



**HAL**  
open science

L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales  
(stœchiométrie, répartition cationique...) lors de la  
fabrication des combustibles (U,Pu)O<sub>2</sub> : potentialités de  
la microscopie Raman

Laetitia Medyk

► To cite this version:

Laetitia Medyk. L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stœchiométrie, répartition cationique...) lors de la fabrication des combustibles (U,Pu)O<sub>2</sub> : potentialités de la microscopie Raman. Chimie. Université d'Orléans (UO), FRA, 2021. Français. NNT : . tel-04724327

**HAL Id: tel-04724327**

**<https://cea.hal.science/tel-04724327v1>**

Submitted on 7 Oct 2024

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

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

# UNIVERSITÉ D'ORLANS

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

CEMHTI, UPR3079 CNRS

**THÈSE** présentée par :

**Laetitia MEDYK**

soutenue le : **18 mars 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orlans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales  
(st ochiom trie, répartition cationique...)  
lors de la fabrication des combustibles  
(U,Pu)O<sub>2-x</sub> : potentialités de la microscopie  
Raman**

**THÈSE dirigée par :**

**M. SIMON Patrick**

Directeur de recherche, Université d'Orlans

**RAPPORTEURS :**

**M. MERMOUX Michel**

Directeur de recherche, CNRS St Martin d'Hères

**M. HEINTZ Jean-Marc**

Professeur des universités, Institut Polytechnique de Bordeaux

**JURY :**

**M. DACHEUX Nicolas**

Professeur des universités, Université de Montpellier (Président)

**Mme. FOUCAUD Sylvie**

Professeure des universités, Université de Limoges

**M. MANARA Dario**

Research Administrator, European Commission

**Mme. MONCOFFRE Nathalie**

Directrice de recherche, CNRS Villeurbanne

**M. MARTIN Philippe**

Docteur, CEA Marcoule (Encadrant)

**M. MONTAGNAC Gilles**

Docteur, CNRS Lyon



# Remerciements

Parce qu'une thèse est l'aboutissement d'un projet commun, je me dois de remercier un grand nombre de personnes qui m'ont apporté leur soutien et leur aide durant ces trois années et plus.

Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à M. Michel Mermoux, M. Jean-Marc Heintz, M. Nicolas Dacheux, Mme. Nathalie Moncoffre, Mme Sylvie Foucaud, M. Dario Manara et M. Gilles Montagnac.

Un grand merci à Patrick Simon, qui a dirigé cette thèse avec patience et pédagogie et m'a appris énormément sur la spectroscopie Raman. Merci pour ton accueil au CEMHTI, merci pour les discussions très poussées sur le Raman et la physique associée.

Merci à Philippe qui m'a encadrée mais surtout supportée pendant ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse, puis de m'avoir fait partager ton expérience et tes connaissances. Merci d'avoir été présent et calme lors de mes moments de panique et merci de ta patience pour les diverses rédactions.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble du LMAT/Atalante ainsi que les anciens du LCC qui malgré leur désertion ont participé à cette thèse tant par leur aide dans les manips que par leur bonne humeur quotidienne. Un merci particulier à Romain, Florent et Méghan pour la microsonde, merci à Romain pour la DRX. Merci à Jean Robert pour toute l'aide dans le labo et d'avoir organiser les activités en dehors également, qui sont parfaites pour se changer les idées.

Merci à Gilles qui nous a accueilli avec enthousiasme dans son labo pour pouvoir développer le four pour les mesures *in situ* en Raman. J'aurais aimé pouvoir faire les premières manips en boîte à gants mais ce projet verra le jour durant la prochaine thèse.

Merci à Dario, en plus d'avoir accepté d'être dans mon jury, de m'avoir accueillie et intégrée à JRC Karlsruhe, de m'avoir supervisée et aidée dans mes travaux. Mon séjour en Allemagne a été une belle expérience, j'espère qu'un jour nous serons amenés à retravailler ensemble.

Un grand merci également à toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments en dehors du travail pendant ces trois ans, et notamment Jérémie, Sirella, Laura, Régis, Mathieu, Fanny, Elisa et Rémi. Merci à vous pour tous les bons moments passés ensemble à randonner, skier mais surtout manger et déguster du vin !

Merci à Julia, compagne de galère, pour toutes les aventures vécues ensemble, perdues dans le Vercors ou en plein milieu de Rome. Merci pour ces heures à refaire le monde et notre vie autour d'une tisane. Merci pour tous les autres moments, ils sont nombreux et inoubliables.

Merci à Marj pour ta sagesse, ton écoute, tes bons conseils, ta bonne humeur et ton soutien ! Merci d'être toujours là, de te donner à fond pour les autres. Merci pour tous ces moments passés ensemble et les futurs à venir.

Merci à Pauline, pour ta présence au travail ou en dehors. Merci pour ton soutien et ta compréhension, et pour tes figures Calphad, pour ton temps à m'écouter me plaindre. Merci pour les moments passés à discuter, voyager, visiter... Et comme jamais deux sans trois, je suis sûre qu'on va se retrouver pour travailler au même endroit encore une fois.

Et parce qu'avant d'arriver en thèse, il y a de longues années d'études à réussir, merci aux plus vieilles amies, Marion, Aurélie, Apolline, Marie et Karène, qui m'ont accompagnées dans cette période. En particulier Marie puis Aurélie qui, par leur rigueur studieuse, m'ont suffisamment stressée pour que je révise pleinement mes cours et arrive là où j'en suis actuellement.

Enfin, un grand merci à ma famille, qui me soutient et crois en moi, bien plus que je ne le fais moi-même. Merci d'être toujours présents dans les bons moments ou pour me remonter le moral, merci d'être le pilier sur lequel je sais que je peux toujours m'appuyer.







# Sommaire

Sommaire .....	8
Introduction.....	13
Chapitre 1 – Etat de l’art .....	17
1.    Données cristallographiques et thermodynamiques .....	17
1.1.    Potentiel d’oxygène.....	17
1.2.    Système U-O .....	18
1.3.    Système Pu-O .....	23
1.4.    Oxydes mixtes d’uranium et de plutonium .....	27
1.5.    Conclusion .....	38
2.    Spectroscopie Raman et son application sur les oxydes d’actinides .....	38
2.1.    Généralités sur la spectroscopie Raman .....	38
2.2.    Spectres de la structure fluorine .....	40
2.3.    Paramètres influant sur les spectres Raman .....	47
2.4.    Conclusion .....	63
3.    Cartographies Raman .....	64
3.1.    Principe de l’imagerie Raman.....	64
3.2.    Application de l’imagerie Raman aux oxydes (U,Pu)O <sub>2-x</sub> .....	66
3.3.    Conclusion .....	66
4.    Conclusion générale .....	67
Chapitre 2 – Matériels et méthodes .....	71
1.    Spécificités liées à la manipulation d’échantillons à base Pu.....	71
2.    Echantillons .....	72
3.    Spectromètres Raman.....	74
3.1.    Appareillage.....	74
3.2.    Laboratoire de Géologie – Ecole Normale Supérieure de Lyon .....	74
3.3.    Commission Européenne – Joint Research Centre, Karlsruhe (JRC-KA).....	75
3.4.    L26 Atalante.....	76
3.5.    CEMHTI – CNRS Orléans .....	80
4.    Analyses <i>in situ</i> .....	84

4.1.	Le dispositif.....	84
4.2.	CeO <sub>2</sub> .....	86
5.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	94
5.1.	Analyses DRX à JRC Karlsruhe.....	94
5.2.	Analyses DRX au CEA Marcoule, L26 .....	94
6.	Spectroscopie d'absorption X (XAS) .....	94
6.1.	Principe XAS.....	94
6.2.	Préparation et porte-échantillons pour les mesures en modes fluorescence et transmission .....	96
6.3.	Conditions expérimentales.....	97
7.	Microsonde électronique .....	98
8.	Couplage des données microsonde électronique / microscopie Raman.....	100
Chapitre 3 – Etude de l'influence de la teneur en Pu/M, de la sous-stœchiométrie et de l'auto-irradiation sur la position de la bande T <sub>2g</sub> des spectres Raman de (U,Pu)O <sub>2-x</sub> .....		103
1.	Identification et préparation des échantillons d'intérêt.....	103
1.1.	Sélection et données de fabrication des échantillons.....	103
1.2.	Paramètre de maille et rapport O/M .....	105
2.	Quantification de l'influence de la teneur en Pu/M sur la position de la bande T <sub>2g</sub> 109	
3.	Etude de l'influence de l'auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur la position de la bande T <sub>2g</sub> .....	114
3.1.	Largeur de la bande T <sub>2g</sub> .....	115
3.2.	Position de la bande T <sub>2g</sub> .....	117
3.3.	Discussion .....	120
4.	Conclusion .....	123
Chapitre 4 – Identification de l'impact des défauts d'auto-irradiation et de la sous- stœchiométrie sur les spectres Raman.....		127
1.	Introduction.....	127
2.	Préparation des échantillons exempts de défauts, sous-stœchiométriques ou auto-irradiés .....	127
2.1.	Sélection et préparation des échantillons.....	127
2.2.	Caractérisations préliminaires des pastilles brutes et recuites.....	130

3.	Identification des défauts par spectroscopie d'absorption X .....	134
3.1.	Détermination des rapports O/M par XANES.....	134
3.2.	Détermination des longueurs des liaisons U-O et Pu-O par EXAFS.....	139
4.	Association des variations des spectres Raman à la nature des défauts .....	143
4.1.	Analyses des échantillons.....	143
4.2.	Détermination du rapport O/M avec la position de la bande $T_{2g}$ .....	150
4.3.	Variations des spectres autres que la position de la bande $T_{2g}$ .....	152
5.	Conclusion .....	156
<b>Chapitre 5 : Application pour la caractérisation et l'imagerie des variations de la teneur en Pu/M, de la stœchiométrie en oxygène et de la répartition des défauts structuraux par cartographies Raman sur des pastilles de (U,Pu)O<sub>2-x</sub>.....</b>		
1.	Introduction.....	159
2.	Détermination locale de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M.....	160
2.1.	Préparation d'un échantillon stœchiométrique.....	160
2.2.	Comparaison de la microscopie Raman et de la microsonde électronique.....	161
3.	Caractérisation d'échantillons sous-stœchiométriques.....	172
3.1.	Impact de la distribution cationique sur le rapport O/M.....	172
3.2.	Détection du domaine biphasique dû à la lacune de miscibilité.....	175
3.3.	Mise en évidence des défauts induits par l'auto-irradiation.....	185
4.	Perspectives pour une caractérisation des pastilles (U,Pu)O <sub>2-x</sub> par la seule imagerie Raman. 191	
5.	Conclusion .....	193
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>196</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>201</b>
Annexe 1 – Chapitre 4 p 126 – Analyse par microsonde électronique .....		201
Annexe 2 – Chapitre 4 p 130 – Analyse par spectroscopie d'absorption X.....		203
<b>Références.....</b>		<b>206</b>
<b>Liste des Figures .....</b>		<b>214</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>		<b>223</b>





# Introduction

Une quatrième génération de réacteurs nucléaires est actuellement à l'étude, visant notamment à préparer le futur remplacement des actuels réacteurs à eau légère (REL). Parmi les différentes technologies étudiées, la France a opté pour une technologie de réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) [1]. Cette filière est étudiée depuis plusieurs décennies, en France notamment, avec l'exploitation de trois réacteurs depuis 1957 : Rapsodie (1957-1983), Phénix (1974-1990) et Superphénix (1985-1997). Le combustible envisagé actuellement pour les futurs réacteurs RNR-Na serait un oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub>.

L'utilisation de neutrons rapides implique l'usage de combustibles contenant une proportion plus importante de noyaux fissiles <sup>239</sup>Pu ou <sup>235</sup>U par rapport aux combustibles utilisés dans les REL. Typiquement, des teneurs en plutonium supérieures à 19% doivent être utilisées, contre 8 à 10% pour les combustibles MOX, pour Mélange d'Oxydes, (U,Pu)O<sub>2</sub> actuellement utilisés dans les REL en France. Les pastilles de combustible (U,Pu)O<sub>2</sub> sont classiquement fabriquées, selon un procédé de métallurgie des poudres, à partir de PuO<sub>2</sub>, issu du recyclage du combustible, et d'UO<sub>2+x</sub>, l'objectif étant d'obtenir un matériau monophasique composé d'une solution solide (U,Pu)O<sub>2</sub>. Typiquement, les deux oxydes sont cobroyés, le mélange obtenu est ensuite compacté par pressage puis fritté à ~1973 K sous une atmosphère réductrice Ar/H<sub>2</sub> 5% humidifiée pendant 4 heures. Les pastilles obtenues sont ensuite empilées dans des tubes en acier constituant la gaine combustible et l'ensemble forme une aiguille. Ces aiguilles sont ensuite assemblées dans des faisceaux en forme hexagonale, où circule le sodium liquide et qui sont installés dans le cœur du réacteur.

Après frittage, les pastilles de combustibles doivent répondre à certaines spécificités pour être compatibles avec leur utilisation en réacteur. Notamment, leur densité doit être supérieure à 95% de la densité théorique et la répartition du Pu au sein de la pastille doit être la plus homogène possible. De plus, le rapport O/M, avec O la fraction molaire d'oxygène du matériau et M la fraction molaire de métaux lourds (M = U+Pu), doit être compris entre 1,94 et 1,999. Cela permet d'éviter, respectivement, les risques de fusion du combustible et de limiter la corrosion de la gaine lors de l'irradiation en réacteur.

Lorsque l'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> est stœchiométrique en oxygène, donc que le rapport O/M est égal à 2,00, la solubilité du plutonium dans la structure cristalline Fm $\bar{3}$ m de l'UO<sub>2</sub> est totale et une solution solide existe sur toute la gamme de concentration en plutonium [2,3]. Cependant, pour un rapport O/M compris entre 1,94 et 1,98, et une teneur en Pu/(U+Pu) supérieure à 19%, une lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire U-Pu-O existe jusqu'à 1073 K [2,4-6]. Pour des teneurs comprises entre 19 et 45%, le matériau est alors composé de deux phases de même structure cristallographique Fm $\bar{3}$ m. Leurs teneurs en Pu/(U+Pu) sont identiques mais leurs rapports O/M sont différents et donc leurs paramètres de maille également. Cette démixtion de la solution solide peut entraîner une forte modification de la microstructure notamment avec une subdivision des grains accompagnée d'une microfissuration.

Les variations du rapport O/M influent sur toutes les propriétés thermodynamiques des combustibles (U,Pu)O<sub>2</sub> ainsi que sur leur conductivité thermique. Suite à la démixtion, la phase la plus réduite (rapport O/M le plus faible) peut entraîner une augmentation locale de la température du combustible en raison de sa conductivité thermique plus faible. Ce phénomène est susceptible de se produire aussi

bien lors de la fabrication que sous irradiation en réacteur. En effet, bien que la lacune disparaisse à 1073 K et qu'en réacteur le centre de la pastille dépasse les 2000 K, la température du combustible au niveau de la gaine est très proche de celle du caloporteur, soit inférieure à 773 K. Le combustible est donc susceptible d'entrer dans le domaine de la lacune de miscibilité aussi bien lors du fonctionnement du réacteur que lors des arrêts de tranche. Il devient important de décrire précisément les mécanismes de cette démixtion et d'évaluer quantitativement ses conséquences sur la microstructure de la pastille. Jusqu'à présent, pour les combustibles REL actuels ou pour Superphénix, les deux caractéristiques  $O/M < 1,99$  et  $\%Pu > 19\%$  n'ont jamais été associées. Les conditions n'étaient donc pas réunies pour que le combustible entre dans le domaine de la lacune de miscibilité.

**L'étude des propriétés structurales et microstructurales des combustibles  $(U,Pu)O_2$  présentant une fraction molaire de plutonium supérieure à 0,19 et de leur variation dans des conditions sous-stœchiométriques est l'objectif principal de cette thèse. L'enjeu associé est la compréhension du lien entre la création de défauts et la variation de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  et du rapport  $O/M$  à l'échelle des grains de la céramique combustible.**

Différents moyens expérimentaux ont été nucléarisés et sont disponibles pour étudier la structure et la microstructure des combustibles  $(U,Pu)O_2$ . Parmi ceux-ci, l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer le rapport  $O/M$  à l'échelle d'une pastille ou d'un de ses fragments. La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour identifier les phases cristallines en présence et donne donc accès à l'homogénéité structurale et la proportion de chaque phase. La répartition en uranium et plutonium, et donc l'éventuelle présence d'amas de  $PuO_2$  ou d' $UO_2$  et leur taille, est obtenue par microsonde électronique. Enfin, les microscopies électronique et optique donnent accès à la distribution granulaire (taille, répartition).

Cependant, aucune de ces techniques ne permet, à l'échelle du grain (quelques micromètres), d'obtenir simultanément la valeur du rapport  $O/M$ , la teneur locale en  $Pu/(U+Pu)$  et la présence de défauts structuraux et chimiques.

Couplée à un microscope optique confocal, la spectroscopie Raman permet l'analyse structurale d'échantillons solides (poudres ou frittés) à une échelle d'analyse de l'ordre du micromètre. Des premières études sur les matériaux  $(U,Pu)O_2$  ont mis en évidence la sensibilité de cette technique à la variation de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  [7,8] et à la présence de défauts structuraux tels que ceux induits par l'auto-irradiation [9,10]. De plus, des analyses sur des échantillons de  $UO_{2+x}$  ont permis de montrer l'impact de la sur-stœchiométrie en oxygène sur les spectres [11,12].

Néanmoins, à ce jour aucune étude ne porte sur la quantification précise de ces propriétés, la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  et le rapport  $O/M$ , ni sur les défauts induits par leur variation.

**Les travaux entrepris dans le cadre de cette thèse ont donc consisté à développer la microscopie Raman afin de caractériser les propriétés microstructurales des combustibles  $(U,Pu)O_{2-x}$  et de pouvoir imager leurs variations au sein d'une pastille.**

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le Chapitre 1 regroupe l'état de l'art des connaissances sur les combustibles  $(U,Pu)O_2$  et la microscopie Raman. Dans un premier temps, les diagrammes de phases et la cristallographie des matériaux  $UO_2$  et  $PuO_2$ , les deux oxydes composant le combustible, et  $(U,Pu)O_2$  seront étudiés. Les défauts structuraux pouvant être présents dans des conditions de sur- ou sous-stœchiométrie en oxygène seront décrits, ainsi que ceux formés par l'auto-irradiation due à la décroissance alpha d'isotopes du Pu. Dans un deuxième temps, le principe de la spectroscopie Raman et son application à l'étude des matériaux

présentés en amont seront détaillés. Comme peu de données sont actuellement disponibles pour  $(U,Pu)O_2$ , les études portant sur  $UO_2$ ,  $PuO_2$  et des simulants structuraux tels que  $CeO_2$ ,  $(U,Ce)O_2$  ou  $(U,Am)O_2$  seront également reportées. Enfin, l'outil de cartographie Raman, permettant d'imager les variations spectrales liées aux changements de propriétés chimiques et structurales au sein d'un matériau, sera présenté.

Le chapitre 2 détaille les échantillons étudiés dans ce travail ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour les analyser. Les méthodologies développées au cours de cette thèse pour l'acquisition et le traitement des données Raman ainsi que le couplage avec les résultats obtenus par les autres techniques utilisées seront également présentées.

Le chapitre 3 est dédié aux caractérisations à l'échelle d'une pastille. Celles-ci ont été réalisées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X afin de décorrélérer les contributions de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$ , la sous-stœchiométrie ainsi que la présence de défauts structuraux, sur les spectres Raman. Pour cela, des fragments de pastilles  $(U,Pu)O_2$  de cinq teneurs en  $Pu/(U+Pu)$  ont été analysées tels que stockés et donc auto-irradiés, puis après un traitement thermique afin de les rendre exempts de défauts. Une corrélation entre la position de la bande Raman principale de la structure  $Fm\bar{3}m$ , la bande  $T_{2g}$ , avec le paramètre de maille a aussi été étudiée. Ces travaux ont été réalisés dans les laboratoires du Joint Research Center de la Commission Européenne à Karlsruhe (JRC-KA).

Le chapitre 4 a pour objectif d'identifier les défauts présents dans des échantillons auto-irradiés et/ou sous-stœchiométriques et d'y associer les variations spectrales correspondantes. Deux teneurs en  $Pu/(U+Pu)$  ont été étudiées. Des pastilles brutes ou recuites, afin d'éliminer les défauts induits par l'auto-irradiation, ont été analysées en couplant les résultats de spectroscopie Raman à ceux obtenus par diffraction des rayons X, microsonde électronique et spectroscopie d'absorption X.

Le chapitre 5 a pour but la caractérisation des propriétés chimiques et structurales des pastilles de  $(U,Pu)O_{2-x}$  à l'échelle du micromètre. Pour cela, des cartographies Raman ont été réalisées sur différents échantillons ayant été caractérisés préalablement à l'échelle macroscopique. Grâce aux résultats obtenus dans les deux chapitres précédents, la quantification de la teneur locale en  $Pu/(U+Pu)$  et la détection de la présence de défauts ont pu être réalisées. Afin de déterminer le rapport O/M local, un couplage des données obtenues par microsonde a été développé. Les perspectives pour une mise en œuvre de la seule microscopie Raman pour l'ensemble de la caractérisation seront également présentées.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale ainsi que des perspectives pour continuer ces travaux de recherche.



# Chapitre 1 – Etat de l’art

Afin d’appréhender au mieux l’étude des combustibles (U,Pu)O<sub>2</sub> par spectroscopie Raman, une revue détaillée des propriétés thermodynamiques et cristallographiques du matériau est tout d’abord nécessaire. Elle constituera la première partie de cet état de l’art. Dans la seconde partie, les principes de la microscopie Raman seront définis tandis que ses différentes applications aux oxydes UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>, oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> et matériaux simulants seront détaillées. L’impact de la variation de la stœchiométrie et du paramètre de maille sur les spectres Raman sera notamment abordé. La troisième partie présentera le principe de l’imagerie Raman utilisée pour révéler des inhomogénéités structurales et chimiques à l’échelle du micromètre.

## 1. Données cristallographiques et thermodynamiques

### 1.1. Potentiel d’oxygène

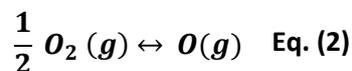
La stœchiométrie en oxygène des oxydes étudiés tout au long de ce rapport est un paramètre primordial. Sa valeur influe sur leurs propriétés thermodynamiques et cristallographiques. La stœchiométrie en oxygène est souvent quantifiée par le rapport O/M qui correspond à la fraction molaire de l’oxygène O sur la somme des fractions molaires des cations M (ex : dans (U,Pu)O<sub>2</sub> M = U+Pu). Expérimentalement, le rapport O/M des oxydes (U,Pu)O<sub>2</sub> est contrôlé lors de l’étape de frittage à haute température. Lorsque l’équilibre thermodynamique entre les teneurs en oxygène de l’atmosphère et de la phase solide est atteint, le rapport O/M du matériau ne varie plus. Sa valeur est donc imposée par le potentiel d’oxygène de l’atmosphère, directement lié à la pression partielle en oxygène de cette dernière, utilisée lors du frittage de la pastille. Par conséquent, c’est ce potentiel que l’on cherche à maîtriser, en contrôlant T et  $p_{O_2}$ , pour atteindre la stœchiométrie visée pour le combustible.

