. Blakslee, D. Proctor, E. Seldin, G. Spence et T. Weng, J. Aplpl. Phys. 41 (1970), 3373

^[3] M. Yin et M. Cohen, Phys. Rev. B 29 (1984), 6996-6998

^[4] H. McSkimin et P. Andreatch, J. Appl. Phys. 43 (1972), 2944-2948



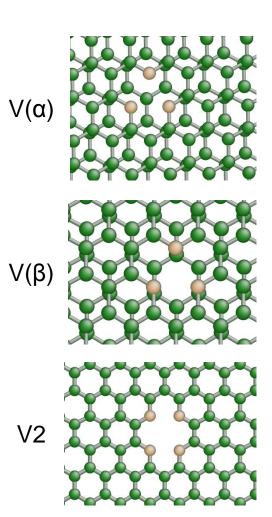
DÉFAUTS PONCTUELS DÉCRITS PAR AIREBO

Énergies de formation Lacunes (eV)					
	AIREBO	VdW-DFT			
V(α)	8.13	8.62			
V (β)	8.08	8.58			
V2	10.75	13.7			

$$E_f(X) = E_X - E_{bulk} - N\mu$$

Résultats AIREBO en accord avec VdW-DFT

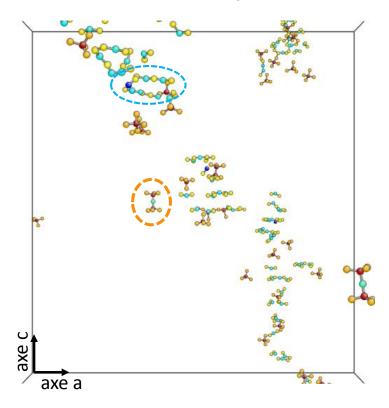
- Ordre relatif respecté
- Reste les interstitiels (!)



Ceaden

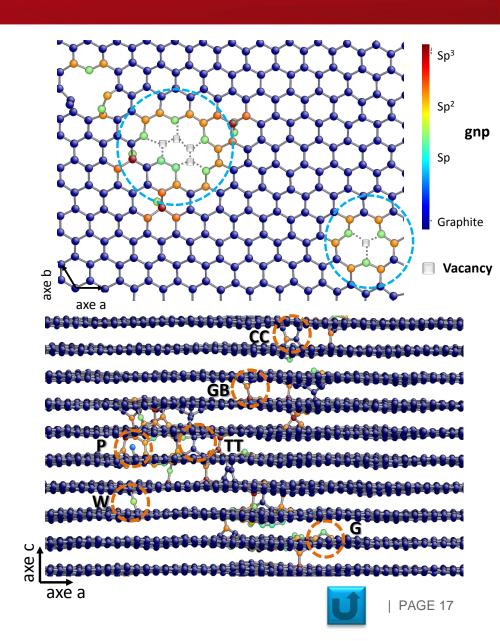
CASCADE DE DÉPLACEMENTS - DÉFAUTS

Lacunes (~ sp) en petits agrégats Interstitiels (~ sp³) isolés, grande variété



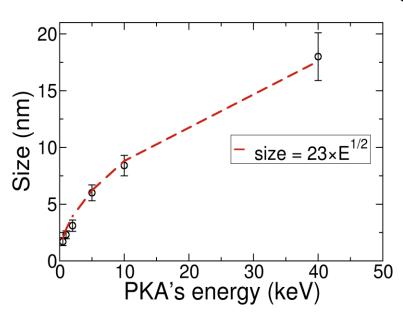
Après 1 évènement : seulement des défauts ponctuels