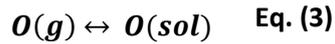
Le potentiel chimique d’oxygène de l’atmosphère  $\mu_{O_2}$  est fonction de la température et de la pression partielle d’oxygène, selon la relation Eq. (1) :

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

avec  $\mu_{O_2}$  potentiel chimique d’oxygène de l’atmosphère en J.mol<sup>-1</sup>,  $\mu_{O_2}^0$  le potentiel chimique standard égal à 0 J.mol<sup>-1</sup> dans un solide,  $p_{O_2}$  la pression partielle d’oxygène en bar,  $p_{O_2}^0$  la pression partielle d’oxygène aux conditions standard (298 K, p = 1 bar), R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et T la température en K.

L’équilibre thermodynamique du système atmosphère/matériau est atteint lorsque les  $\mu_{O_2}$  de l’atmosphère et du matériau sont égaux selon les équilibres Eq. (2) et Eq. (3).





L'enthalpie libre liée à ces équilibres est définie selon l'Eq. (4). Par abus de langage, cette valeur est souvent nommée « potentiel d'oxygène ».

$$\Delta \bar{G}_{O_2} = \mu_{O_2} - \mu_{O_2}^0 = RT \ln (pO_2) \quad \text{Eq. (4)}$$

Néanmoins, afin de déterminer le rapport O/M final de la pastille, il faut prendre en compte l'étape de refroidissement, généralement trop rapide pour que le système reste à l'équilibre. Enfin, un matériau sous-stœchiométrique en oxygène ayant tendance à se réoxyder rapidement [13], la présence d'oxygène dans l'atmosphère de stockage ainsi que la durée de ce dernier sont également des éléments à considérer.

## 1.2. Système U-O

L'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2</sub> étant obtenu par l'incorporation du plutonium dans la structure de UO<sub>2</sub>, l'étude du système U-O est donc la première étape pour appréhender le comportement de ce matériau.

Dans un oxyde solide, l'uranium peut être présent sous quatre degrés d'oxydation, +III, +IV, +V et +VI, ce qui a pour conséquence l'existence de nombreuses phases comme illustré par le diagramme de phases U-O donné en Figure 1.

Une fois ces phases identifiées dans la gamme de température d'intérêt, il s'agira de décrire leur structure cristallographique et leur symétrie. Les défauts engendrés par la sur-stœchiométrie en oxygène de UO<sub>2</sub> seront ensuite présentés.

### 1.2.1. Diagramme de phase

En réalisant une analyse critique des données expérimentales de la littérature, Guéneau *et al.* [14,15] ont modélisé, via la méthode CALPHAD [16], le diagramme binaire U-O tel que montré dans la Figure 1. Le diagramme de gauche (a) donne une vue d'ensemble des phases en présence en fonction de la température, à partir de 300 K jusqu'à 4500 K, sur toute la gamme de la fraction molaire d'oxygène. Le diagramme de droite (b) est focalisé sur la zone d'intérêt pour les combustibles, donc autour de O/U = 2,00.

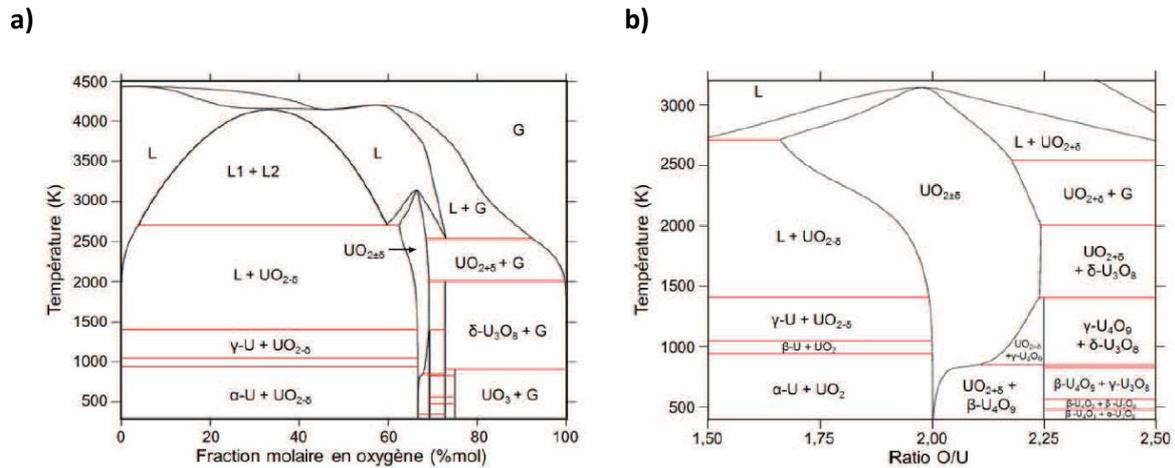


Figure 1 : a) diagramme de phase U-O ( $p = 1 \text{ atm}$ ) b) centré entre  $1,5 < O/U < 2,5$  autour de la phase  $UO_2$  [14,15].

Selon la fraction molaire de l'oxygène  $x(O)$  il existe six phases stables à température ambiante (300 K) :

- U métal
- $UO_2$
- $UO_{2+x}$
- $\alpha-U_4O_9$
- $\alpha-U_3O_8$
- $\alpha-UO_3$

La phase  $UO_2$  stœchiométrique ( $O/U = 2,00$ ) est stable à température ambiante et existe jusqu'à sa température de fusion (3138 K). Jusqu'à 900 K, un écart à la stœchiométrie entraîne l'apparition de domaines biphasiques, que l'oxygène soit excédentaire ou déficitaire.

- Pour  $0 < O/U < 2,00$ , le domaine biphasique se compose des phases U (métal) et  $UO_2$ .
- Pour un excédent en oxygène ( $2,00 < O/U < 2,25$ ), les phases en présence sont  $UO_{2+x}$  et  $U_4O_9$ .
- Pour  $O/U > 2,25$ , à température ambiante,  $\alpha-U_4O_9$  est présent en équilibre avec  $\alpha-U_3O_8$  jusqu'à  $O/U = 2,67$  correspondant à la phase  $U_3O_8$ .
- Pour  $2,67 < O/U < 3,00$ ,  $\alpha-U_3O_8$  coexiste avec  $\alpha-UO_3$ . Au-delà,  $\alpha-UO_3$  est monophasique et en équilibre avec  $O_2$  gazeux.

L'existence de la phase  $U_3O_7$  ( $O/U = 2,33$ ) a aussi été mise en évidence [17–19] mais cette phase serait métastable.

Avec l'augmentation de la température, à partir de 900 K pour  $2,00 < O/U < 2,12$ ,  $U_4O_9$  disparaît. À partir de 1200 K, le domaine  $UO_{2+x}$  est entièrement monophasique sur la gamme  $2,00 < O/U < 2,25$ . Pour  $O/U < 2,00$ , il faut de plus hautes températures ( $T > 2000 \text{ K}$ ) pour observer un domaine monophasique sous-stœchiométrique  $UO_{2-x}$ .

## 1.2.2. Données cristallographiques

### 1.2.2.1. Domaine stœchiométrique

Le dioxyde d'uranium,  $UO_2$ , cristallise dans une maille cubique à faces centrées (c.f.c) du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (N°225). Sa maille élémentaire est représentée sur la Figure 2 [20]. Les atomes d'uranium, situés aux sommets et aux centres des faces de la maille cubique, sont entourés de huit atomes d'oxygène. Les atomes d'oxygène se trouvent dans les sites tétraédriques ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) de la maille

cubique cationique, et sont entourés de quatre atomes d'uranium. Le réseau anionique forme donc un enchainement de cubes dont un sur deux possède un atome d'uranium en son centre. Le paramètre de maille à température ambiante est de 5,4704 Å [21].

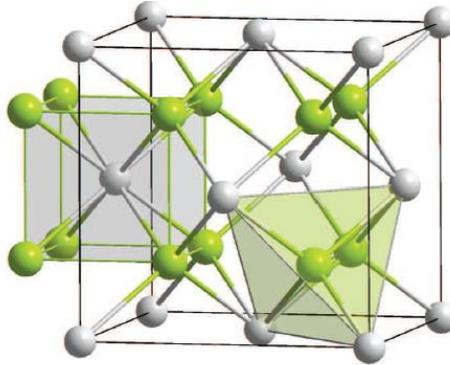


Figure 2 : motif d'une maille de structure de type  $UO_2$ . Les anions (O) sont en vert, les cations (U) en gris.

#### 1.2.2.2. Oxydes pour $O/U > 2,00$

##### - $UO_{2+x}/U_4O_9$

Avec l'augmentation du rapport  $O/U$ , les atomes d'oxygène supplémentaires s'insèrent dans la maille en entraînant un déplacement de leur site d'une partie des anions déjà présents, créant ainsi des lacunes d'oxygène. Les anions insérés et ceux déplacés se retrouvent en positions interstitielles. Cette combinaison avec des lacunes forme des défauts complexes. La concentration d'atomes d'oxygène en positions interstitielles est ainsi plus importante que le laisse prévoir la valeur du rapport  $O/U$ . Pour de faibles sur-stœchiométries ( $O/M < 2,13$ ), ces combinaisons forment des clusters de Willis [22] tels que présentés dans la Figure 3.

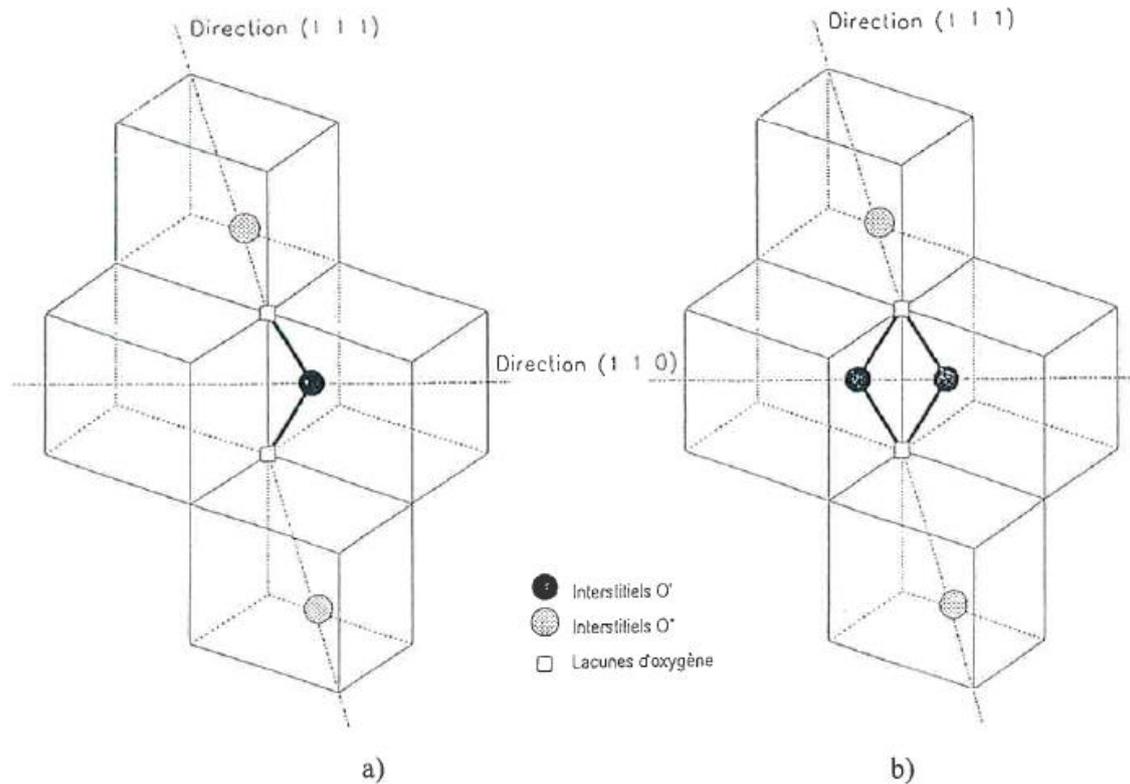


Figure 3 : défauts structuraux proposés par Willis [22].

Dans le cas de la phase  $\text{UO}_{2+x}$ , avec  $x = 0,13$  dans l'exemple de la Figure 3, Willis [22] met en évidence deux positions distinctes pour les oxygènes excédentaires qui ne se placent pas exactement à la position centrale ( $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) de la maille cubique, mais décalés de  $1 \text{ \AA}$  le long de l'axe  $\langle 100 \rangle$  pour la position notée  $O'$  et de l'axe  $\langle 111 \rangle$  pour la position notée  $O''$ . Avec l'augmentation de la concentration d'oxygène, ces clusters de Willis s'organisent pour former des cuboctaèdres tels que présentés sur la Figure 4 [23]. Ces défauts sont composés de 8 lacunes d'oxygène, 12 atomes d'oxygène en position  $O'$  et 1 atome d'oxygène en position  $O''$  et sont dits de type (8:12:1). La structure cubique du réseau cationique reste, elle, inchangée.

La phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  correspond à l'organisation régulière de ces cuboctaèdres à grande distance et une maille élémentaire de  $\text{U}_4\text{O}_9$  contient quatre motifs (8:12:1). Selon la température,  $\text{U}_4\text{O}_9$  cristallise dans différentes structures,  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ . Entre ces phases, seule une légère distorsion des cuboctaèdres des atomes d'oxygène est observée et une symétrie cubique est conservée :

- $\alpha$ , symétrie  $R3c$ , stable jusqu'à 323 K,
- $\beta$ , symétrie  $I\bar{4}3d$  ( $n^\circ 220$ ), comme celle décrite sur la Figure 4,
- $\gamma$ , dont le groupe d'espace reste indéterminé, prédomine à partir de 873 K.

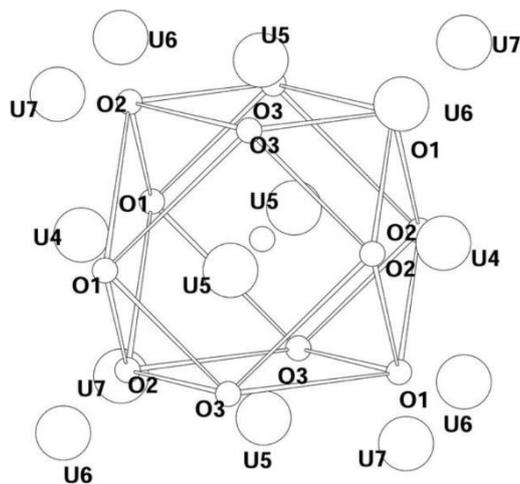


Figure 4 : cuboactèdres (8:12:1) tel que mis en évidence dans  $\beta$ - $U_4O_9$  [24].

Sur la gamme  $0 < x < 0,234$ , la phase  $UO_{2+x}$  est en équilibre avec  $U_4O_9$ . Avec l'augmentation de  $x$ , l'ajout d'atomes d'oxygène supplémentaires en positions interstitielles dans la structure provoque l'oxydation des atomes d'uranium +IV (1,001 Å) en uranium +V (0,88 Å) [21]) et une diminution du paramètre de maille  $a_0$  est observée.

Sur la Figure 5, Elorrieta *et al.* [11] tracent les variations du paramètre de maille de  $UO_{2+x}$  en fonction de  $x$  à partir des résultats expérimentaux de plusieurs auteurs.

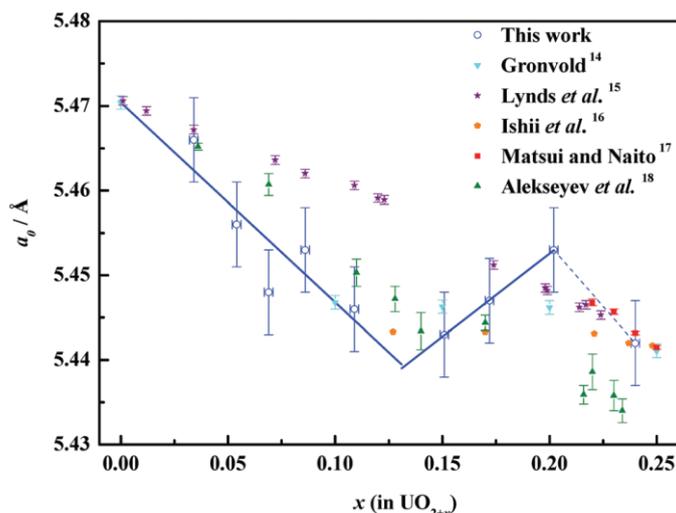


Figure 5 : variation du paramètre de maille  $a_0$  de  $UO_{2+x}$  en fonction de  $x$  [11].

Les sous-réseaux cationiques des phases  $UO_{2-x}$  et  $U_4O_9$  sont cubiques, seuls les sous-réseaux anioniques diffèrent. Or pour ces composés, ce sont les cations, ayant un nombre d'électrons beaucoup plus important que les atomes d'oxygène, qui diffractent le plus les rayons X lors d'une analyse DRX [25]. Sur une large gamme de  $x > 2,00$ , les deux phases ne sont pas distinguables sur un diffractogramme en raison de paramètres de mailles trop proches. Dans l'étude de Elorrieta *et al.* [11], les pics des deux phases n'apparaissent distinctement qu'à partir de  $x = 0,11$ , où  $UO_2$  est présent à environ 60% et  $U_4O_9$  à 40% (Figure 1). Le paramètre de maille déduit sur la gamme  $0 < x \leq 0,09$  est une moyenne de ceux des deux structures.

Suivant les auteurs, les paramètres de maille obtenus pour des mêmes valeurs de x sont très dispersés, ce qui rend difficile la détermination d'une relation reliant le paramètre de maille et x. Toutefois, Lynds *et al.* [26] proposent l'Eq. (4) sur la base de leurs résultats :

$$a_0 = 5,4705 - 0,094 x \quad (0 \leq x \leq 0,125) \quad \text{Eq. (5)}$$

avec  $a_0$  (Å), le paramètre de maille de  $UO_{2+x}$  et x l'écart à la stœchiométrie.



$U_3O_7$  est un oxyde métastable. Il peut être néanmoins stabilisé sur un substrat  $U_4O_9$  ce qui a permis à Leinders *et al.* [27] de résoudre sa structure par diffraction des électrons. Dans celle-ci, les cuboctaèdres déjà formés dans  $U_4O_9$  sont toujours présents et de nouveaux s'ajoutent pour aboutir à un rapport O/M de 2,33. Cette accumulation provoque une déformation de la maille cubique vers une maille tétragonale de groupe d'espace  $P4_2/nm$  (n°134) [28].



$U_3O_8$  possède trois formes cristallographiques non cubiques en fonction de la température. À température ambiante, la plus stable est la phase  $\alpha$  qui cristallise dans une structure orthorhombique de symétrie  $C2mm$  [29].

Le Tableau 1 résume les données structurales des oxydes d'uranium présentées ci-dessus.

Tableau 1 : données structurales des oxydes d'uranium à température ambiante.

Oxydes	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)	Réf.
$UO_2$	Cubique $Fm\bar{3}m$	225	$a = 5,4704$	[20]
$\alpha-U_4O_9$	Trigonal $R3c$	161	$a = 21,772$ (~4x5,444) $\alpha = 90,08^\circ$	[19]
$U_3O_7$	Tétragonale $P4_2/nm$	134	$a = b = 5,38$ $c = 5,55$	[27]
$\alpha-U_3O_8$	Orthorhombique $C2mm$	38	$a = 6,716$ $b = 11,960$ $c = 4,117$	[29]

### 1.3. Système Pu-O

Tout comme  $UO_2$ , l'étude des propriétés thermodynamiques et cristallographiques de  $PuO_2$  est nécessaire pour appréhender *in fine* le ternaire U-Pu-O. Dans cette partie, il s'agira dans un premier temps de décrire les phases présentes dans le diagramme binaire Pu-O. L'aspect cristallographique et les défauts seront ensuite abordés. Le plutonium étant fortement radioactif, les conséquences de l'auto-irradiation alpha sur la structure seront également détaillées.

#### 1.3.1. Diagramme de phase

Dans un oxyde binaire, le plutonium ne peut avoir que deux degrés d'oxydation : +III et +IV [31,32]. De la même manière que pour le diagramme de phases U-O, Guéneau *et al.* [15,33] ont modélisé le diagramme binaire Pu-O par la méthode CALPHAD (Figure 6). Le diagramme (a) représente l'ensemble

des phases présentes sur toute la gamme de fraction molaire d'oxygène en fonction de la température, et le diagramme (b) est centré sur la zone d'intérêt pour l'étude du combustible,  $0,58 < x(O) < 0,68$ .

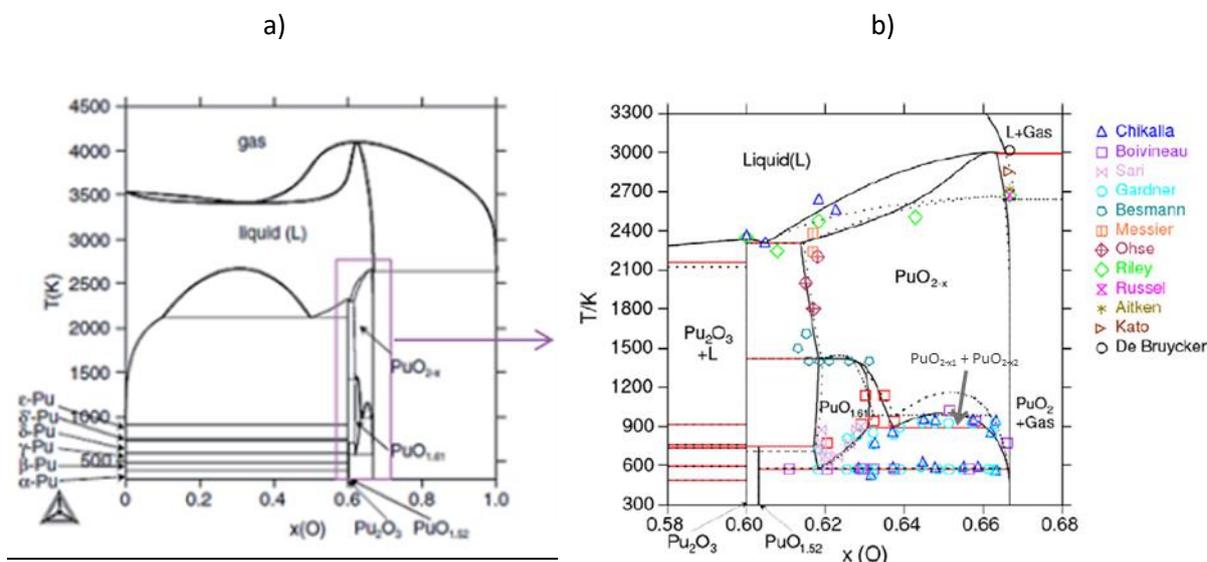


Figure 6 : a) diagramme de phases Pu-O calculé avec le logiciel ThermoCalc [33], b) diagramme de phases Pu-O pour  $0,58 < x(O) < 0,68$  [15]. Les pointillés correspondent à la représentation issue de [33].

À température ambiante (300 K), l'oxyde de plutonium peut se trouver sous quatre formes solides :

- $\text{PuO}_2$
- $\text{PuO}_{1,52}$
- $\text{Pu}_2\text{O}_3$
- Pu métallique

L'oxyde le plus stable à température et pression ambiante et sous air est le dioxyde  $\text{PuO}_2$  où le degré d'oxydation du Pu est +IV.  $\text{PuO}_2$  ne peut pas s'oxyder contrairement à  $\text{UO}_2$  [31]. Ainsi, l'existence de  $\text{PuO}_{2+x}$  annoncée par certains auteurs reste controversée [34–36].

$\text{PuO}_2$  monophasique est en équilibre avec  $\text{O}_2$  sur toute la gamme de fraction molaire d'oxygène  $x(O) > 0,667$ .

En revanche, dès qu'un écart à la stœchiométrie de  $\text{PuO}_2$  apparaît à cause d'un déficit d'oxygène ( $0,603 < x(O) < 0,667$ ),  $\text{PuO}_{1,52}$  se forme et est en équilibre avec  $\text{PuO}_2$  (cf. Figure 6b).

Pour  $0,600 < x(O) < 0,603$ ,  $\text{PuO}_{1,52}$  est en coexistence avec  $\text{Pu}_2\text{O}_3$ .

Enfin pour  $x(O) < 0,6$ , le plutonium est métallique dans un domaine biphasique en équilibre avec  $\text{PuO}_{1,52}$  jusqu'à  $x(O) = 0$ .

Pour les températures supérieures à 600 K, un large domaine de stabilité de la phase sous-stœchiométrique  $\text{PuO}_{2-x}$  existe.

Une particularité du système Pu-O est l'existence, entre 900 et 1000 K, d'une lacune de miscibilité pour  $0,64 < x(O) < 0,66$ , soit  $1,78 < \text{O}/\text{Pu} < 1,94$ . Ce domaine se compose de deux phases solides de même structure en équilibre. Une de ces deux phases  $\text{PuO}_{2-x}$  est proche de la stœchiométrie et l'autre est plus pauvre en oxygène.

### 1.3.2. Données cristallographiques

#### 1.3.2.1. Les phases

##### - PuO<sub>2</sub>

Tout comme UO<sub>2,00</sub>, PuO<sub>2,00</sub> cristallise dans une maille cubique à faces centrées, de structure fluorine Fm $\bar{3}$ m (Figure 2 partie 1.2.2). Le paramètre de maille est de 5,396 Å [37].

Dans le cas de PuO<sub>2-x</sub>, pour T > 600 K, la sous-stœchiométrie se traduit par le départ d'atomes d'oxygène de la maille et donc par la présence de lacunes d'oxygène. Comme illustré par la Figure 7 [37], cette sous-stœchiométrie, ou la diminution du rapport O/Pu, entraîne un gonflement de la maille cohérent avec les différences de rayons ioniques entre les espèces Pu(+III) et Pu(+IV) : 1,142/0,96 Å pour Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup> octaédriques [38].

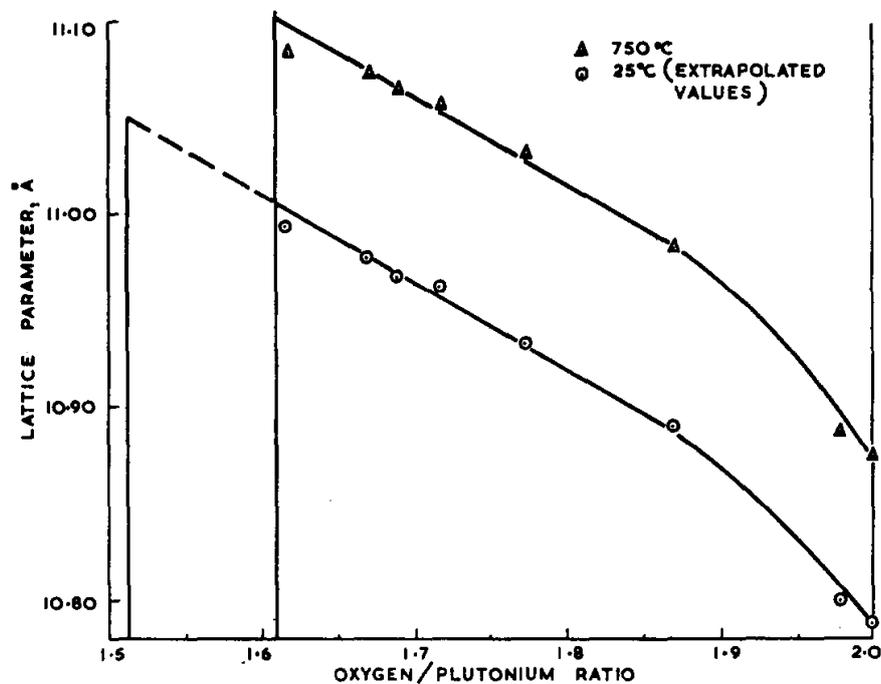


FIG. 3.—Lattice parameter vs. O/Pu ratio.

Figure 7 : paramètre de maille en fonction du rapport O/Pu pour PuO<sub>2-x</sub> [37].

##### - PuO<sub>1,52</sub>

Cette phase peut aussi être trouvée dans la littérature sous l'appellation  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PuO<sub>1,52</sub> cristallise dans une structure cubique, Ia $\bar{3}$ . Le paramètre de maille a est égal à a<sub>0</sub> = 11,050 Å [39].

##### - Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans la littérature, Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est appelé  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le différencier de la phase PuO<sub>1,52</sub> ou  $\alpha$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\beta$ -Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une structure hexagonale dont le groupe d'espace est P $\bar{3}$ m1. Les paramètres de maille sont a<sub>0</sub> = (3,841 ± 0,006) Å et c<sub>0</sub> = (5,958 ± 0,005) Å [40].

### 1.3.2.2. Conséquences de l'auto-irradiation

Le plutonium compte de nombreux isotopes, tous radioactifs, dont la décroissance génère des rayonnements alpha, bêta et gamma.

La décroissance alpha, qui correspond à la dissociation de l'atome père en un atome d'hélium et un atome fils (Z-2), est celle qui provoque le plus de formation de défauts structuraux au sein de la matière. Les deux atomes issus de la décroissance sont créés avec une certaine énergie (~5-6 MeV pour les atomes de He et ~80-90 keV pour les noyaux de recul uranium). Ils perdent leur énergie par une suite de chocs inélastiques et induisent ainsi des cascades de collisions provoquant le déplacement d'autres atomes de leur position initiale. Des paires lacune/atome, appelées paires de Frenkel, sont alors formées [41].

L'accumulation de lacunes et d'atomes en position interstitielle et leur réarrangement structural créent des boucles de dislocation et des cavités. Ces défauts, ainsi que le piégeage de He gazeux dans la maille provoquent une augmentation du volume de la maille. Noe & Fuger [42] ont suivi l'évolution pendant 31 jours du paramètre de maille d'un dioxyde de  $^{238}\text{Pu}$  (période de 87,75 ans) initialement recuit. Les résultats sont tracés Figure 8.

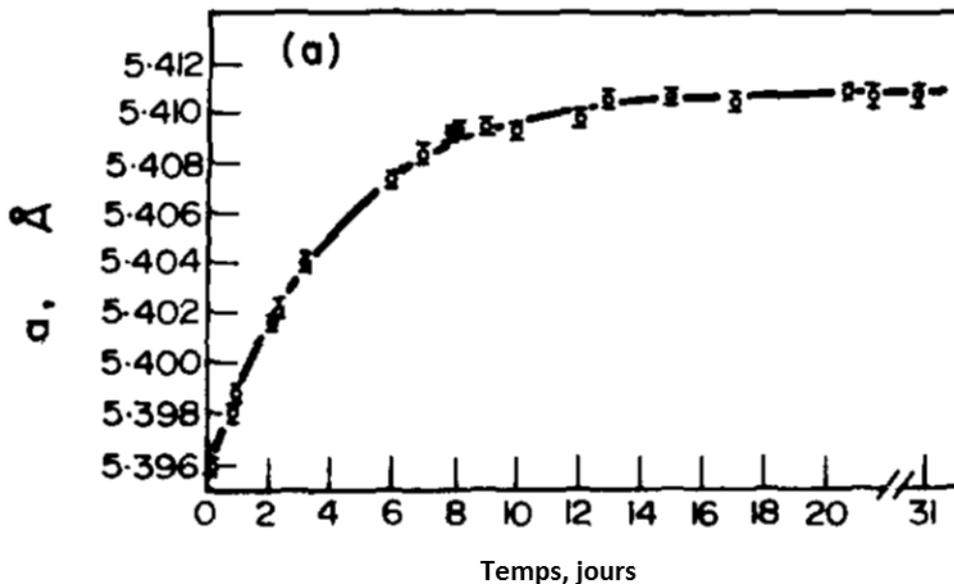


Figure 8 : évolution à température ambiante sur une durée de 31 jours du paramètre de maille  $a$  (en Å) de  $^{238}\text{PuO}_2$  [42].

Le paramètre de maille augmente progressivement au fil des jours puis se stabilise à un seuil maximal, appelé seuil de saturation. A ce palier, le gonflement est égal à  $\frac{\Delta a}{a_0} = 2,6 \times 10^{-3}$ . La durée pour l'atteindre dépend de la période des radioisotopes [43].

À haute température, les défauts sont recuits et la structure exempte de défaut est alors restaurée. Lors de traitements thermiques jusqu'à 1000°C [44,45], deux étapes de restauration ont été mises en évidence et pilotées par la diffusion de l'oxygène et celle des cations.

Tableau 2 : résumé des paramètres de recuit pour CeO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub> (irradiés) et PuO<sub>2</sub> (auto-irradié). Les courbes correspondantes sont présentés sur la Figure 9 [44]. Les ref 2 et 25 sont à retrouver dans l'article.

Material	Recovery stage	<i>t</i> (h)	<i>T<sub>r</sub></i> (°C)	<i>E<sub>0</sub></i> (eV)	<i>E<sub>0</sub></i> (literature) (eV)	Tentative mechanism
CeO <sub>2</sub>	I	18	325	1.8	—	O-interstitial
CeO <sub>2</sub>	II	18	525	2.3	—	Ce-vacancy
UO <sub>2</sub>	I	18	225	1.5	1.5, <sup>a</sup> 1.2 <sup>b</sup>	O-interstitial
UO <sub>2</sub>	II	18	325–450	1.8–2.1	2.2, <sup>a</sup> 5.6 <sup>b</sup>	U-vacancy
PuO <sub>2</sub>	I	0.5	450	1.9	—	O-interstitial
PuO <sub>2</sub>	II	0.5	675	2.5	—	Pu-vacancy

<sup>a</sup>Single crystal values (Ref. 2).

<sup>b</sup>Theoretical value for suggested mechanism (Ref. 25).

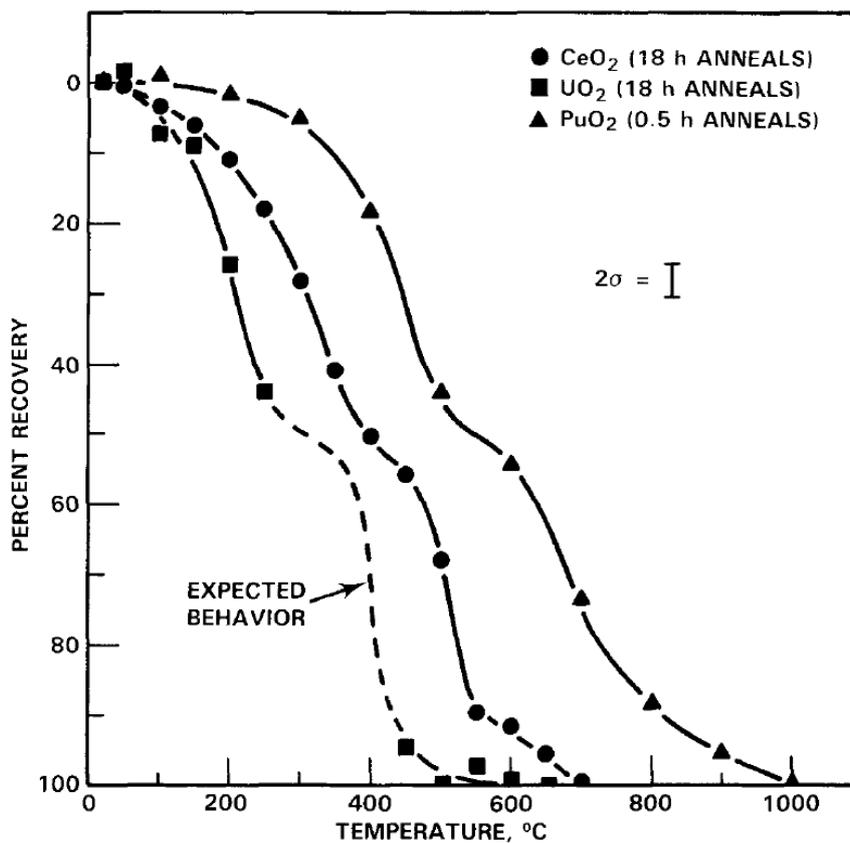


Figure 9 : courbes de reconstruction de la maille d'un échantillon de <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub> auto-irradié en fonction de la température de recuit [45].

D'après les résultats de Weber, la température d'annihilation des défauts de Frenkel du sous-réseau anionique est observée à 723 K, et débute à 948 K pour le sous-réseau cationique. La restauration complète de la maille de PuO<sub>2</sub> a lieu à 1273 K comme le montrent les courbes de reconstruction de la maille représentées sur la Figure 9.

#### 1.4. Oxydes mixtes d'uranium et de plutonium

Le diagramme de phases ternaire de U-Pu-O sera détaillé en parallèle des propriétés cristallographiques pour appréhender le comportement du combustible nucléaire (U,Pu)O<sub>2</sub>, tout d'abord en fonction de la variation du rapport O/M, où M=U+Pu, puis en fonction de la température.

Les défauts cristallins induits par la non-stœchiométrie en oxygène ou par l'auto-irradiation, seront ensuite abordés.

#### 1.4.1. Diagramme de phases

##### 1.4.1.1. Température ambiante

Comme mis en évidence par l'étude des deux diagrammes binaires U-O et Pu-O, en conditions non-stœchiométriques, les oxydes de U et de Pu ne forment pas les mêmes phases du fait de la différence entre les degrés d'oxydation qu'ils sont susceptibles d'atteindre. Ainsi, en conditions oxydantes pour  $\text{UO}_2$ , soit pour un potentiel d'oxygène supérieur à  $-300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  selon la Figure 10,  $\text{UO}_2$  s'oxyde soit en  $\text{UO}_{2+x}$  soit en oxyde de degré supérieur ( $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ...) alors que Pu restera sous forme  $\text{PuO}_2$ . En conditions réductrices, pour  $\mu\text{O}_2 < \sim -400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{PuO}_2$  deviendra facilement sous-stœchiométrique, alors que  $\text{UO}_2$  restera stœchiométrique. Ainsi, sous air, où  $\mu\text{O}_2 = -4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{UO}_2$  s'oxyde alors que  $\text{PuO}_2$  reste stœchiométrique.

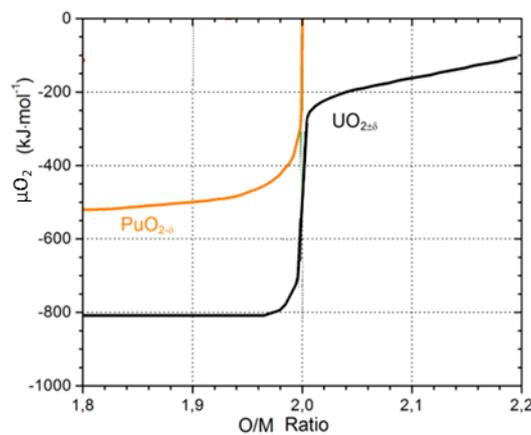


Figure 10 : courbes des potentiels d'oxygène à température ambiante en fonction du rapport O/M pour les dioxydes  $\text{UO}_2$  (noir) et  $\text{PuO}_2$  (orange).

Comme le laissent supposer ces propriétés antinomiques, le diagramme de phases U-Pu-O (Figure 11), étudié depuis de nombreuses années [2,4,33], est complexe.

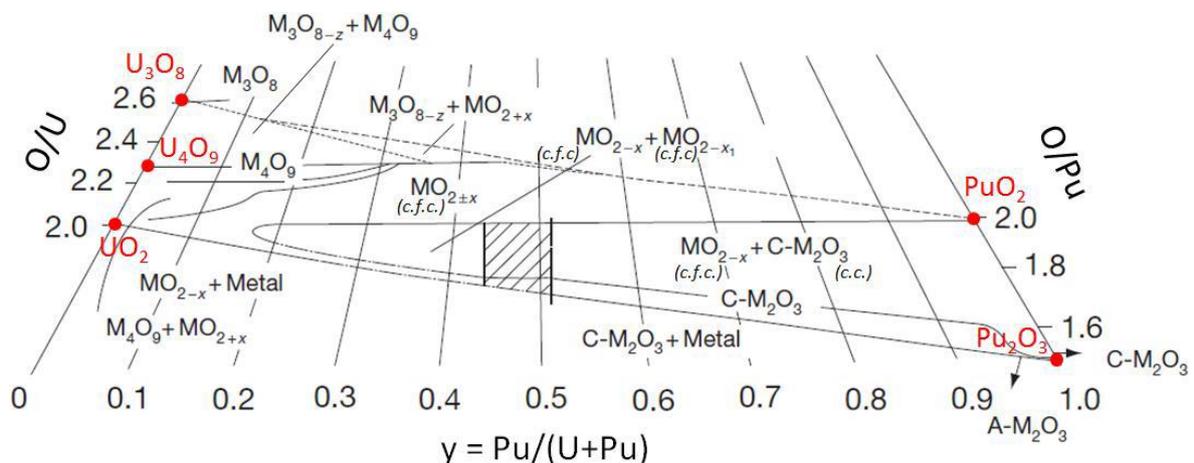


Figure 11: diagramme ternaire de phases de U-Pu-O à  $T_{\text{amb}}$  proposé par Sari et al. [4] et retracé par Guéneau et al. [46].

De nombreuses phases sont identifiées sur ce diagramme ternaire à température ambiante, sur tout le domaine de concentration en oxygène. Un large domaine monophasique  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2\pm x}$  est observé

pour O/M variant de 1,55 à 2,3. Dans le domaine sur-stœchiométrique des phases  $M_4O_9$  et  $M_3O_8$  ( $M=U$  et  $Pu$ ) existent pour des teneurs en  $Pu/(U+Pu)$  inférieures à  $y = 0,5$ . Enfin, dans le domaine sous-stœchiométrique, des phases  $M_2O_3$  sont présentes pour des teneurs en  $Pu/(U+Pu) > 0,45$ .

Le combustible RNR devant être sous-stœchiométrique en oxygène, cette partie se focalisera essentiellement sur les domaines stœchiométrique et sous-stœchiométrique lesquels ont été étudiés de manière détaillée notamment par DRX-HT par T. Truphémus [47].

Lorsque le rapport O/M est inférieur à 2,00, plusieurs phases sont stables à température ambiante en fonction de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$ .

- $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$

Pour un rapport O/M = 2,00, sur toute la gamme de 0 à 100 mol.% en  $Pu/(U+Pu)$ , les atomes de plutonium se substituent aux atomes d'uranium pour former une solution solide idéale. La structure c.f.c des oxydes  $UO_{2,00}$  et  $PuO_{2,00}$  est conservée. Dans ce domaine monophasique, le paramètre de maille de  $(U,Pu)O_{2,00}$  suit une loi de Vegard en fonction de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  dont la droite théorique (Eq. (6)) a été confirmée expérimentalement par de nombreux auteurs [48,49] comme présenté dans la Figure 12.

$$a(U_{1-y}Pu_yO_{2,00}) = 5,470 - 0,074y \quad \text{Eq. (6)}$$

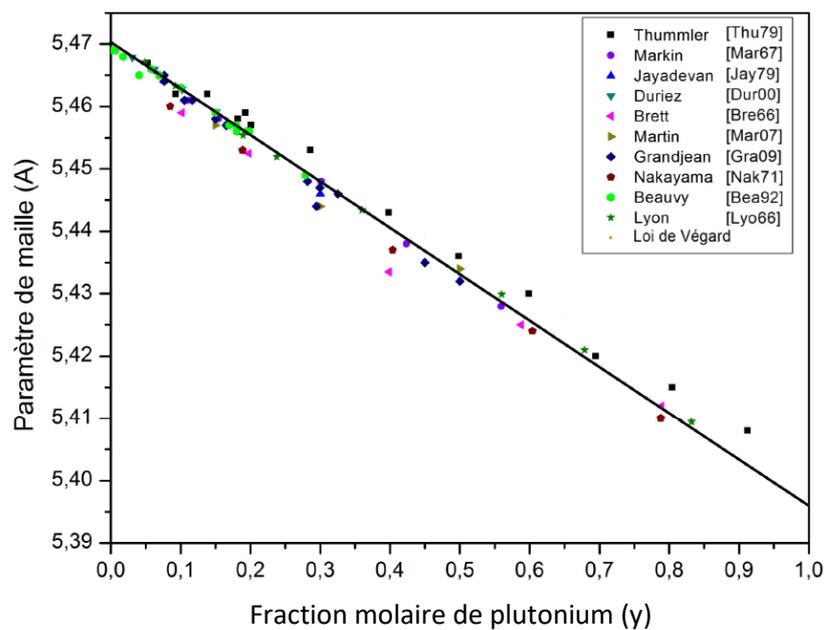


Figure 12 : paramètre de maille, en Å, de  $U_{1-y}Pu_yO_{2,00}$  en fonction de  $y$ , la fraction molaire de  $Pu$  [47].

- $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$  pour  $0 < x < 0,015$  et  $0 < y < 1$

Pour toute la gamme de teneur en  $Pu/(U+Pu)$ , un large domaine monophasique est observé lorsque l'oxyde mixte est légèrement sous-stœchiométrique, jusqu'à O/M = 1,985. Pour les faibles teneurs jusqu'à  $y < 0,17$ , le domaine est monophasique jusqu'à la réduction de la totalité des ions en  $Pu^{3+}$ .