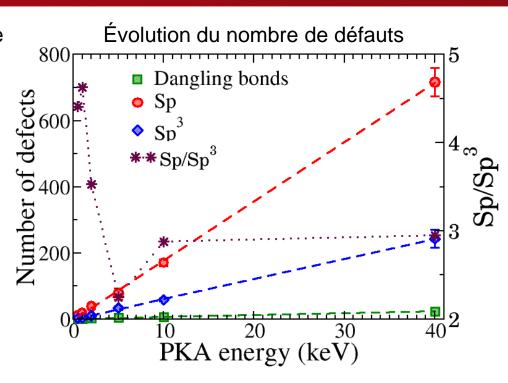
→ accumulation de défauts



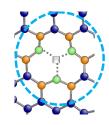
COO DECASCADES DE DÉPLACEMENT - DÉFAUTS

Évolution de la taille de la zone endommagée



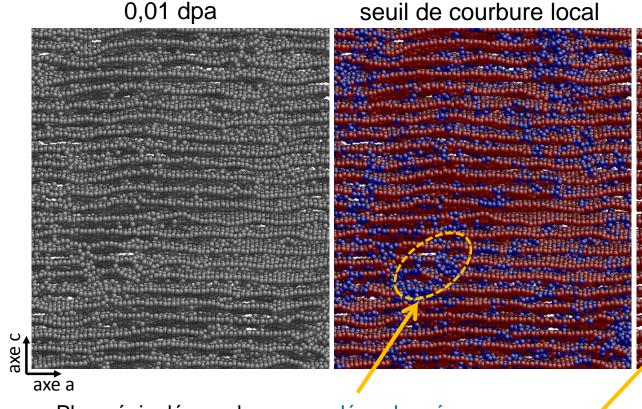


- Ratio sp/sp³ ≈ 3 création de paires de Frenkel
- Le nombre de défauts suit une loi linéaire avec l'énergie (NRT)
 40 keV ≈ 300 paires de Frenkel