- $MO_{2-x}/M_2O_3 + Pu^0 + U^0$

Ce domaine se situe sous la droite qui lie les pôles  $\text{UO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ . A cette droite, la totalité du Pu a été réduite en  $\text{Pu}^{3+}$ . Une diminution du rapport O/M entraîne alors la précipitation des phases métalliques  $\text{Pu}^0$  et  $\text{U}^0$  lesquelles sont en équilibre avec une phase sous-stœchiométrique  $\text{MO}_{2-x}$ .

- Lacune de miscibilité :  $\text{MO}_{2-x1} + \text{MO}_{2-x2}$

La capacité de l'oxyde mixte à se réduire provient du plutonium. Et si pour le diagramme binaire Pu-O, une lacune de miscibilité apparaît à 900 K, dans le diagramme ternaire U-Pu-O elle apparaît à température ambiante pour  $0,17 < \gamma < 0,45$  et pour  $\text{O/M} < 1,985$ . Les deux phases de même structure c.f.c. ont une stœchiométrie en oxygène différente, comme le montre la Figure 11. Plusieurs auteurs [4,5] ont démontré qu'une des deux phases est légèrement sous-stœchiométrique en oxygène ( $\text{O/M} \approx 1,985$ ) et l'autre plus réduite. Du fait de la faible diffusion des cations U et Pu à basse température, il est considéré que les deux phases ont la même teneur en Pu/(U+Pu) malgré le fait que les modèles thermodynamiques prédisent des concentrations en Pu légèrement différentes comme illustré par les conodes en bleu et vert sur la Figure 13.

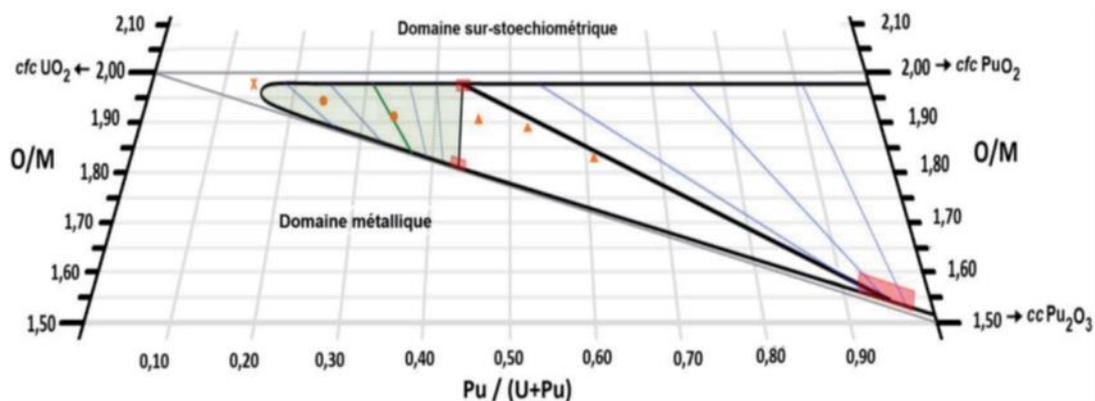


Figure 13 : zone d'intérêt pour le combustible RNR (dite  $\text{UO}_2$ - $\text{PuO}_2$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$ ) du diagramme de phases ternaire de U-Pu-O à température ambiante [47]: en noir les équilibres de phases observés expérimentalement ; en traits colorés les conodes ; en rouge les zones incertaines ; x solution solide  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$  ; • lacune de miscibilité 2 c.f.c. (colorée en vert) ; ▲ équilibre triphasé 2 c.f.c + c.c.

- Domaine triphasique

Pour des valeurs de  $\gamma$  comprises entre 0,45 et 0,55, Markin *et al.* et Sari *et al.* [2,4], proposent l'existence d'un domaine triphasique, composé de deux phases c.f.c. de composition  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  et d'une phase cubique centrée (c.c.) de type  $\text{M}_2\text{O}_3$ . Ce domaine a été mis en évidence expérimentalement par Truphémus *et al.* [5] pour  $\gamma = 0,45$  ; 0,55 et 0,65. Étendu jusqu'à au moins  $\gamma = 0,65$ , il est donc plus large qu'attendu par les précédents auteurs et ses limites ne sont pas encore précisément établies.

- Domaine biphasique  $\text{MO}_{2-x}/\text{M}_2\text{O}_3$

Au-delà de ce domaine triphasique, une des deux phases c.f.c disparaît et le milieu devient à nouveau biphasique, se composant d'une phase  $\text{MO}_{2-x}$ , c.f.c, et de la phase  $\text{M}_2\text{O}_3$ , c.c. pouvant s'apparenter à la phase  $\alpha$ - $\text{Pu}_2\text{O}_3$  dans laquelle une faible quantité d'uranium est solubilisée.

#### 1.4.1.2. Diagramme de phases en température

Dans ses travaux, Markin *et al.* [2] s'intéressent particulièrement au domaine de la lacune de miscibilité et de sa stabilité en fonction de la température et ses résultats sont résumés Figure 14a. Une autre

représentation tirée des travaux de T. Truphémus [47] est donnée en Figure 14b. Ces deux figures illustrent le fait que les deux phases  $MO_{2-x1}$  et  $MO_{2-x2}$  constituant la lacune de miscibilité deviennent progressivement miscibles entre elles avec l'augmentation de la température. La surface (teneur Pu/(U+Pu) et O/M) du domaine de la lacune diminue progressivement en laissant place au domaine monophasique correspondant à la solution solide  $MO_{2-x}$ , en commençant par les plus faibles teneurs en Pu/(U+Pu). Au-delà de 1073 K, la lacune a totalement disparu.

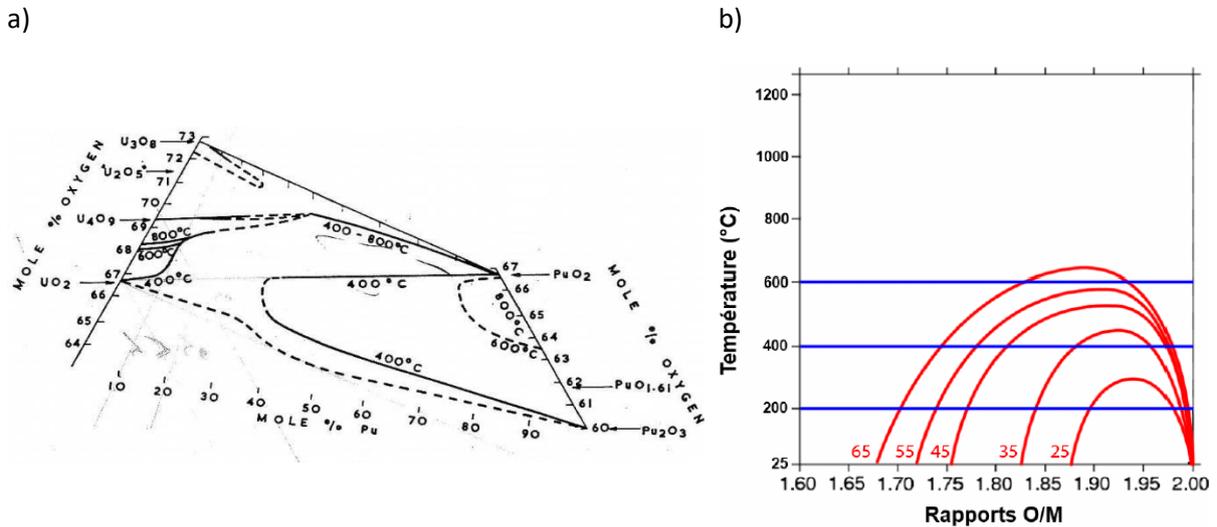


Figure 14 : variation du domaine de la lacune de miscibilité du système ternaire U-Pu-O avec la température tiré des travaux de a) Markin et al. [2] et b) T. Truphémus [47].

En se basant sur les données thermodynamiques disponibles et la méthode CALPHAD, le diagramme de phases ternaire U-Pu-O peut être modélisé à la température souhaitée [15].

#### 1.4.2. Expansion thermique

Sur la base d'une analyse critique des données d'expansion thermique disponibles dans la littérature illustrée par la Figure 15, D. G. Martin [50] a montré que, quelle que soit la teneur en plutonium, l'expansion thermique de  $(U,Pu)O_{2,00}$  est identique à celle de  $UO_{2,00}$  [50,51] jusqu'à leur point de fusion. J. K. Fink [51] a confirmé les résultats de D.G. Martin [50] tout en affinant l'incertitude liées aux équations données ci-dessous :

$$L = L_{273}(9.9734 \times 10^{-1} + 9.802 \times 10^{-6}T - 2.705 \times 10^{-10}T^2 + 4.391 \times 10^{-13}T^3) \text{ pour } 273 \text{ K} \leq T \leq 923 \text{ K} \quad \text{Eq. (7)}$$

$$L = L_{273}(9.9672 \times 10^{-1} + 1.179 \times 10^{-5}T - 2.429 \times 10^{-9}T^2 + 1.219 \times 10^{-12}T^3) \text{ pour } T > 923 \text{ K} \quad \text{Eq. (8)}$$

D. G. Martin [50] a également pris en compte l'augmentation du paramètre de maille induite par la sous-stœchiométrie en oxygène de  $(U,Pu)O_{2-x}$  pour  $T < 1800\text{K}$ . Les Eq. (7) et Eq. (8) sont alors multipliées par un facteur  $[1 + 3,9 (\pm 0,9) \times x]$  où  $x$  est l'écart à la stœchiométrie.

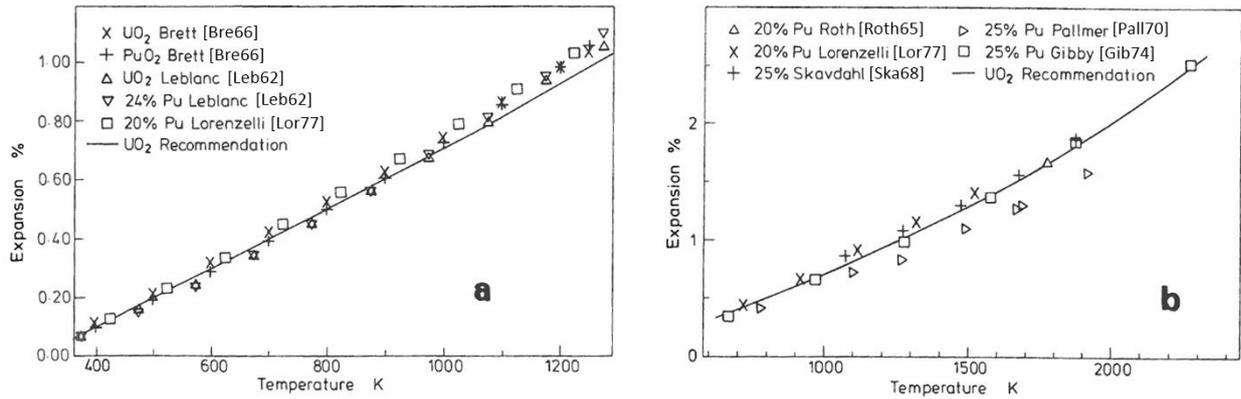


Figure 15 : comparaison de données d'expansion thermique de (U,Pu)O<sub>2</sub> [50] en fonction de la température.

Kato *et al.* [52] se sont également intéressés à l'influence du rapport O/M sur la variation du paramètre de maille jusqu'à 1923 K. Ils ont déterminé une relation Eq. (9) liant l'expansion thermique  $\frac{\Delta L}{L_0}$  à la température T (K), la fraction molaire de plutonium  $C_{Pu}$  et x la déviation à la stœchiométrie 2,00 dans (U,Pu)O<sub>2-x</sub>:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad \text{Eq. (9)}$$

$$\text{Où } a_i = b_0 + b_1 C_{Pu} + b_2 x + b_3 C_{Pu}^2 + b_4 x^2 + b_5 C_{Pu} x \quad \text{Eq. (10)}$$

Les coefficients  $b_i$  sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : coefficients  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4$  et  $b_5$  pour l'équation Eq. (10) de [52].

	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
$a_0$ ( $\times 10^{-3}$ )	-2,8809	0,0301	-4,3954	0,0156	-15,1759	2,5642
$a_1$ ( $\times 10^{-6}$ )	9,5024	-0,1864	15,8173	-0,0229	7,6285	-7,5789
$a_2$ ( $\times 10^{-10}$ )	2,0894	2,9483	-19,9227	-1,0355	73,8931	11,6442
$a_3$ ( $\times 10^{-13}$ )	4,4096	-1,4263	23,5638	0,0251	-54,751	-14,418

Cette formule s'applique pour toutes les teneurs en Pu/(U+Pu).

La Figure 16 montre pour exemple les expansions thermiques définies par l'équation de Kato *et al.* pour un échantillon de U<sub>0.65</sub>Pu<sub>0.25</sub>O<sub>2-x</sub>, à différents rapports O/M : 2,00 ; 1,98 et 1,96.

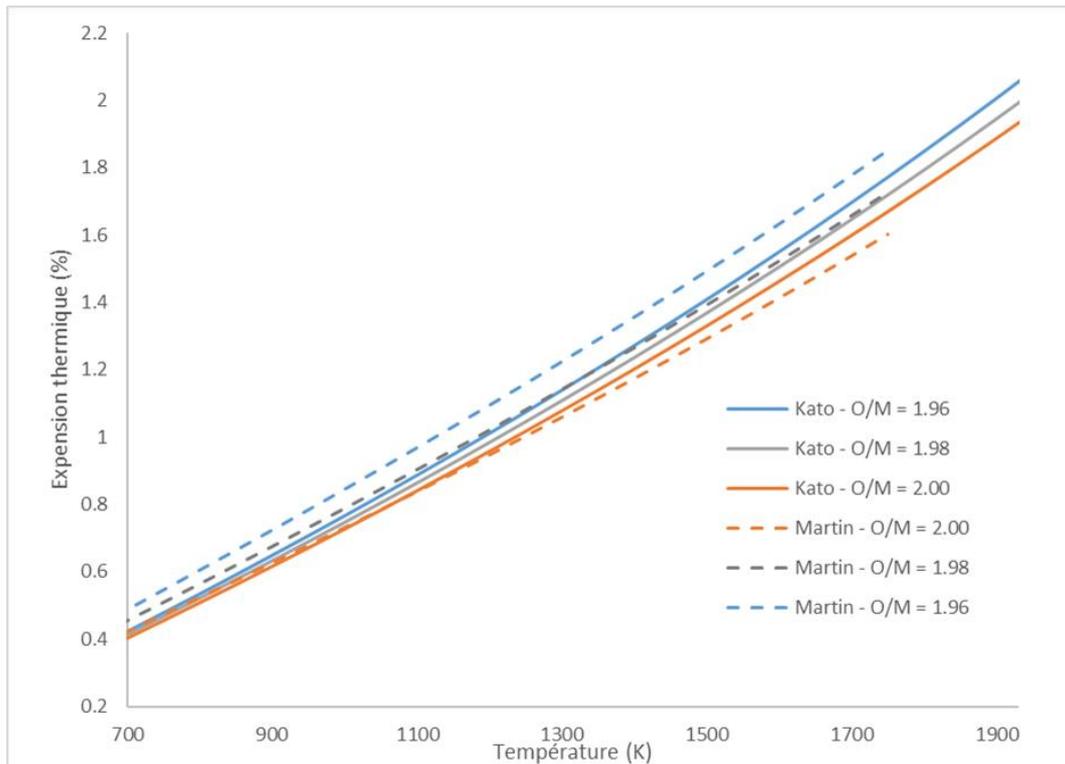


Figure 16 : expansion thermique (%) d'un échantillon  $U_{0.65}Pu_{0.25}O_{2-x}$  pour différents rapports O/M en fonction de la température (K) d'après les résultats de [50,52].

Pour un même rapport O/M, des différences sont observées entre les recommandations de Kato *et al.* et de D.G. Martin. Dans les deux cas, avec la diminution du rapport O/M, l'expansion thermique est plus importante lorsque la température augmente.

Pour les équations données par Kato *et al.*, à 1500 K par exemple, entre les rapports O/M = 2,00 et 1,96, la différence relative de l'augmentation du paramètre de maille est d'environ 0,08%, alors qu'elle est égale à 0,2% dans le cas des équations données par D.G. Martin. Cependant, les incertitudes d'expansion thermique pour  $UO_2$ , calculées par Fink [51] à partir de toutes les données disponibles dans la littérature, sont au maximum de 0,6%. Ainsi à 1500 K, les augmentations du paramètre de maille de 0,08% ou 0,2% étant inférieures à ces incertitudes, si ces dernières restent valables pour des rapports O/M < 2,00. L'impact de la variation du rapport O/M est donc négligeable par rapport à l'expansion thermique de  $(U,Pu)O_{2-x}$ .

#### 1.4.3. Défauts structuraux

Comme dans les oxydes  $PuO_2$  et  $UO_2$ , des défauts cristallins sont présents dans la maille de  $(U,Pu)O_{2\pm x}$ , induits par l'auto-irradiation et/ou lorsque le matériau est non-stœchiométrique en oxygène. La nature de ces défauts ainsi que leur impact sur la maille sont détaillés ci-après.

##### 1.4.3.1. Rapport O/M

Dans le domaine sous-stœchiométrique  $(U,Pu)O_{2-x}$ , le paramètre de maille, qui dépend également de la fraction molaire de Pu, notée  $y$ , augmente avec l'écart à la stœchiométrie  $x$  d'après la loi de Vegard (Eq. (6)). Une loi empirique proposée par Duriez *et al.* [48] décrit la variation du paramètre de maille du matériau  $(U_{1-y}P_y)O_{2-x}$  à température ambiante :

$$a \text{ (pm)} = 547,0 - 7,4y + 32x \quad \text{Eq. (11)}$$

Le domaine de validité de cette relation était initialement  $y \leq 0,3$  dans le cas d'un solide monophasé sous-stœchiométrique où  $O/M > 1,925$ . L'équation Eq. (11) est toutefois applicable pour  $x = 0$  puisqu'alors la loi de Vegard (Eq. (6)) est retrouvée. Les travaux de Vauchy *et al.* [13] ont permis d'étendre son domaine de validité au domaine de la lacune de miscibilité et jusqu'à une fraction molaire du plutonium de 0,45 et un rapport  $O/M = 1,819$ .

Toutefois, il est à noter que généralement dans la littérature, la valeur  $y$  intègre également l' $^{241}\text{Am}$  issu de la décroissance du  $^{241}\text{Pu}$ . En effet, sa fraction molaire n'est souvent pas fournie par les auteurs qui considèrent la fraction molaire du Pu de fabrication.

Une deuxième formule visant à déterminer le paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie a été proposée par Kato *et al.* [53], Eq. (12). Contrairement à la relation proposée par Duriez *et al.*, cette équation prend également en compte les atomes d'américium et de neptunium pouvant être présents dans le matériau suite à la décroissance du plutonium et de l'américium.

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times [(r_U(1 - z - y' - y'') + r_{Pu}z + r_{Am}y' + r_{Np}y'')(1 + 0.112x) + r_a] \quad \text{Eq. (12)}$$

avec  $a$  (Å), le paramètre de maille,  $z$ ,  $y'$  et  $y''$  les fractions molaires de Pu, Am et Np,  $r_U$ ,  $r_{Pu}$ ,  $r_{Am}$ ,  $r_{Np}$  et  $r_a$  les rayons ioniques (Å) de  $U^{4+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Am^{4+}$ ,  $Np^{4+}$  et  $O^{2-}$  respectivement et  $x$  l'écart à la stœchiométrie en oxygène.

Cette relation se base sur le fait que le rapport de concentration des ions trivalents/tétravalents pour l'Am et le Pu est proportionnel à  $x$  et que tous les éléments sont dans un état tétravalent lorsque l'échantillon est stœchiométrique en oxygène ( $x = 0$ ). Or, des études réalisées par XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) sur des échantillons de  $(U,Pu,Am)O_{2-x}$ , sous-stœchiométriques en oxygène, ont montré que le  $Pu^{4+}$  se réduit en  $Pu^{3+}$  uniquement une fois que la totalité de l'américium se trouve dans un état trivalent [54–57].

En considérant un matériau  $(U,Pu)O_{2-x}$  ne contenant pas d'américium ou de neptunium, il est possible de comparer les paramètres de maille obtenus par les deux formules en fonction de la fraction molaire de Pu à différents rapports  $O/M$ . C'est ce qui est représenté Figure 17 pour des rapports  $O/M$  égaux à 2,00 ; 1,99 et 1,98.

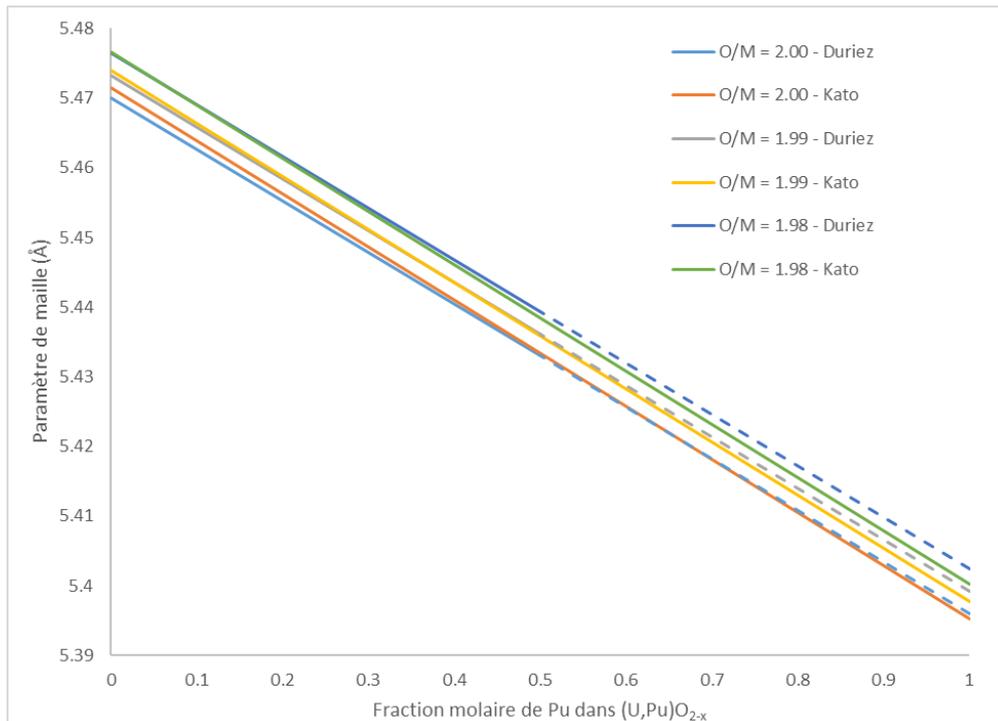


Figure 17 : comparaison des paramètres de maille obtenus via les Eq. (11) (Duriez et al.) et Eq. (12) (Kato et al.). Les lignes en pointillés représentent l'extrapolation de l'Eq. (11) au-delà de son domaine de validité.

Les deux relations ne sont pas exactement équivalentes. Pour un rapport O/M = 2,00, les plus grandes différences sont observées pour les faibles teneurs en Pu/(U+Pu), mais elles ne dépassent pas  $1.10^{-3}$  Å, ce qui correspond à l'incertitude instrumentale généralement obtenue lors des analyses DRX. Pour les rapports O/M = 1,99 et 1,98, les différences les plus importantes entre les deux équations apparaissent pour les plus fortes teneurs en Pu/(U+Pu). Si la différence maximale reste autour de  $1.10^{-3}$  Å pour O/M = 1,99, elle augmente cependant jusqu'à  $2.10^{-3}$  Å pour O/M = 1,98.

Les deux formules confirment l'augmentation du paramètre de maille avec la sous-stœchiométrie en oxygène. Cependant, les amplitudes de l'augmentation suivant y et x ne sont pas identiques. Des données expérimentales supplémentaires, notamment à plus fortes teneurs en Pu/(U+Pu), ainsi que des données de spéciations des espèces, sont nécessaires pour conclure sur la validité des deux équations.

#### 1.4.3.2. Auto irradiation

De par la présence de Pu, les oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> subissent les conséquences de l'auto-irradiation. Kato *et al.* [43] ont étudié des échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub>, à différentes concentrations en Pu mais avec la même isotopie. Ils ont été analysés par DRX sur une durée totale de 600 jours. Les résultats montrent que la structure c.f.c. est conservée malgré les défauts créés par l'auto-irradiation alpha.

La Figure 18 montre l'évolution relative du paramètre de maille de ces échantillons en fonction du temps de stockage. Comme pour PuO<sub>2</sub>, l'auto-irradiation induit une augmentation du paramètre de maille. Plus la teneur en Pu/(U+Pu) est importante plus cet effet est important. Les courbes tendent vers un palier de saturation, mais qui n'est pas encore atteint au bout de deux ans.

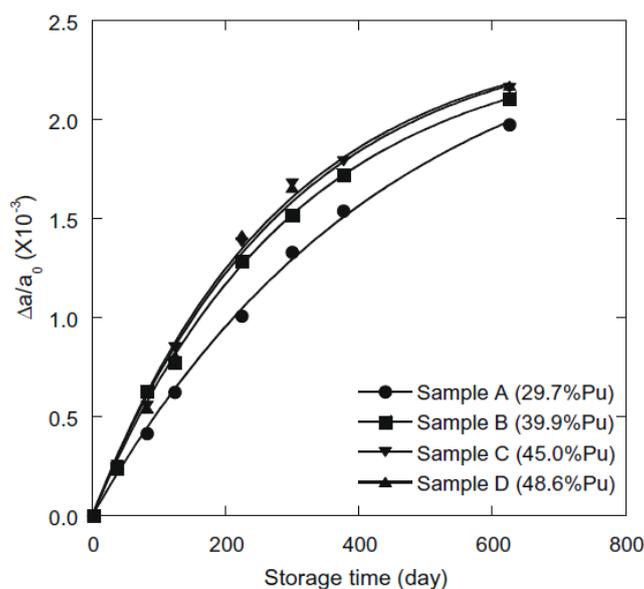


Figure 18 : effets de l'auto-irradiation sur le paramètre de maille d'échantillons (U,Pu)O<sub>2</sub> à différentes teneurs en Pu/(U+Pu) en fonction du temps de stockage [43].

Les échantillons stockés pendant deux ans ont ensuite été recuits pendant deux heures à des températures de plus en plus importantes (de 400 à 1500 K) afin de suivre la restauration progressive de la maille. Les paramètres de maille ont été relevés après chaque recuit pour les échantillons B, C et D. Le rapport de reconstruction de la maille, noté F et égal à  $\frac{a_S - a_{HT}}{a_S - a_0}$  (avec  $a_S$  le paramètre de maille de l'échantillon auto-irradié,  $a_{HT}$  après traitement thermique à la température T et  $a_0$  le paramètre de maille à la fabrication) a pu être déterminé pour chaque mesure (Figure 19). Les courbes de recuit pour les trois échantillons suivent toutes le même chemin d'annihilation des défauts en fonction de la température. La teneur en Pu/(U+Pu) n'influe donc pas sur le processus de reconstruction de la maille.

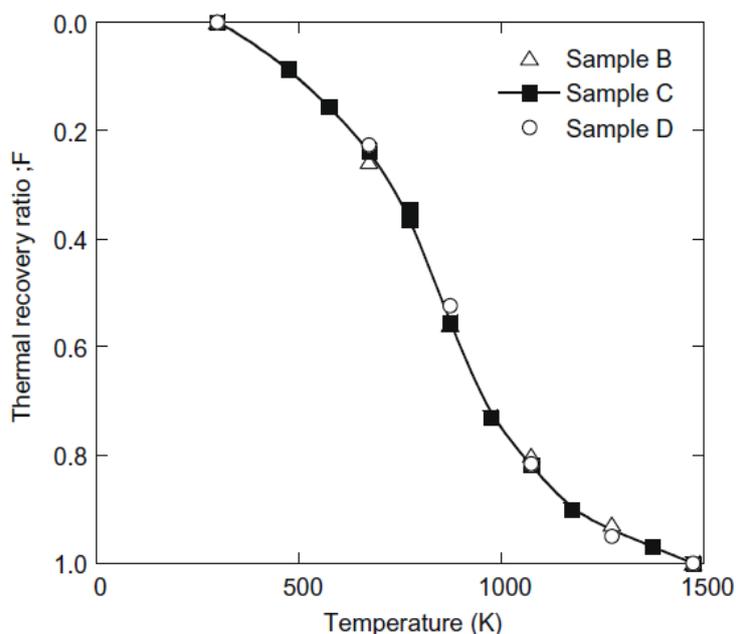


Figure 19 : courbes de recuits des oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> - sample B : 29.7 mol.% de Pu/(U+Pu), sample C : 45 mol.% de Pu/(U+Pu) et sample D : 48,6 mol.% de Pu/(U+Pu)[43] – traitements isothermiques d'une durée de 2h.

L'étude de Staicu *et al.* [58] d'un échantillon de UO<sub>2</sub> dopé à 10%mass d'émetteurs alpha (66,7%mass de <sup>238</sup>PuO<sub>2</sub>, 21,1%mass d'autres isotopes de Pu, 12,1%mass de <sup>234</sup>U et 0,1% <sup>241</sup>Am) a permis de différencier quatre étapes de recuit. Par analyses calorimétriques (Differential Scanning Calorimetry) ils ont mesuré la quantité de chaleur libérée lors des recuits, qui s'apparente à une recombinaison des différents défauts (Figure 20). L'intégration des courbes permet une quantification des défauts.

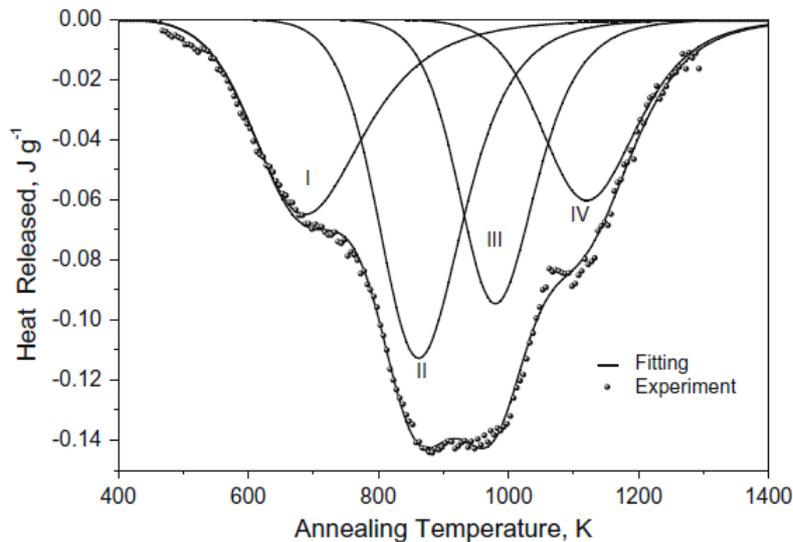


Figure 20 : chaleur libérée lors du processus de recuit par des mesures DSC d'un échantillon de UO<sub>2</sub> dopé à 10%mass en émetteurs alpha [58].

- Etape I : recombinaison des défauts de Frenkel du sous-réseau de l'oxygène : 80% sont recuits à cette étape (673 K)
- Etape II : recombinaison des défauts de Frenkel du sous-réseau de l'uranium (873 K)
- Etape III : les défauts (atomes interstitiels) qui n'ont pas été recuits se recombinaient en boucles de dislocation (980 K)
- Etape IV : diffusion/agrégation des lacunes et formation de cavités. L'hélium est relâché à cette étape (1100 K).

Les étapes I et II correspondent à celles identifiées par Weber pour PuO<sub>2</sub> (Tableau 2). La valeur de la température de recuit de ces défauts est cependant légèrement plus basse pour (U,Pu)O<sub>2</sub>, de 50 à 75 K.

De plus, en étudiant des échantillons (U,Pu)O<sub>2</sub> auto-irradiés pendant de nombreuses années (jusqu'à 34 ans), arrivés à saturation et ensuite traités thermiquement, Kato *et al.* [43] ont déterminé une expression Eq. (13) qui relie l'expansion du volume de maille ( $\frac{\Delta a}{a_0}$ ) à la durée d'auto-irradiation et à leur composition isotopique :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A_2 \times (1 - e^{B_2 \lambda t}) \quad \text{Eq. (13)}$$

avec  $a_0$  le paramètre de maille initial, c'est-à-dire sans les effets de l'auto-irradiation,  $\Delta a = a - a_0$  où  $a$  (Å) est le paramètre de maille de l'échantillon ayant subi l'auto-irradiation,  $A_2 = 2,9 \times 10^{-3}$  et  $B_2 = -12000$ ,  $\lambda'$  la constante de décroissance radioactive alpha moyenne basée sur l'isotope ( $s^{-1}$ ) et  $t$  la durée d'auto-irradiation alpha (s).

De l'Eq. (13), plusieurs informations sont accessibles, dont le paramètre de maille corrigé des effets de l'auto-irradiation,  $a_0$ , qui peut être utilisé pour déterminer le rapport O/M de l'échantillon considéré via l'Eq. (11).

### 1.5. Conclusion

Les dioxydes  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  cristallisent sous la même structure cubique faces centrées. De ce fait, une solution solide, de maille c.f.c. également, est formée pour un oxyde mixte  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2,00}$  stœchiométrique en oxygène, *i.e.* pour  $\text{O/M} = 2,00$ .

Les variations structurales de l'oxyde mixte lorsqu'il est non stœchiométrique présentent de grandes similitudes avec celles des diagrammes binaires M-O des deux dioxydes  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ . Il est donc important de comprendre séparément les diagrammes binaires de U-O et Pu-O avant de s'intéresser à celui de l'oxyde mixte  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$ .

En effet, de par la présence d'uranium,  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  peut s'oxyder et former des oxydes de degrés supérieurs,  $\text{MO}_{2+x}$ ,  $\text{M}_4\text{O}_9$  et  $\text{M}_3\text{O}_8$ . En conditions réductrices, et même à température ambiante, une lacune de miscibilité se forme pour des teneurs en Pu/(U+Pu) supérieures à 0,17. Mais pour des températures supérieures à 1073 K, le domaine devient monophasique constitué d'une phase  $\text{MO}_{2-x}$ .

Dans les oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  ou  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , des défauts peuvent être présents dans la maille. En sur-stœchiométrie, des atomes d'oxygène sont présents en positions interstitielles et le paramètre de maille diminue. A l'inverse, en sous-stœchiométrie, des lacunes d'oxygène sont créées et le paramètre de maille augmente. De plus, de par la présence du plutonium, élément dont tous les isotopes sont radioactifs, les matériaux subissent l'auto-irradiation produite par la décroissance alpha du plutonium. Elle a pour conséquence la formation de défauts tels que les paires de Frenkel, des bulles d'hélium, des boucles de dislocation... et l'augmentation du paramètre de maille. Après un recuit à 1500 K, la maille est restaurée.

## 2. Spectroscopie Raman et son application sur les oxydes d'actinides

Mis en évidence en 1928, l'effet Raman se base sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière [59]. De nos jours, la spectroscopie Raman est utilisée dans beaucoup de domaines de la physico-chimie : fondamentale, pour la symétrie des molécules et cristaux, mais aussi la biochimie, la géologie... Elle nécessite seulement quelques milligrammes d'échantillon et dans la plupart des cas, la technique est non destructive. De plus, avec les équipements adéquats elle s'adapte à beaucoup de milieux, et des mesures *in situ*, à hautes températures, en atmosphères contrôlées ou sous contraintes mécaniques, peuvent être réalisées.

Cette partie va montrer l'intérêt de la microscopie Raman pour l'étude de la microstructure des combustibles nucléaires et se focalisera, entre autres, sur l'influence de la teneur en plutonium, du rapport O/M et des défauts d'auto-irradiation sur les spectres Raman. Pour cela, le principe de cette spectroscopie sera d'abord détaillé. Puis, plus spécifiquement, les données disponibles sur  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  seront présentées en vue d'étudier les oxydes mixtes  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . L'impact des défauts structuraux rencontrés dans le matériau ou dans des simulants sera détaillé.

### 2.1. Généralités sur la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se base sur l'interaction entre la lumière et la matière. La composante électrique de l'onde électromagnétique de la lumière apporte de l'énergie aux liaisons permettant à ces dernières de changer leur état de rotation ou de vibration. Le groupement d'atomes passe alors à

un état d'énergie vibrationnel supérieur, dit excité. Les passages de l'état fondamental à ces états excités nécessitent une quantité discrète d'énergie, appelée quanta [60].

Comme illustré par la Figure 21, la lumière peut être diffusée par la matière de trois manières différentes. Dans le cas où la matière n'échange pas d'énergie avec la lumière incidente, l'onde est diffusée élastiquement et son énergie est la même que l'énergie incidente : c'est l'effet Rayleigh.

Si la matière échange de l'énergie avec la lumière, l'onde est diffusée inélastiquement. Dans l'effet Stokes, l'énergie absorbée permet à la liaison de passer à un état d'énergie de vibration excité. L'énergie de l'onde diffusée est alors plus faible que celle de l'onde incidente. Dans l'effet anti-Stokes, la matière est déjà dans un état excité et revient alors à son état fondamental *via* l'apport d'énergie lumineuse. L'onde diffusée a donc une énergie plus élevée que celle de l'onde incidente.

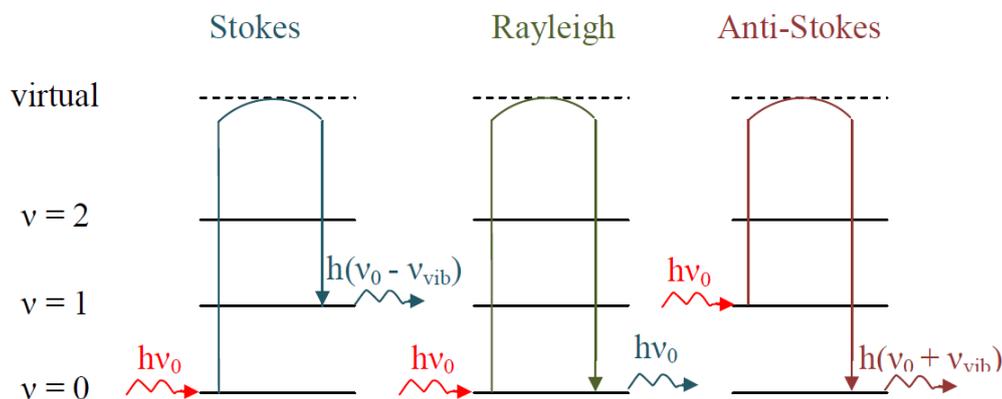


Figure 21 : représentation schématique de la diffusion de la lumière par la matière [61].

La diffusion Raman est plus facilement expliquée dans le cas idéal d'un faisceau incident de lumière monochromatique, une situation reproduite de près par l'utilisation des lasers comme source lumineuse. L'énergie incidente est définie par la longueur d'onde du laser par la formule :

$$E (J) = h.c/\lambda = h\nu \quad \text{Eq. (14)}$$

avec  $h$  la constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.s),  $c$  la célérité de la lumière ( $3 \times 10^{10}$  cm.s<sup>-1</sup>) dans le vide,  $\lambda$  (cm) la longueur d'onde de l'onde électromagnétique et  $\nu$  (Hz) sa fréquence.

Les ondes diffusées par l'échantillon sont diffractées par un réseau puis captées par le détecteur du spectromètre Raman. Leurs fréquences ( $\nu$  en Hz) sont ensuite comparées à celle de l'onde incidente ( $\nu_0$ ). Les spectres Raman représentent donc les bandes correspondant aux énergies de vibration, caractérisées par la différence de fréquence (ou de nombre d'ondes en cm<sup>-1</sup>,  $\bar{\nu} = \nu/c$ ) entre onde incidente et onde diffusée :  $\nu = \nu_{\text{emis}} - \nu_0$  (Figure 22).

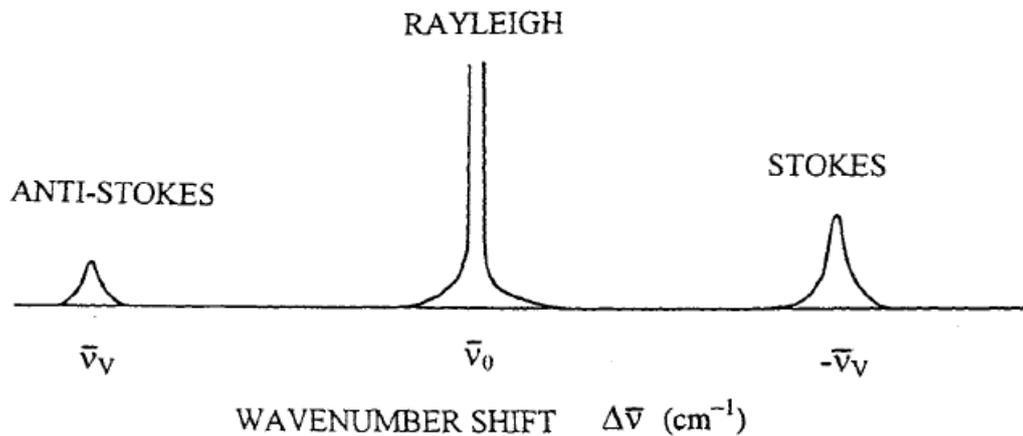


Figure 22 : spectres typiques de Raman et Rayleigh d'une molécule diatomique [60].

Les solides cristallins sont classés dans 230 groupes d'espace selon les opérations de symétrie possibles de leur maille cristalline. Ces opérations de symétrie permettent de déterminer les types de vibrations autorisées. Les énergies correspondant à ces vibrations sont quantifiées, et le quantum d'énergie est appelé « phonon ».

La spectrophotométrie infra-rouge (IR) est complémentaire de la spectroscopie Raman, puisque basée également sur l'interaction matière/lumière. Si une vibration modifie la polarisabilité de la liaison, le mode est actif en Raman et donnera lieu à une bande sur le spectre Raman. Si le moment dipolaire de la liaison est modifié alors le mode sera actif en infra-rouge. Dans le cas où la structure possède un centre de symétrie, les modes actifs en Raman seront inactifs en IR et réciproquement. S'il n'existe pas de centre de symétrie, les modes intenses en Raman seront généralement faibles en IR, et réciproquement.

Lorsque l'onde excitatrice a une énergie proche de l'énergie d'une transition électronique, l'effet Raman est amplifié et il en résulte une forte intensité de la bande Raman sur le spectre. Cet effet de résonance peut être observé lors d'un changement de longueur d'onde du laser si la nouvelle longueur d'onde utilisée est alors plus proche d'une transition électronique [60].

## 2.2. Spectres de la structure fluorine

Les oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  cristallisent tous dans une symétrie  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , du groupe d'espace 225. Les mêmes modes sont donc actifs en Raman pour ces trois oxydes et leurs spectres présentent les mêmes bandes.

Dans un premier temps, les modes actifs en Raman dans la symétrie  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  seront énumérés en s'aidant des courbes de dispersion de phonons. Les spectres correspondant aux oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  seront ensuite étudiés.

### 2.2.1. Courbes de dispersion des phonons

Les « courbes de dispersion de phonons » sont une représentation de tous les degrés de liberté de vibration des liaisons, ce qui correspond aux modes de vibrations possibles dans un système cristallin. C'est la symétrie de translation qui permet de tracer ces courbes dans une zone limitée du réseau réciproque, conventionnellement de  $-\pi/a$  à  $\pi/a$  correspondant à la première zone de Brillouin du système. En son centre, au point  $\Gamma$ , les vecteurs d'onde sont nuls et donc l'onde se ne propage pas. À ce point, seuls existent des modes dont les vibrations sont en phase sur toutes les mailles du réseau.

En bord de zone ( $\pi/a$ ), les modes sont en opposition de phase sur deux motifs voisins au sein de la maille cristalline. La longueur d'onde est égale au paramètre de maille. Les points intermédiaires correspondent aux vibrations de longueur d'onde plus grande que le paramètre de maille. Dans une symétrie cristalline parfaite, seuls les modes de centre de zone de Brillouin sont accessibles en spectroscopies infra-rouge et Raman.

Les autres points de la figure, ici X, W, M et L correspondent aux différentes directions du réseau réciproque d'une structure c.f.c (Figure 2):

- L : centre d'une phase hexagonale
- W : sommet du cube
- X : centre d'une face carrée
- M : milieu d'une arête

Pour des matériaux cristallisant dans une même symétrie, comme c'est le cas pour les oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , leurs courbes de dispersion de phonons respectives présenteront les mêmes modes mais à des fréquences de vibration différentes. Pour déterminer les modes actifs en Raman pour ces matériaux, nous nous intéressons aux courbes de dispersion du dioxyde d'uranium données en Figure 23 [62].