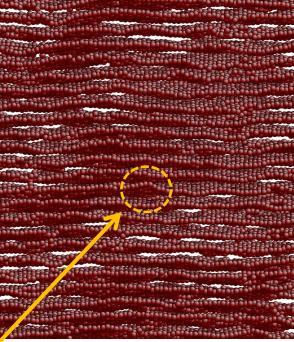


→ La méthode d'accumulation de paires de Frenkel peut être utilisée

COO deméthode d'analyse des défauts étendus



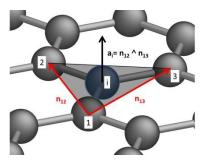
plans graphènes restants



Plans épinglés par les zones désordonnées

Les plans graphènes sont discriminés par la courbure locale

- → rayon de courbure moyen
- → taille des agrégats de plans graphènes



COO deméthode d'Analyse des défauts étendus

0,05 dpa

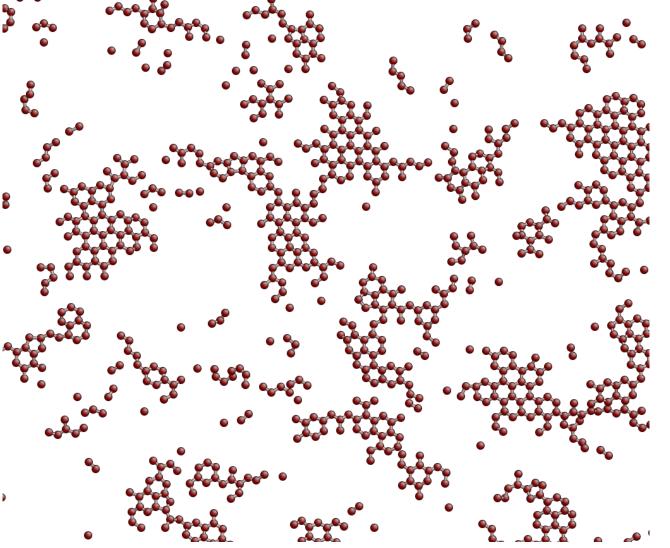
Vue du plan basal

Plan basal avec des lacunes

Application du critère de courbure

Agrégats de plans graphènes restants





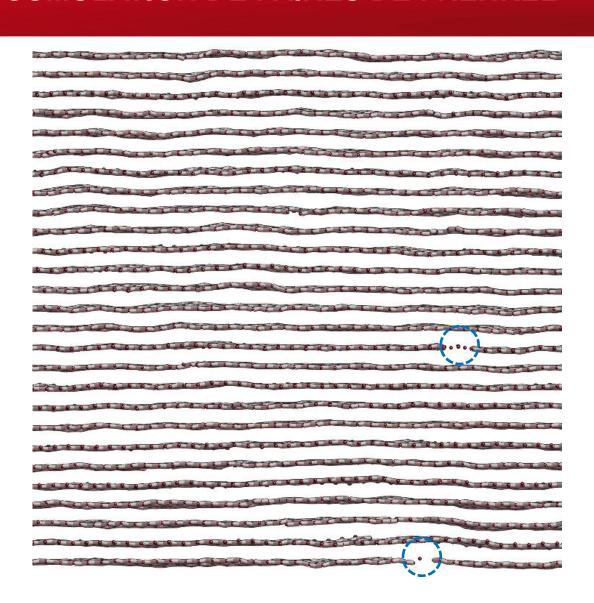


ACCUMULATION DE PAIRES DE FRENKEL

Application du critère de courbure

Observation des plans graphènes pendant l'accumulation du dommage

Zone endommagée enlevée

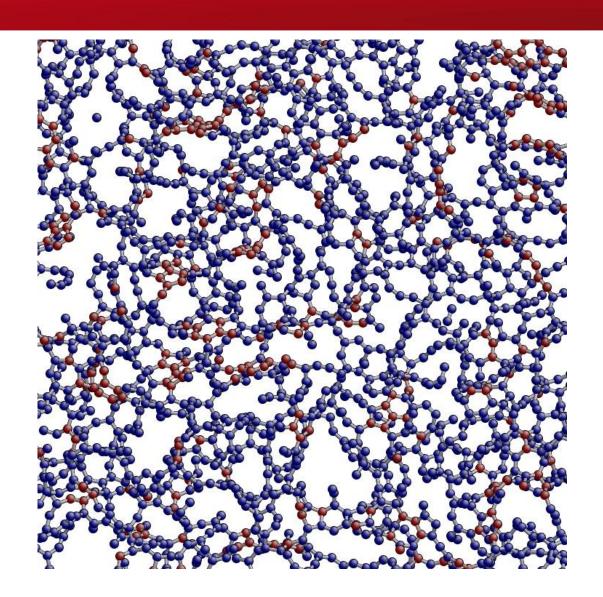




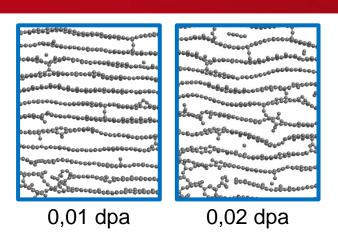
Ceaden accumulation de paires de Frenkel

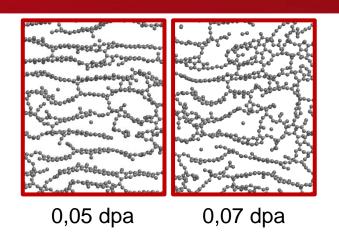
Application du critère de courbure

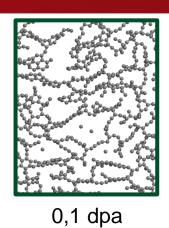
Système amorphe



CEO deconstruction du dommage

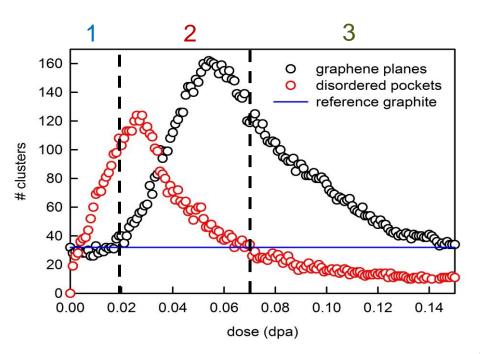






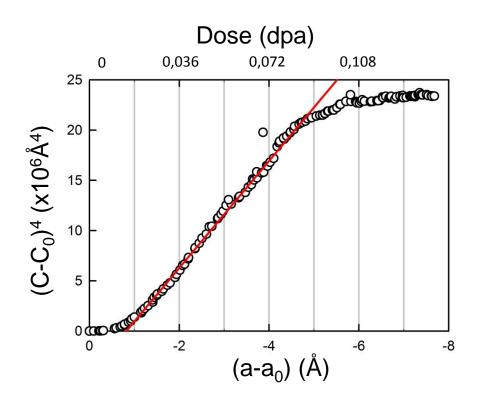
Trois étapes :

- 1. Défauts ponctuels
- 2. Ondulation + épinglage
- 3. Amorphisation





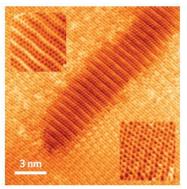
DÉFAUTS / ONDULATION ET GONFLEMENT

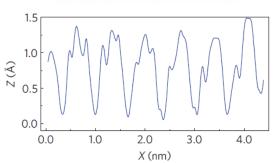


Déformation suivant l'axe $c^4 \alpha$ a

→ ondulations des plans graphènes

Microscopie STM





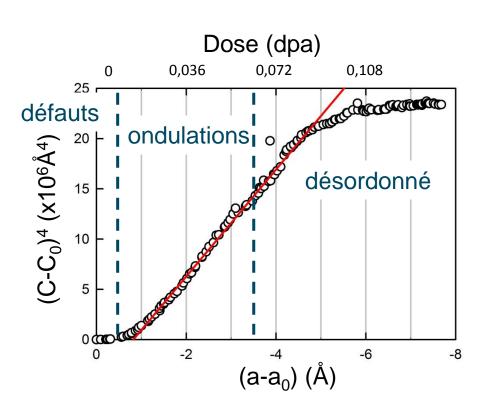
$$Z^4 \propto X$$

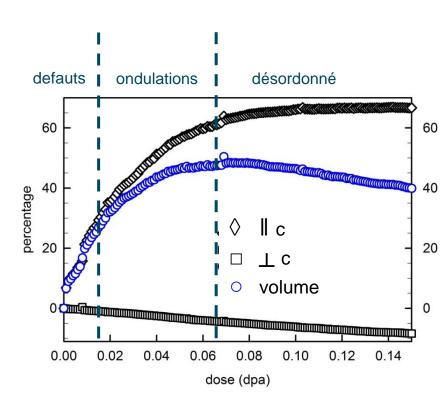
Tapaszto 2012 Nature Physics Letters





DÉFAUTS / ONDULATION ET GONFLEMENT



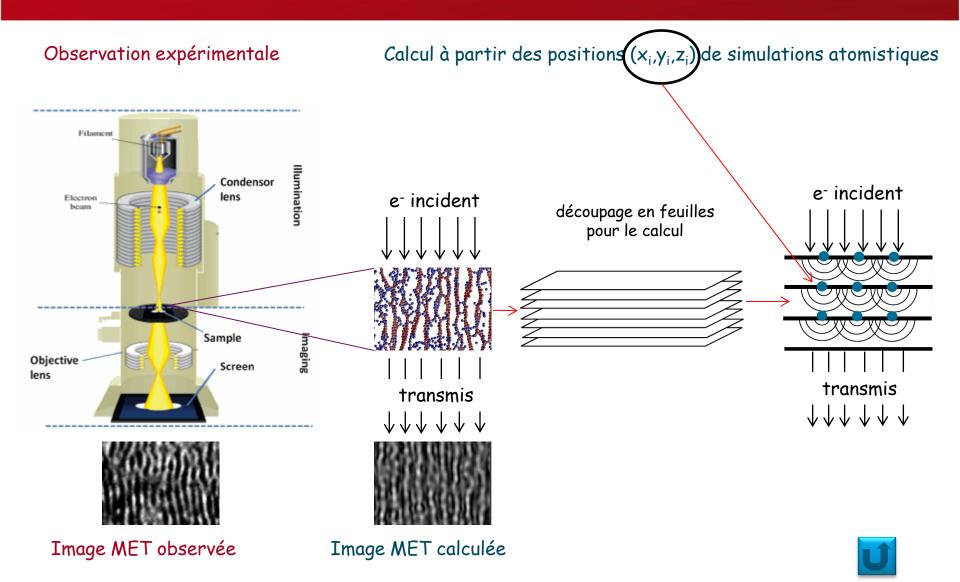


Gonflement → défauts + ondulation des plans graphènes





Images MET expérimentales et calculées





Positions des atomes à partir d'images MET