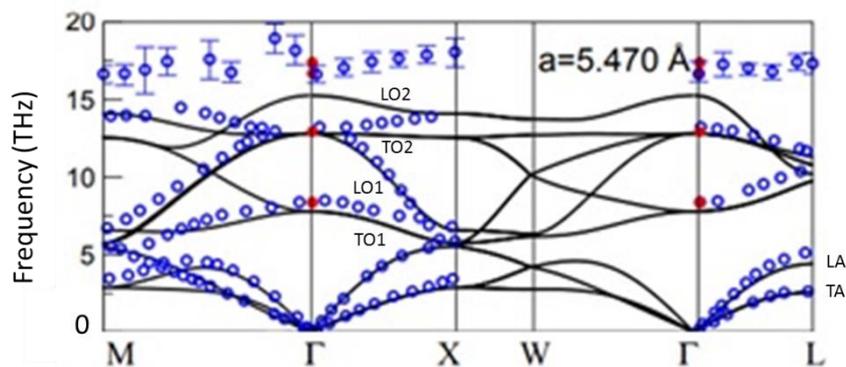


Figure 23 : courbes de dispersion des phonons de  $\text{UO}_2$  [62].

Nous ne décrivons que les modes au centre de la zone de Brillouin (point  $\Gamma$ ), car ce sont les seuls susceptibles d'être actifs en Raman. Les branches aux basses fréquences sont des modes acoustiques, transversaux (TA) et longitudinaux (LA), qui correspondent à une vibration collective dans une même direction de l'ensemble des atomes. Au point  $\Gamma$ , leur fréquence étant nulle, ces modes de vibration correspondent donc à une translation globale de la maille cristalline et ils ne sont donc pas actifs.

La théorie des groupes permet de connaître les modes de vibration existants de la symétrie  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Chaque mode a une énergie de vibration propre retrouvée sur les courbes de dispersion de phonons au point  $\Gamma$ . Il n'y en a que trois en centre de zone, triplement dégénérés, désignés par leur symétrie :  $T_{1u}$  acoustique,  $T_{1u}$  optique et  $T_{2g}$  optique. Le groupe d'espace de  $\text{UO}_2$  (225) étant centrosymétrique, les modes infra-rouge et Raman sont donc exclusifs les uns des autres. Par ailleurs, la théorie des groupes indique qu'un seul mode de premier ordre est actif en Raman pour la structure c.f.c. Il s'agit du mode  $T_{2g}$  dont la vibration associée correspond à l'élongation tridimensionnelle de la cage oxygène uniquement. Le réseau cationique reste immobile.

Le mode  $T_{1u}$  optique triplement dégénéré, est dissocié en un mode optique longitudinal (LO) et un mode optique transverse (TO) deux fois dégénéré, du fait du champ électrique macroscopique dans  $UO_2$ . Ce mode, nommé  $T_{1u}(TO)$ , est actif uniquement en infra-rouge. Dans ce mode, les atomes d'oxygène et d'uranium contribuent à la vibration [62].

### 2.2.2. Informations structurales

Les caractéristiques (intensité, largeur, position) des bandes observées sur un spectre Raman sont révélatrices de l'état structural du matériau analysé.

- L'intensité des bandes dépend de la densité d'atomes diffusants (qui varie suivant l'orientation des grains dans un solide), du pouvoir diffusant de la vibration (qui est lié à la longueur d'onde, aux arrangements atomiques et au degré d'ionicté) et de la quantité de photons reçue, donc de la puissance du laser et du temps d'exposition.
- La largeur des bandes est en partie liée au « désordre » local qui entoure les atomes impliqués dans la vibration ; plus le désordre sera important, plus la largeur sera grande.

Les liaisons peuvent également être vues comme des ressorts. La constante de force de vibration  $k$  ( $kg.s^{-2}$ ) d'un ressort correspondrait alors à la force d'une liaison. Comme pour un ressort, si la longueur de la liaison augmente, sa force va diminuer. La fréquence de vibration  $\nu$  est définie par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. (15)}$$

Avec  $\mu$  la masse réduite (kg) définie par :

$$\mu = \frac{M_A \times M_B}{M_A + M_B} \quad \text{Eq. (16)}$$

avec  $M_A$  et  $M_B$  les masses en kg des atomes impliqués dans la liaison.

Ainsi, si l'une des masses diminue, comme lors d'un changement d'atome lors d'un dopage,  $\mu$  (kg) diminue également et  $\nu$  augmente [63].

Les spectres Raman sont tracés en fonction du nombre d'ondes, qui dépend de la fréquence de vibration par la relation  $\bar{\nu} = \nu/c$ . Les positions des bandes Raman sont donc proportionnelles à la fréquence de vibration. Pour un solide cristallin, lorsque son paramètre de maille augmente, les longueurs des liaisons augmentent également et, sur un spectre Raman, les bandes correspondant à leur vibration se déplaceront vers les basses fréquences.

De plus, la nature des atomes influe sur la nature de la liaison, ionique et/ou covalente, et la force de la liaison en sera modifiée. Le pourcentage de covalence ou d'ionicté d'une liaison étant difficile à déterminer, il n'existe pas encore de relation générale décrivant la position d'une bande, en fonction du paramètre de maille, pouvant s'accorder à tous les matériaux de symétrie  $Fm\bar{3}m$ . De plus, à liaison chimique identique, la topologie tridimensionnelle des liaisons influera également sur la fréquence. Dans une molécule, le facteur dominant est la liaison chimique, mais dans un cristal, liaison chimique et arrangement cristallographique jouent tous deux un rôle notable. Enfin, les cations étant immobiles dans le mode  $T_{2g}$ , leur masse n'influe pas directement sur la fréquence.

Ainsi, dans le cas des oxydes  $UO_2$ ,  $PuO_2$  et  $(U,Pu)O_2$ , la position des bandes, leur intensité et leur largeur regroupent un grand nombre d'informations intrinsèques à la structure du matériau et au réseau

anionique. Dans la suite de ce chapitre, les variations des spectres Raman et des caractéristiques des bandes seront étudiées pour  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et des matériaux simulants du combustible. En particulier, les effets de la non-stœchiométrie en oxygène et de la présence de défauts cristallins seront détaillés.

### 2.2.3. Spectres Raman de $\text{UO}_2$ et $\text{PuO}_2$

#### - $\text{UO}_{2,00}$

Selon la théorie des groupes, sur les spectres de  $\text{UO}_{2,00}$ , une seule bande Raman, celle correspondant au mode  $T_{2g}$ , devrait être visible. Celle-ci est effectivement observée à  $(445 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$  comme illustré par la Figure 24a. Cependant, une deuxième bande est présente à  $(1150 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ . Elle est associée au mode  $2 T_{1u} \text{ LO}$  [64]. Ce mode est la première harmonique du mode  $T_{1u} \text{ LO}$ , décrit lors de l'analyse des courbes de dispersion de phonons dans la partie 2.2.1. Les modes de second ordre, comme le  $2 T_{1u} \text{ LO}$  ne suivent pas les mêmes règles de sélection que le mode de premier ordre correspondant et sont généralement peu intenses [65]. Le fait que la bande associée soit intense sur le spectre de  $\text{UO}_{2,00}$  est dû à un effet de résonance induit par les propriétés électroniques du matériau. Cette amplification de l'intensité de la bande Raman sera d'autant plus importante que la longueur d'onde sera proche en énergie de la transition électronique, ce qui est le cas ici [64].

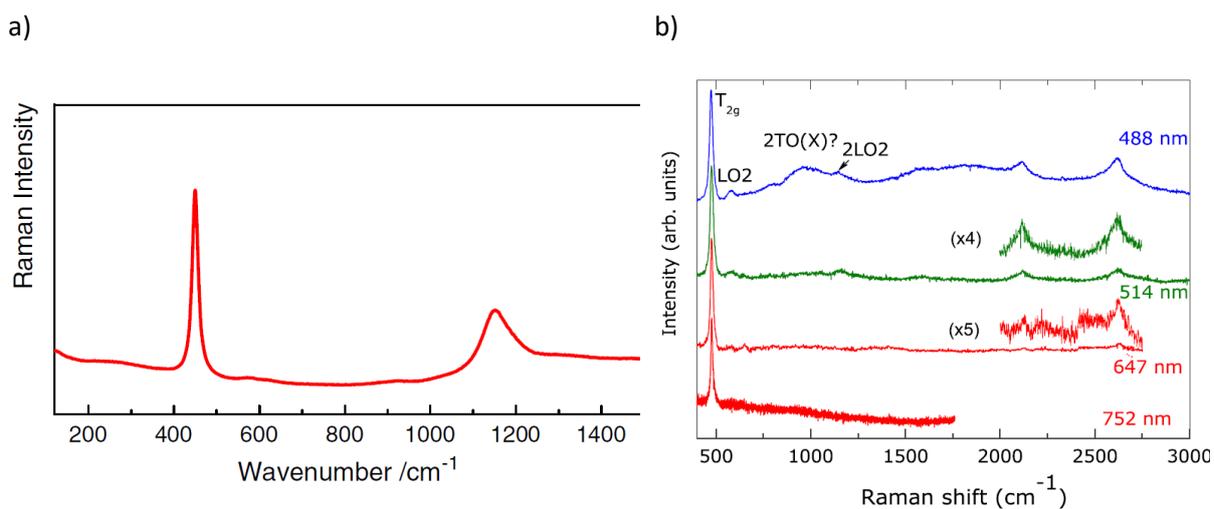


Figure 24 : a) spectre Raman de  $\text{UO}_{2,00}$  entre 100 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; longueur d'onde excitatrice : 633 nm, réseau : 1800 t/mm, puissance laser : 500  $\mu\text{W}$  [12]. b) spectres Raman de  $\text{PuO}_{2,00}$  à différentes longueurs d'ondes excitatrices [66].

#### - $\text{PuO}_{2,00}$

En 1990, Begun *et al.* [67] sont les premiers à publier un spectre Raman de  $\text{PuO}_2$ , centré sur la zone de la  $T_{2g}$  positionnée à  $(478 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ . Depuis, peu d'auteurs ont étudié  $\text{PuO}_2$  par spectroscopie Raman et la littérature reste pauvre en données.

Sarsfield *et al.* [68] publient en 2012 un spectre de  $\text{PuO}_2$  sur une large gamme de nombres d'ondes, de 200 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et révèlent la présence de deux bandes supplémentaires à  $(2116 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  et  $(2611 \pm 18) \text{ cm}^{-1}$ .

Les travaux de Naji *et al.* [66], qui portent également sur l'étude de  $\text{PuO}_2$ , représentés sur la Figure 24b, ont de nouveau mis en évidence ces deux bandes : 2110  $\text{cm}^{-1}$  et 2620  $\text{cm}^{-1}$ . Ils attribuent ces deux bandes à des transitions électroniques entre des niveaux créés par la levée de dégénérescence induite

par le champ cristallin de la structure fluorine. Ces deux bandes correspondent aux transitions  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$  et  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$ . Il s'agit ici de raies de Raman électroniques, et non vibrationnelles comme évoqué jusqu'ici. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde a permis à Naji *et al.* de démontrer qu'elles n'apparaissent que pour des énergies excitatrices supérieures à 1,9 eV (647 nm). La détection de la bande 2  $T_{1u}LO$ , située à  $(1156 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ , sur les spectres obtenus par les lasers 514 nm et 488 nm, indique qu'elle aussi est dépendante de la longueur d'onde excitatrice, et qu'elle devient résonnante dès que l'énergie incidente est supérieure à 2,4 eV (514 nm).

Une cinquième bande apparaît sur le spectre obtenu par le laser 488 nm à  $956 \text{ cm}^{-1}$ . Les auteurs ont émis plusieurs hypothèses quant à son attribution. Il pourrait s'agir de la transition électronique  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ , de l'harmonique de second ordre du mode  $T_{2g}$ , soit la bande 2  $T_{2g}$ , ou encore du mode 2 TO2 du point X de la zone de Brillouin qui serait activé par un désordre structural comme Livneh et Sterer l'ont observé dans  $UO_2$  [64].

Enfin, l'utilisation des longueurs d'onde 514 nm et 488 nm permet de révéler la présence d'une bande à  $1531 \text{ cm}^{-1}$ . Les auteurs l'ont attribué à la combinaison des modes  $2T_{2g}+T_{1u}LO$  ( $956 + 575 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pour résumer, les bandes présentes sur les spectres Raman de  $UO_2$  et  $PuO_2$  sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : bandes Raman des spectres Raman de  $UO_2$  et  $PuO_2$ .

	Position bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Seuil résonance (eV)
$UO_2$	$445 \pm 1$ [12,67,69,70]	$T_{2g}$	-
	$1150 \pm 3$	2 $T_{1u}LO$	2,0 [64]
$PuO_2$	$478 \pm 2$ [66–68,71]	$T_{2g}$	-
	956 [59]	2TO2(X) / $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ / $2T_{2g}$ ?	entre 2,41 et 2,54 [66]
	1156 [68]	2 $T_{1u}LO$	2,4
	1531 [66]	$2T_{2g}+T_{1u}LO$	entre 1,7 et 1,9 [59]
	2110 [66] – 2116 $\pm$ 10 [68]	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$	entre 1,7 et 1,9 [59]
	2620 [66] - 2611 $\pm$ 18 [68]	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$	entre 1,7 et 1,9 [59]

Comme prévu par la théorie des groupes, la même bande vibrationnelle associée à la symétrie  $Fm\bar{3}m$ ,  $T_{2g}$ , est retrouvée sur les spectres Raman des deux oxydes ainsi que la bande 2  $T_{1u}LO$ . Mais la position de la bande  $T_{2g}$  est différente entre les deux matériaux. Sur les spectres Raman des oxydes mixtes  $(U,Pu)O_2$ , pouvant être considérés comme un dopage de  $UO_2$  par  $PuO_2$ , la position de cette bande sera notamment étudiée en fonction de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$ .

#### 2.2.4. Spectres Raman de $(U,Pu)O_2$

Comme expliqué dans la partie 1.4, la symétrie  $Fm\bar{3}m$  de l'oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$  est conservée sur toute la gamme de fraction molaire de Pu. Les mêmes modes Raman que ceux observés pour  $UO_2$  et  $PuO_2$  seront donc actifs. Sur la Figure 25, des spectres Raman collectés par Elorrieta *et al.* [7] sur des échantillons de  $(U,Pu)O_{2,00}$  à des teneurs en  $Pu/(U+Pu)$  comprises entre 0 et 46 mol.% sont montrés. Ces échantillons, appelés MOX suivi de leur teneur en  $Pu/(U+Pu)$  en pourcentage, ont été recuits peu avant leur analyse pour éliminer les défauts dus à l'auto-irradiation et fixer le rapport O/M à 2,00. Ainsi, comme la seule variante entre les spectres Raman est la teneur en  $Pu/(U+Pu)$ , son influence peut être étudiée.

Suivant les teneurs en Pu/(U+Pu), un maximum de quatre bandes est observé sur les spectres :

- la bande  $T_{2g}$  située entre 445 et 462  $\text{cm}^{-1}$  suivant la teneur en Pu/(U+Pu),
- la bande  $2 T_{1u}$  LO vers 1150  $\text{cm}^{-1}$  présente sur les spectres Raman de plus faibles teneurs en Pu/(U+Pu) : le MOX 3.7 (pour  $\text{U}_{0.963}\text{Pu}_{0.037}\text{O}_2$ ) et  $\text{UO}_2$ . Cette bande étant résonnante dans  $\text{UO}_2$  pour cette longueur d'onde, sa disparition pour des teneurs supérieures à 3,7 mol.% Pu/(U+Pu) peut être due à la perte des conditions de résonance. Ceci serait donc lié à la modification de structure électronique provoquée par le dopage en plutonium du matériau. Cependant, la perte d'intensité de cette bande pouvant être également liée à une perte locale de condition de symétrie, cette dernière hypothèse ne peut être exclue,
- une bande à  $(575 \pm 1) \text{cm}^{-1}$  qui apparaît pour  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu}) \geq 3,7 \text{ mol.}\%$ . Elle est associée au mode  $T_{1u}$  LO, normalement inactif en Raman. Sa présence peut être expliquée par une légère distorsion de la symétrie locale de la maille entraînant ainsi l'activation de ce mode. Une source probable de cette distorsion pourrait être la différence de rayons ioniques entre  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$ .
- Une large bande peu intense autour de 850-1000  $\text{cm}^{-1}$  présente sur tous les spectres des MOX et s'intensifiant avec la teneur en Pu/(U+Pu). Elle correspondrait probablement au mode  $2T_{2g}$  observé dans  $\text{PuO}_2$  par Naji *et al.* [66] puisque sa position est égale à deux fois celle du mode  $T_{2g}$ .

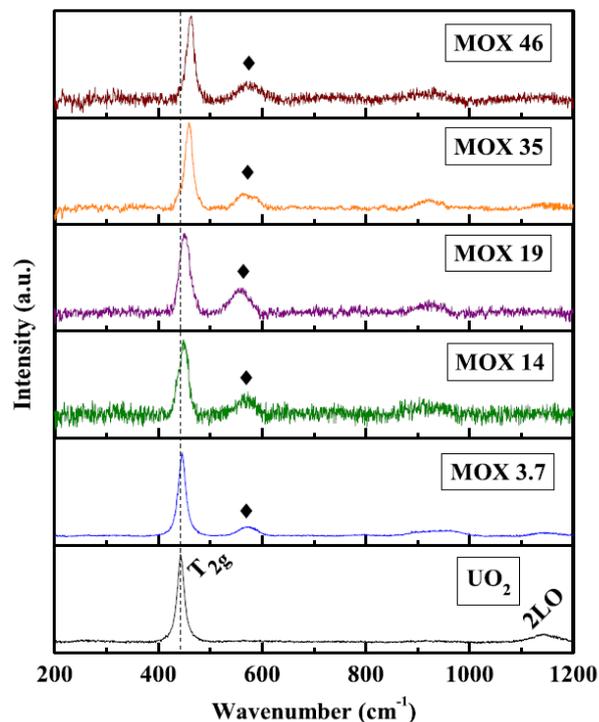


Figure 25 : spectres Raman de  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_{2,00}$  à différentes teneurs en Pu/(U+Pu). Longueur d'onde du laser : 647 nm, réseau : 1800 t/mm.

Böhler *et al.* [8] ont également étudié des échantillons de  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_{2,00}$  répartis toute la gamme de la teneur en Pu/(U+Pu), sans défauts induits par l'auto-irradiation et proches de la stœchiométrie en oxygène comme le montre la Figure 26. Les paramètres de maille  $y$  sont représentés en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) et sont proches de la loi de Vegard, excepté pour les points à 9, 40 et 50 mol.%.

Les valeurs de paramètres de maille pour ces teneurs indiquent que ces trois échantillons sont sous-stœchiométriques avec des rapports O/M proches de 1,98.

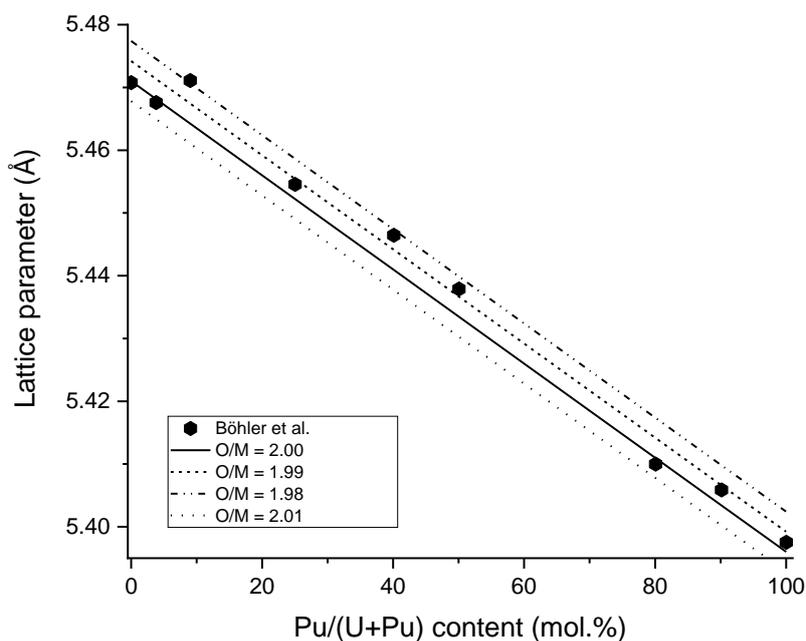


Figure 26 : paramètres de maille en fonction de la teneur molaire en Pu/(U+Pu) (mol.%) des échantillons étudiés par Böhler et al. [8]. Les lignes noires représentant les lois tirées de la relation de Duriez et al. (Eq. (11)) à différents O/M et extrapolées jusqu'à  $y = 1$ , sont ajoutées pour référence.

Les positions de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la concentration de Pu disponibles dans la littérature ont été rassemblées et représentées dans la Figure 27. Les points sous-stœchiométriques de Böhler et al. n'ont pas été pris en compte.

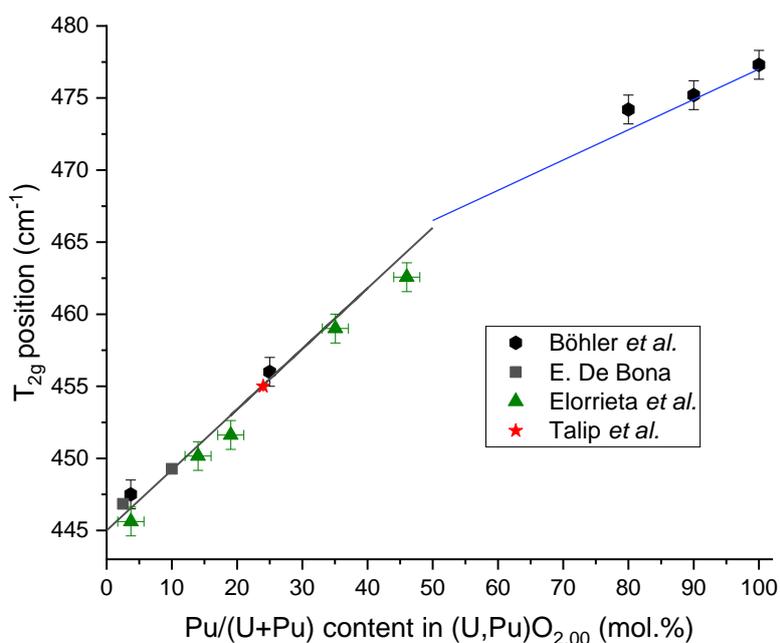


Figure 27 : position de la bande  $T_{2g}$  des spectres Raman de  $U_{1-y}Pu_yO_{2.00}$  en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) en mol.%. Points noirs : Böhler et al. [8], carrés gris : De Bona [72], triangles verts : Elorrieta et al. [7], étoiles rouges : Talip et al. [10]. Lorsque les incertitudes en x et y sont disponibles, elles sont affichées sur la figure.

En regroupant les données de Elorrieta *et al.* et Böhler *et al.*, l'ensemble de la gamme de teneur Pu/(U+Pu), de 0 à 100%, est étudié. La position de la bande  $T_{2g}$  des spectres Raman varie entre  $(445 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$  et  $(478 \pm 2) \text{ cm}^{-1}$ . Des corrélations linéaires ont été tracées Figure 27 pour tenter de représenter le déplacement de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu). Au vu des résultats de Böhler *et al.*, la tendance ne peut être représentée par une seule droite sur toute la gamme de la fraction molaire de Pu. Pour les fractions molaires allant de 0 à 0,5, la droite de corrélation prend en compte les résultats de Elorrieta *et al.* et de Böhler *et al.*, en excluant les points sous-stœchiométriques à  $y = 0,09$  ; 0,40 et 0,50 tout en fixant l'interception de la droite avec l'axe des ordonnées à  $445 \text{ cm}^{-1}$ , valeur de la position de la bande  $T_{2g}$  pour  $\text{UO}_2$  dans la littérature.

Pour les teneurs supérieures à 50 mol.% en Pu/(U+Pu), la corrélation ne prend en compte que les trois points obtenus par Böhler *et al.*

De ces résultats, il est possible d'estimer la teneur en Pu/(U+Pu) à partir d'une position de la bande  $T_{2g}$  pour des échantillons stœchiométriques et sans défauts liés à l'auto-irradiation. Cependant, cela reste une approximation, car les données disponibles dans l'article de Elorrieta *et al.* ne permettent pas de déterminer le rapport O/M des échantillons étudiés et donc de s'assurer de leur stœchiométrie.

### 2.2.5. Conclusion

Ces études ont permis de mettre en évidence les effets de l'introduction de Pu dans  $\text{UO}_2$  sur les spectres Raman. La bande  $T_{2g}$  se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la concentration en Pu et la diminution du paramètre de maille. De nouvelles bandes apparaissent indiquant une ou des déformations locales de la symétrie, et la bande  $2 T_{1u}$  LO disparaît. Les effets d'une variation du rapport O/M et de l'(auto-)irradiation vont maintenant être abordés dans la partie suivante.

### 2.3. Paramètres influant sur les spectres Raman

Dans la première partie de ce chapitre (§1), de nombreuses causes de défauts structuraux pouvant être créés dans la structure fluorine ont été mentionnées :

- l'augmentation de la sur-stœchiométrie en oxygène, qui entraîne l'insertion des atomes d'oxygène en positions interstitielles et de défauts complexes associés (structure  $\text{U}_4\text{O}_9$ ),
- à l'inverse, l'augmentation de la sous-stœchiométrie, qui engendre au minimum la formation de lacunes d'oxygène,
- l'(auto-)irradiation qui crée de nombreux défauts structuraux de nature différente au sein d'un matériau (défauts de Frenkel, boucles de dislocation, bulles...) [43,58].

Ces sources de modifications structurales entraînent des variations spectrales. En effet, la présence et l'allure des bandes Raman d'un spectre représentent les vibrations des liaisons du matériau. La fréquence et l'anharmonicité des vibrations sont dépendantes de l'environnement et des facteurs physiques et chimiques auxquels est soumis le matériau (température, composition et pression de l'atmosphère...). Si l'un de ces paramètres varie, les spectres Raman sont alors modifiés.

Cette partie a pour but de détailler les paramètres ayant une influence sur les spectres Raman. En premier, l'impact d'une variation du rapport O/M sur les spectres sera analysé. Ensuite, les effets de l'auto-irradiation seront également étudiés.

Lorsque les études existent, les influences de la stœchiométrie et de l'auto-irradiation sur les spectres Raman des échantillons de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  seront présentées. Cependant, les analyses par spectroscopie

Raman sur ces matériaux étant rares, il sera parfois nécessaire de s'intéresser aux résultats obtenus sur des systèmes simulants tels que  $\text{CeO}_2$  et  $(\text{U,Ce})\text{O}_2$ . La comparaison avec  $(\text{U,Am})\text{O}_2$  sera également digne d'intérêt.

### 2.3.1. Rapport O/M

Comme il a été vu dans les parties 1.2.2 et 1.3.2, une modification du rapport O/M entraîne une variation du paramètre de maille. Une sur-stœchiométrie en oxygène provoque sa diminution alors qu'une sous-stœchiométrie en oxygène induit son augmentation. Sur un spectre Raman, en raison de la modification des longueurs de liaisons associées, un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les hautes fréquences est attendu pour des oxydes sur-stœchiométriques, et vers les basses fréquences pour des oxydes sous-stœchiométriques. Dans les deux cas, un élargissement des bandes pourrait être également observé du fait de l'augmentation du désordre.

#### 2.3.1.1. O/M > 2,00

##### - Domaine $\text{UO}_{2+x}/\text{U}_4\text{O}_9$

Comme il a été vu dans la partie 1.2.2, à température ambiante et jusqu'à 900 K,  $\text{UO}_{2+x}$  est en coexistence avec  $\text{U}_4\text{O}_9$  sur une large gamme de  $x$  ( $0 < x < 0,23$ ).  $\text{U}_4\text{O}_9$  est formé par l'organisation de défauts cuboctaédriques et ces derniers doivent donc être en quantité suffisante pour former une nouvelle phase. La proportion des deux phases varie progressivement jusqu'au domaine monophasique de  $\text{U}_4\text{O}_{9\pm y}$  à  $x = 0,23$ .

Elorrieta *et al.* [11] étudient la variation des spectres Raman du binaire  $\text{UO}_{2+x}/\text{U}_4\text{O}_9$  avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie, noté  $x$  (Figure 28). Quatre bandes sont visibles dès  $x = 0,03$  : les bandes  $T_{2g}$  à  $(445 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , 2  $T_{1u} \text{ LO}$  à  $(1150 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{1u} \text{ LO}$  à  $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière, observée sous la forme d'un épaulement, est associée par analogie avec la phase  $\text{U}_4\text{O}_9$  à la vibration des cuboctaèdres d'oxygène [12]. L'activation du mode  $T_{1u} \text{ LO}$  s'explique, comme dans la partie 2.2.4, par une déformation locale de la symétrie engendrée dans ce cas par la présence d'atomes d'oxygène en position interstitielle.

Avec l'augmentation de  $x$  jusqu'à 0,09, la bande  $T_{1u} \text{ LO}$  s'intensifie. À partir de  $x = 0,11$ , la bande à  $630 \text{ cm}^{-1}$ , associée aux cuboctaèdres d'oxygène [12], est visible et son intensité augmente jusqu'à  $x = 0,24$ , en parallèle l'intensité de la bande  $T_{1u} \text{ LO}$  diminue. Enfin la bande 2  $T_{1u} \text{ LO}$  disparaît pour  $x > 0,20$ .

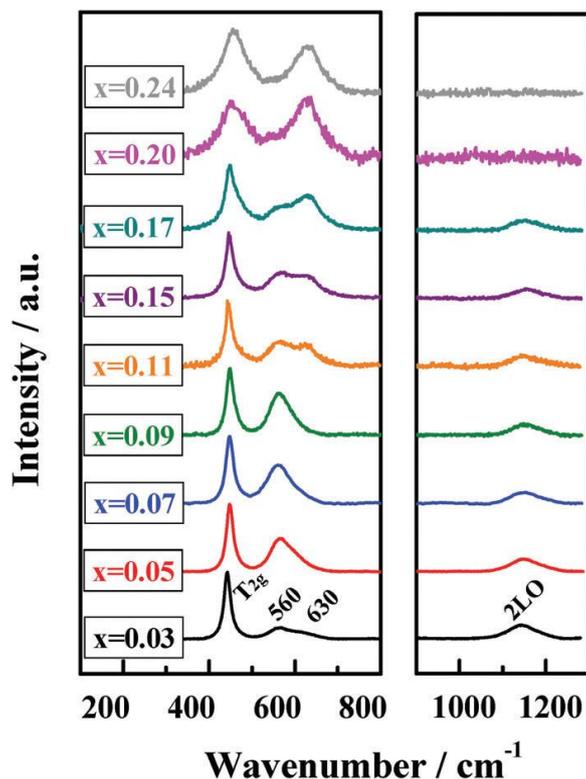


Figure 28 : variation des spectres Raman de  $UO_2$  en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène  $x$  [11]. Longueur d'onde utilisée  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

La variation de la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction de  $x$  est tracée Figure 29. Pour  $x = 0,03$ , un déplacement vers les basses fréquences est observé puisqu'à ce point la bande se situe à  $\sim 443 \text{ cm}^{-1}$  alors que pour  $UO_2$  elle est positionnée à  $445 \text{ cm}^{-1}$ . Pour des valeurs de  $x$  légèrement supérieures à  $0,03$  ( $x = 0,05$ ), la bande  $T_{2g}$  se déplace ensuite vers les hautes fréquences d'environ  $3 \text{ cm}^{-1}$ . De  $x = 0,05$  à  $0,11$ , malgré l'augmentation de la sur-stœchiométrie, sa position reste constante. Enfin au-delà de  $x = 0,15$ , la bande se déplace avec une amplitude beaucoup plus marquée. De plus, sur les spectres Figure 28, à partir de  $x = 0,15$ , un épaulement aux hautes fréquences apparaît et s'intensifie avec la sur-stœchiométrie.

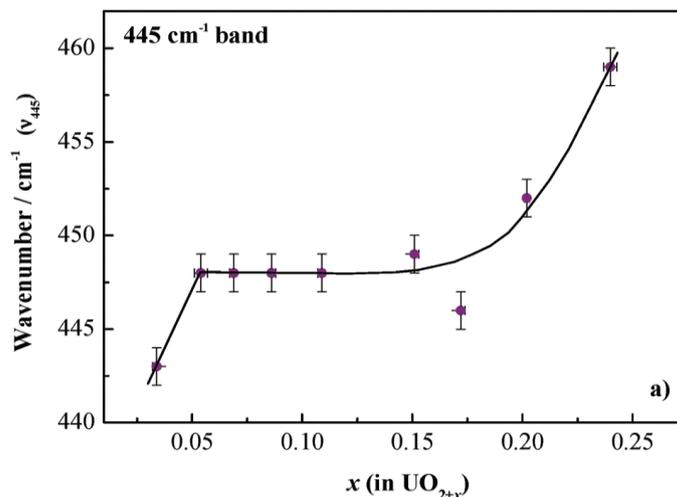


Figure 29 : position de la bande initialement à  $445 \text{ cm}^{-1}$  des spectres Raman de  $UO_{2+x}$  en fonction de  $x$ , la sur-stœchiométrie en oxygène [11].

La sur-stœchiométrie en oxygène, qui entraîne la présence d'atomes d'oxygène en position interstitielle et la contraction de la maille, provoque un déplacement non linéaire de la bande  $T_{2g}$  vers les hautes fréquences pour  $x \geq 0,05$ . De plus, la bande  $T_{1u}LO$  et la bande liée aux cuboctaèdres d'oxygène apparaissent et s'intensifient avec l'augmentation du rapport O/U.

En fonction du déplacement de la bande  $T_{2g}$  ainsi que de l'intensité des bandes de défauts, la sur-stœchiométrie en oxygène peut être estimée.

-  $U_4O_9$

$U_4O_9$  cristallise dans quatre phases différentes selon la température. A température ambiante c'est la phase  $\alpha$  qui est stable et la phase  $\beta$  apparaît à 323 K. La seule différence de structure entre les deux phases, de symétrie  $R3c$  et  $I\bar{4}3d$ , est une légère distorsion de la maille trigonale vers une structure cubique [12]. Les atomes d'oxygène restent organisés en cuboctaèdres quelle que soit la phase.

Lors d'une analyse Raman, l'échantillon peut être facilement échauffé par le laser d'analyse. La phase observée n'est donc pas toujours clairement identifiée. Cependant, aucune modification sur les spectres Raman des phases  $\alpha$ - et  $\beta$ - $U_4O_9$  n'est attendue puisque les atomes d'oxygène gardent la même configuration.

Selon la théorie des groupes, les symétries  $I\bar{4}3d$  et  $R3c$  amènent à des centaines de modes de vibration actifs en Raman, mais ne comprenant pas le mode  $T_{2g}$ . En effet, ces structures ne présentent pas de centre de symétrie, excluant donc les représentations  $g$  et  $u$  (respectivement, vibration symétrique et antisymétrique par rapport au centre de symétrie). Par conséquent, le mode  $T_{1u}$  n'existe pas non plus.  $I\bar{4}3d$  (cubique) présentera des représentations irréductibles d'ordre 3 ( $T_1$  et  $T_2$ ), au contraire de  $R3c$  qui ne peut présenter que des représentations d'ordre 2 au maximum ( $E$ ). La comparaison de Desgranges *et al.* [12] des spectres Raman de  $U_4O_9$  avec ceux de  $UO_2$  et l'attribution des bandes (2) à  $270\text{ cm}^{-1}$  et (4) à  $570\text{ cm}^{-1}$  (Figure 30) aux modes  $T_{1u} TO$  et  $LO$ , n'est donc pas rigoureuse d'un point de vue mathématique, mais pragmatique : il s'agit en fait des modes qui découlent des  $T_{1u} TO$  et  $LO$ . La corrélation entre modes  $Fm\bar{3}m$  et modes  $I\bar{4}3d$  et  $R3c$  est théoriquement possible à calculer, cependant vu la complexité des mailles  $U_4O_9$ , ceci n'est pas immédiat, et de plus ne nous apporterait pas d'information essentielle. On retient cependant l'attribution de la bande (5) à  $630\text{ cm}^{-1}$  à la vibration des clusters d'oxygène.

Il est également à noter la présence d'une bande intense à  $455\text{ cm}^{-1}$  (3) correspondant au mode  $T_2$  qui comme le mode  $T_{2g}$  de la symétrie  $Fm\bar{3}m$  est dû à la vibration des liaisons O-O de la cage oxygène entourant les cations.

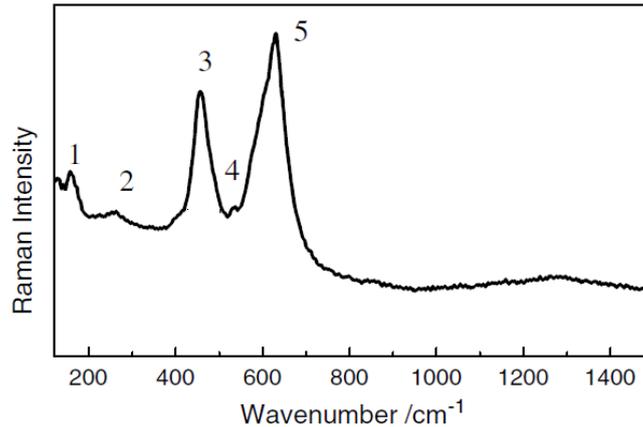


Figure 30 : spectre Raman de  $U_4O_9$  entre  $100$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  – longueur d’onde excitatrice :  $633\text{ nm}$ , réseau :  $1800\text{ t/mm}$  – puissance du laser à l’échantillon :  $500\text{ }\mu\text{W}$  [12].

-  $U_3O_8$

La symétrie de la maille de  $U_3O_8$  diffère radicalement de  $UO_2$  et  $U_4O_9$ . De nouvelles courbes de dispersion de phonons sont donc associées à cette symétrie et des nouvelles bandes apparaissent sur les spectres Raman (Figure 31), entre autres deux modes à  $335$  et  $410\text{ cm}^{-1}$  et le mode à  $480\text{ cm}^{-1}$  [73,74]. La symétrie de ces modes est parfois donnée comme  $A_{1g}$ ,  $A_{1g}$  et  $E_g$  [75] mais dans une description de la maille  $U_3O_8$  à base de superposition de motifs  $UO_2$  et  $UO_3$ , les représentations  $A_{1g}$  et  $E_g$  se référant à ces motifs et non à la maille  $U_3O_8$  (les représentations irréductibles du groupe  $2mm$  de  $U_3O_8$  sont  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  et  $B_2$ , toutes actives en Raman). Le point essentiel est que la présence d’ $U_3O_8$  en cas d’oxydation de  $UO_2$  est donc facilement repérable.

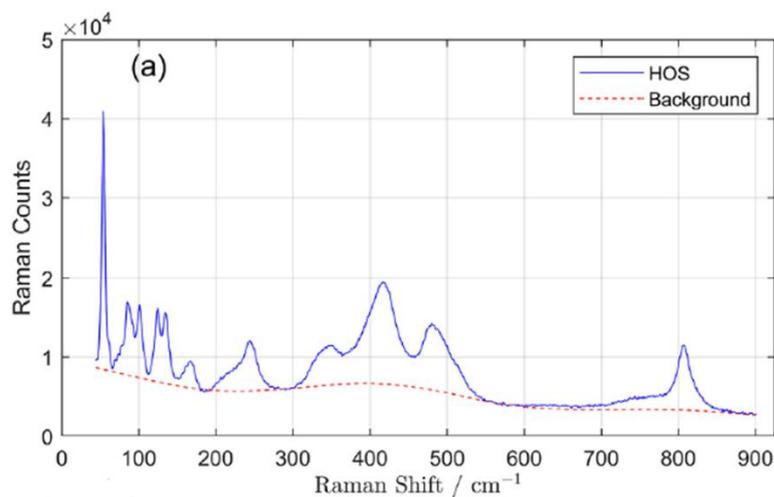


Figure 31 : spectres Raman de  $\alpha\text{-}U_3O_8$  [symétrie  $C2mm$ ] [74].

-  $(U,Pu)O_{2+x}$

L’oxydation des oxydes mixtes  $(U,Pu)O_{2+x}$  entraîne également une modification de leurs spectres Raman comme illustré par la Figure 32 montrant les résultats d’une oxydation sous air induite par le laser d’analyse. Plusieurs bandes observées également sur le spectre d’ $U_3O_8$  sont identifiables sur le spectre de l’échantillon MOX3.7. Il en est déduit que pour cet échantillon, un oxyde de type  $(U,Pu)_3O_8$  est formé.

Pour les plus fortes teneurs en Pu/(U+Pu), la bande  $T_{2g}$ , caractéristique d'une maille cubique, est toujours présente mais est cependant déplacée vers les hautes fréquences et élargie. La bande du mode  $T_{1u}$  LO à  $570\text{ cm}^{-1}$  a disparu et une nouvelle bande est observée à  $650\text{ cm}^{-1}$ . Ceci a été interprété comme étant des signatures d'une phase  $(U,Pu)_4O_9$ . Elorrieta *et al.* mettent donc en évidence par spectroscopie Raman que la présence de Pu, en quantité suffisante, limite l'oxydation sous air à un degré supérieur à celui de  $(U,Pu)_4O_9$ . Ce comportement avait déjà été démontré par Strach après une étude DRX-HT [6].

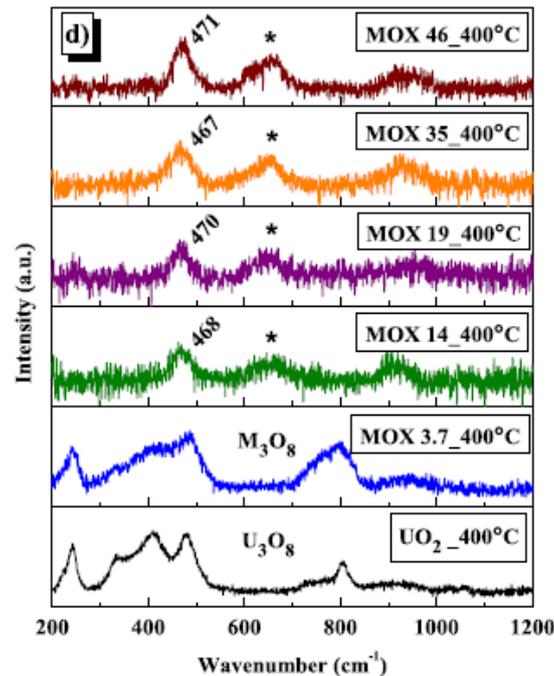


Figure 32 : spectres Raman des différents MOX oxydés sous air à  $400^\circ\text{C}$  [7].

### 2.3.1.2. Sous-stœchiométrie en oxygène

Jusqu'à ce jour, aucune étude portant sur l'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène sur les spectres Raman de  $(U,Pu)O_{2-x}$ , ou même  $PuO_{2-x}$ , n'a été publiée. Pour appréhender cet effet sur ces matériaux, il est donc nécessaire de s'intéresser à des simulants structuraux, ainsi qu'à des données récentes disponibles sur des systèmes  $(U,Am)O_{2-x}$ .

#### - $CeO_{2-x}$

L'oxyde de cérium,  $CeO_2$ , cristallise dans la symétrie  $Fm\bar{3}m$  et les degrés d'oxydation atteignables par Ce dans un solide sont +III et +IV comme le Pu dans  $PuO_2$ . Le binaire Ce-O (Figure 33) présente un large domaine de stabilité de la phase  $CeO_{2-x}$  ainsi qu'une lacune de miscibilité [76], notée F1+F2, comme le binaire Pu-O. Ces similarités font que  $CeO_2$  est donc souvent utilisé comme un simulant structural de  $PuO_2$ .

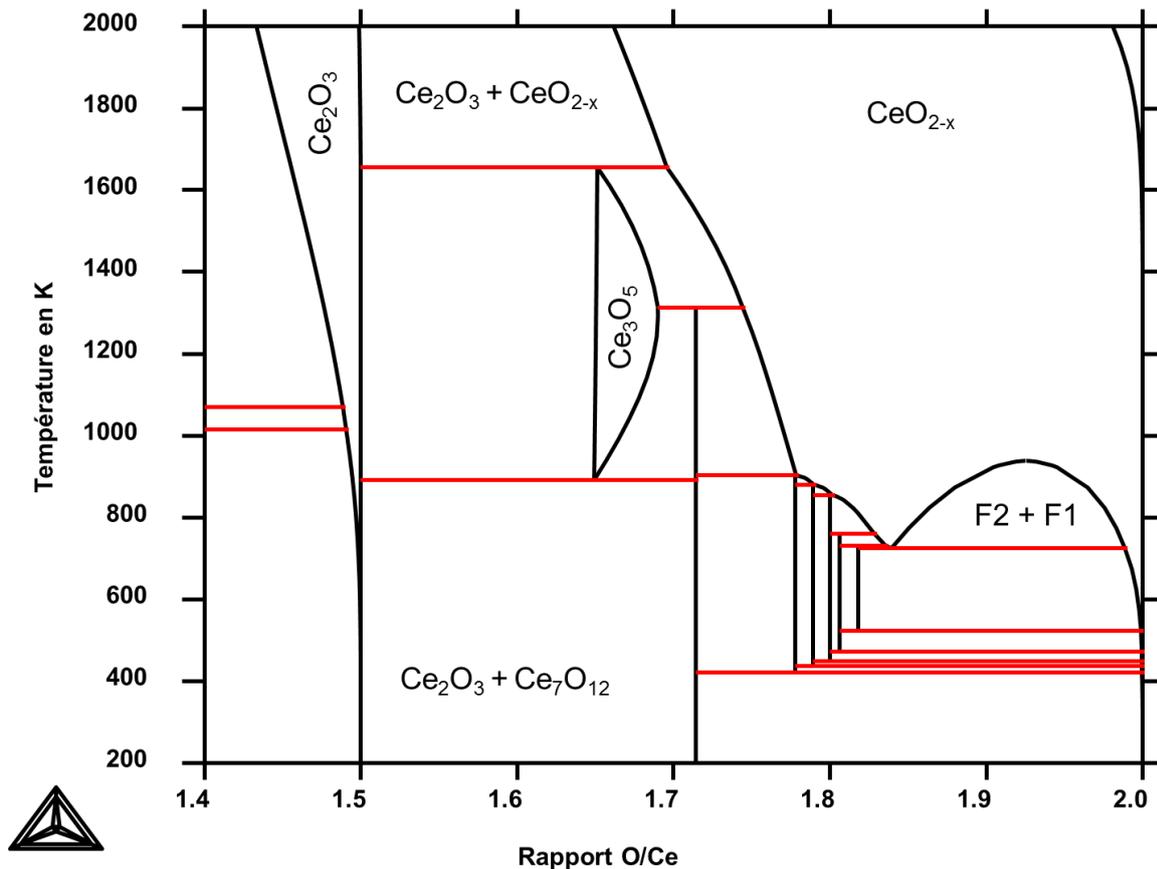


Figure 33 : diagramme des phases Ce-O de 200 K < T < 2000 K et 1,4 < O/Ce < 2,0 modélisé par le logiciel ThermoCalc.

Li *et al.* ont étudié l'effet de la sous-stœchiométrie en oxygène sur la position de la bande  $T_{2g}$  des spectres Raman de  $CeO_{2-x}$  [77]. Lorsque le rapport O/Ce diminue, un déplacement vers les basses fréquences est observé. Lee *et al.* [78] ont proposé la relation suivante entre le déplacement de la bande  $T_{2g}$  et la sous-stœchiométrie :

$$\Delta\omega = x \times \frac{\omega}{2,66} \quad \text{Eq. (17)}$$

où  $\omega$  ( $cm^{-1}$ ) est la position de la bande  $T_{2g}$ ,  $\Delta\omega$  ( $cm^{-1}$ ) l'écart de position de la bande  $T_{2g}$  entre la sous-stœchiométrie et la stœchiométrie (= 465  $cm^{-1}$ ) et  $x$  (>0) l'écart à la stœchiométrie dans  $CeO_{2-x}$ .

De plus, la formation d'ions  $Ce^{3+}$  et de lacunes d'oxygène provoquent respectivement l'apparition de bandes à 2110  $cm^{-1}$  (raie électronique) et à 558  $cm^{-1}$ , dont les intensités par rapport à celle de la bande  $T_{2g}$  augmentent avec la sous-stœchiométrie.



Elorrieta *et al.* ont étudié par Raman et DRX des oxydes  $(U,Ce)O_2$  à différentes teneurs en Ce/(U+Ce), de 0 à 40 mol.% [79]. Avec l'augmentation de la teneur en Ce/(U+Ce), le paramètre de maille diminue mais reste supérieur à celui attendu si la variation suit une loi de Vegard U-Ce. Cela indique que les échantillons sont sous-stœchiométriques en oxygène. En prenant comme hypothèse que l'uranium reste  $U^{4+}$ , ceci indiquerait qu'une fraction du cérium serait réduite à l'état trivalent  $Ce^{3+}$  et que des lacunes d'oxygène seraient formées. De plus, le rapport O/Ce diminuerait avec la concentration de Ce.

Sur les spectres Raman, la bande  $T_{2g}$ , caractéristique de la structure fluorine, est présente et se déplace de  $(445 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$  à environ  $(448 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Ce}/(\text{U}+\text{Ce})$ , comme observé pour les matériaux  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ .

Les bandes  $T_{1u}\text{LO}$  et  $2 T_{1u}\text{LO}$  sont également présentes à environ  $575 \text{ cm}^{-1}$  et  $1150 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, et deux autres bandes à  $(535 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , associée par de nombreux auteurs à la distorsion de symétrie locale induite par la présence de lacunes d'oxygène [69,80–82], et  $(1070 \pm 3) \text{ cm}^{-1}$  (soit  $2 \times 535 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaissent. L'intensité relative des bandes à  $535 \text{ cm}^{-1}$  et  $1070 \text{ cm}^{-1}$  augmente linéairement en fonction de la teneur en  $\text{Ce}/(\text{U}+\text{Ce})$ . La bande  $T_{1u}\text{LO}$  s'intensifie également mais la tendance n'a pas été reportée.

La sous-stœchiométrie en oxygène provoquerait donc l'apparition de nouvelles bandes, à  $535 \text{ cm}^{-1}$  et probablement son second ordre à  $1070 \text{ cm}^{-1}$ . La présence de lacunes d'oxygène et l'augmentation de leur concentration entrainerait l'augmentation de l'intensité de ces deux bandes ainsi que la bande  $T_{1u}\text{LO}$ . Cependant la confirmation et la quantification de la présence de  $\text{Ce}^{3+}$  et de la valence +4 de l'uranium reste à réaliser afin de valider ces hypothèses.

-  $(\text{U},\text{Am})\text{O}_2$

Epifano *et al.* [83] ont étudié par spectroscopie Raman, XAS et DRX, sept échantillons de  $(\text{U},\text{Am})\text{O}_2$  avec des teneurs en  $\text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$  égales à 0,075 ; 0,15 ; 0,28 ; 0,4 ; 0,48 ; 0,57 et 0,67. Des analyses XAS ont été réalisées sur cinq de ces échantillons (0,15 ; 0,28 ; 0,48 ; 0,57 et 0,67) afin de déterminer le degré d'oxydation des cations et en déduire le rapport O/M pour chaque teneur. Jusqu'à une teneur de 50 mol.%  $\text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$ , l'américium est exclusivement présent à l'état trivalent. Au-delà, l'américium supplémentaire à la fraction de 50% est présent sous la forme  $\text{Am}^{4+}$ . Jusqu'à 30 mol.% de  $\text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$ , la stœchiométrie en oxygène est observée grâce à une compensation de charge due à une oxydation de l'uranium en  $\text{U}^{5+}$  d'une fraction égale à la proportion de  $\text{Am}^{3+}$ . Au-delà, la teneur en  $\text{Am}^{3+}$  est supérieure à celle de  $\text{U}^{5+}$  et le rapport O/M devient inférieur à 2,00 (Figure 34). De plus, la présence de défauts en oxygène de type cuboctaédrique autour des atomes d'uranium a été mise en évidence pour les teneurs supérieures à 30 mol.% en  $\text{Am}/(\text{U}+\text{Am})$ . Ainsi, des lacunes et interstitiels d'oxygène sont donc présents à partir de 40% d'américium.

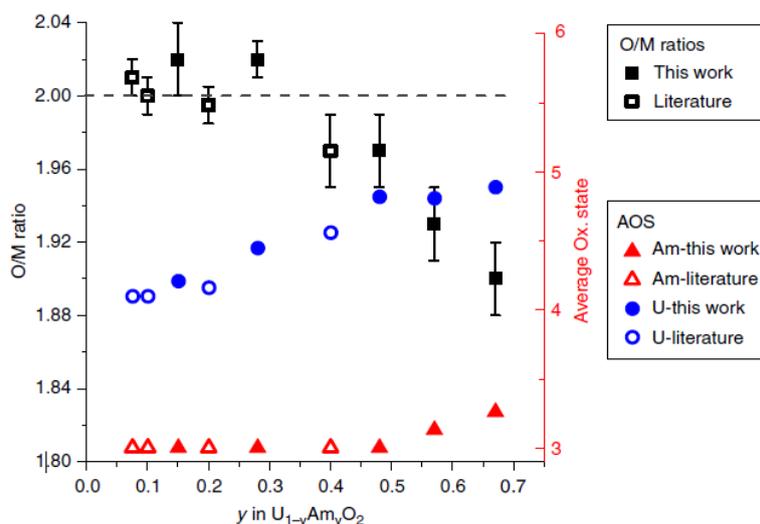


Figure 34 : degré d'oxydation moyen de l'uranium et de l'américium dans  $(\text{U},\text{Am})\text{O}_2$  et le rapport O/M en fonction de la fraction molaire d'américium [83].

Les spectres Raman des sept échantillons, représentés sur la Figure 35, varient fortement en fonction de la teneur en Am/(U+Am). Ils se composent de la bande  $T_{2g}$  positionnée entre 445 et 460  $\text{cm}^{-1}$ , et dont le déplacement est représenté Figure 36a, de trois bandes entre 500 et 650  $\text{cm}^{-1}$ , notées  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  et  $\nu_3$  situées à environ 530  $\text{cm}^{-1}$ , 580  $\text{cm}^{-1}$  et 630  $\text{cm}^{-1}$ . Ces trois bandes ne sont présentes simultanément que pour l'échantillon avec 30 mol.% Am/(U+Am). Leur intensité relative, pour tous les échantillons est représentée Figure 36b.

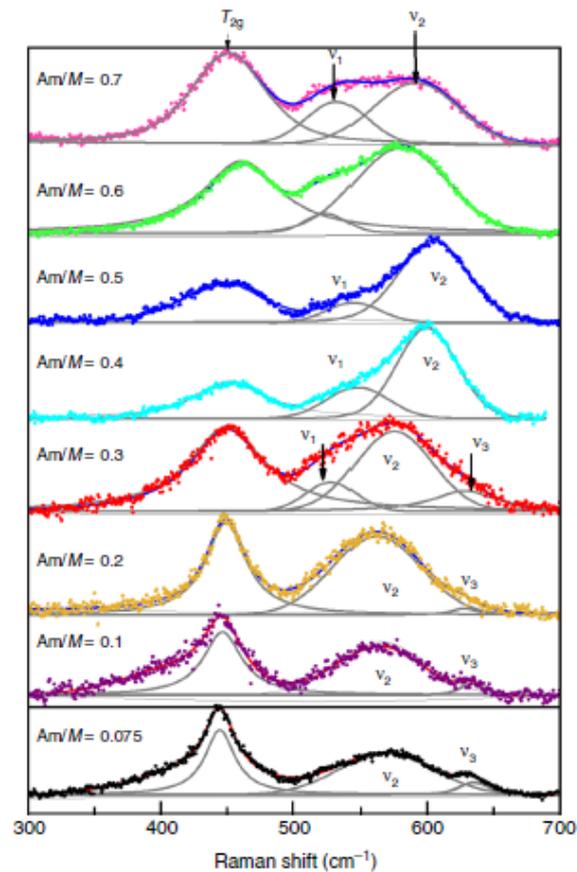


Figure 35 : spectres Raman d'échantillons  $(U,Am)O_2$  à différentes teneurs en Am/(U+Am) [83].

La bande  $\nu_1$  est présente pour tous les échantillons sous-stœchiométriques et l'échantillon contenant 30 mol.% d'Am/(U+Am). La bande  $\nu_3$  est visible sur les spectres pour les échantillons stœchiométriques et légèrement sur-stœchiométriques en oxygène.

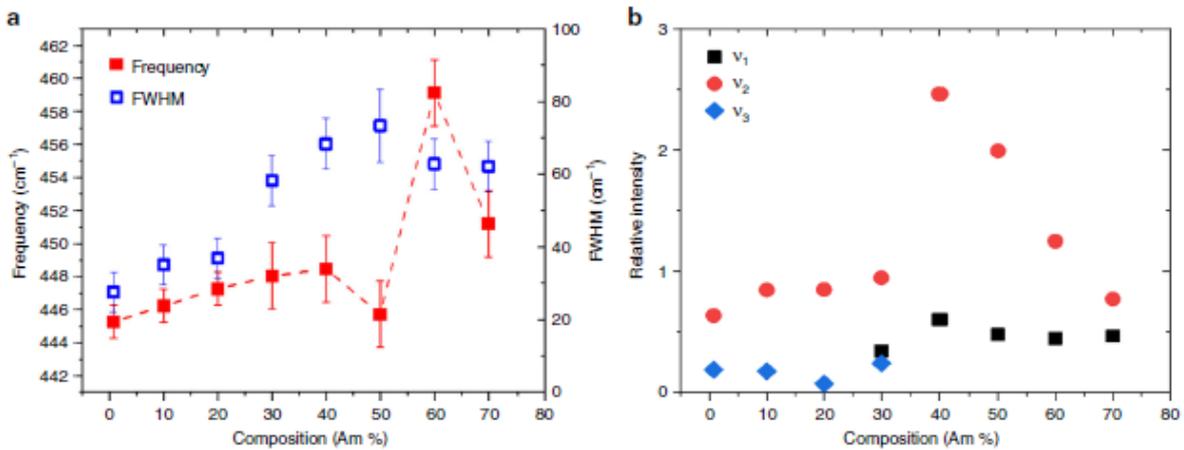


Figure 36 : variation de a) la position et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande T<sub>2g</sub> et b) l'intensité relative des bandes ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub> et ν<sub>3</sub> en fonction de la teneur en Am/(U+Am) [83].

Un déplacement linéaire de la bande T<sub>2g</sub> en fonction de la teneur en Am/(U+Am) est observé Figure 36a, jusqu'à 40%. Lorsque les échantillons sont sous-stœchiométriques, pour  $y > 0,4$ , la variation de position ne suit plus aucune tendance.

Au vu des résultats, il est difficile de conclure sur l'influence de la teneur en Am/(U+Am) ou du rapport O/M sur la position de la bande T<sub>2g</sub>. Cependant ces résultats sont les premiers à démontrer la présence simultanée d'actinides +III et d'actinides +V dans des échantillons stœchiométriques en oxygène et les spectres Raman correspondant pourront servir de référence pour de prochaines études couplant spectroscopie Raman et XAS.

En revanche, la sous-stœchiométrie semble entraîner l'apparition de la bande ν<sub>1</sub> et lorsque les échantillons sont stœchiométriques ou légèrement sur-stœchiométriques, la bande ν<sub>3</sub> est présente sur les spectres. De plus, les conséquences de l'auto-irradiation sont probablement visibles dans ces spectres.

### 2.3.2. Irradiation

#### 2.3.2.1. UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>

Dans la partie 1.4.3.1, il a été vu que la présence de défauts structuraux dans la maille induisait l'activation de nouveaux modes en Raman, notamment le mode T<sub>1u</sub> LO.

Sur la Figure 37, le spectre Raman d'un échantillon de UO<sub>2</sub> vierge est comparé avec deux spectres Raman d'un même échantillon de UO<sub>2</sub> irradié aux ions He<sup>2+</sup> collectés à deux longueurs d'onde différentes, 633 et 532 nm [84].

Le spectre obtenu pour l'échantillon vierge ne présente pas d'autres bandes que la T<sub>2g</sub> (Figure 37a). Après irradiation, des nouveaux modes sont visibles. Trois bandes à 527 cm<sup>-1</sup>, 572 cm<sup>-1</sup> et 630 cm<sup>-1</sup> sont désormais visibles sur les spectres (Figure 37b). Dans la littérature, ces trois bandes sont parfois appelées U1, U2 et U3. La bande U2 correspond au mode T<sub>1u</sub> LO et la bande U3 liée aux cuboctaèdres d'oxygènes présents dans les UO<sub>2</sub> sur-stœchiométriques (§2.3.1.1) et dans U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Les positions de ces trois bandes sont proches des bandes ν<sub>1</sub>, ν<sub>2</sub> et ν<sub>3</sub> observées sur les spectres Raman des échantillons de (U,Am)O<sub>2</sub> de l'étude de Epifano *et al.*

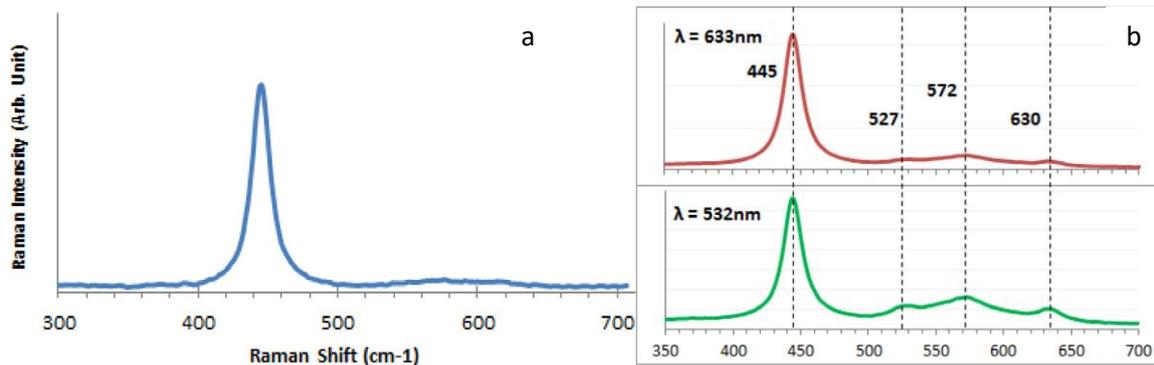


Figure 37 : spectres Raman de (a)  $UO_2$  vierge (633 nm) et (b)  $UO_2$  irradié aux ions  $He^{2+}$  (633 et 532 nm) [84].

Ces bandes de défauts sont visibles pour les deux longueurs d'onde mais leur intensité est plus importante avec le laser à 532 nm. L'énergie d'une transition électronique liée à ces défauts est donc plus proche de 2,33 eV (532 nm) que de 1,96 eV (633 nm).

Sur la Figure 38, Guimbretière *et al.* [85] présentent des spectres Raman sur deux zones d'une source de  $^{238}PuO_2$ , stockées pendant 35 ans conduisant à un dommage accumulé d'environ 110 déplacements par atome (dpa), contenant 20% mass de  $^{234}U$  de décroissance. Ils sont comparés à un spectre de poudre de  $^{239}PuO_2$  ayant accumulé 0,2 dpa de dommages et contenant seulement 0,04% mass de  $^{234}U$  de décroissance.

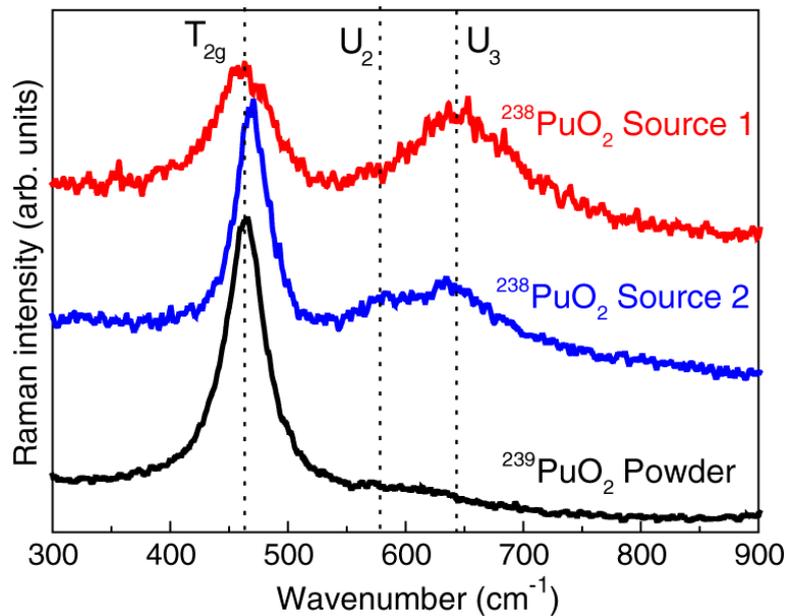


Figure 38 : spectres Raman de  $PuO_2$  pour différentes doses intégrées : 110 dpa pour les sources  $^{238}PuO_2$  et 0,2 dpa pour la poudre de  $^{239}PuO_2$  -  $\lambda = 532$  nm - [85].

Sur les spectres Raman des sources de  $^{238}PuO_2$ , deux bandes sont distinguables dans la zone 550-650  $cm^{-1}$ , une à 580  $cm^{-1}$  et l'autre à 640  $cm^{-1}$ . Sur le spectre de  $^{239}PuO_2$ , seul le mode  $T_{2g}$  est actif.

Les auteurs font l'analogie avec les bandes  $U_2$  (572  $cm^{-1}$ ) et  $U_3$  (630  $cm^{-1}$ ) observées sur les spectres de  $UO_2$  dues à la présence de défauts d'oxydation et d'irradiation dans la maille. La bande  $U_1$ , qui est présente à 527  $cm^{-1}$  sur des spectres de  $UO_2$  irradié aux ions, n'est pas visible sur ces spectres (Figure 37).

De la même manière, Villa Aleman *et al.* ont étudié un échantillon de poudre de  $^{240}\text{PuO}_2$  sur une période de 650 jours (la dose intégrée n'est pas communiquée). Ils se sont intéressés à l'effet de différentes longueurs d'onde excitatrices sur les bandes de défauts (Figure 39).

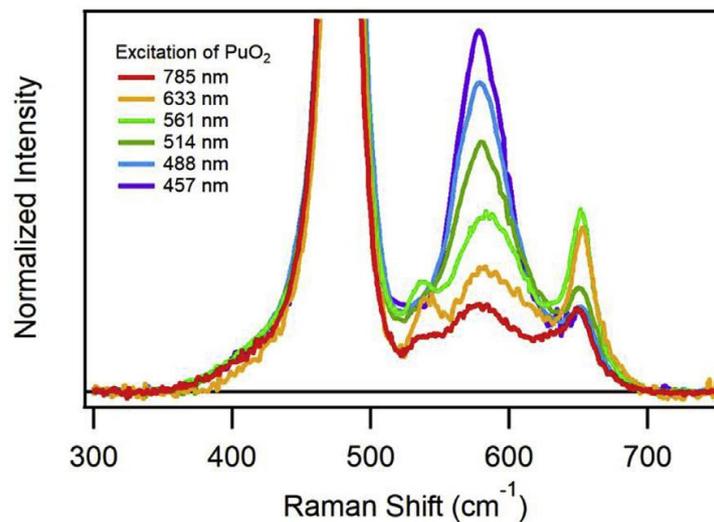
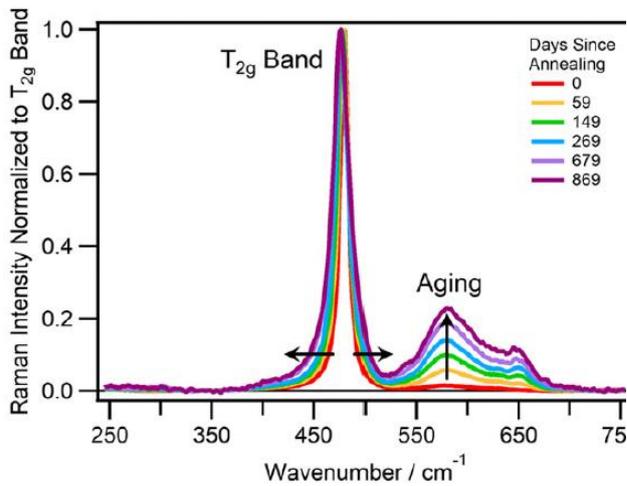


Figure 39 : spectres Raman de  $\text{PuO}_2$  auto-irradié, centrés sur les bandes de défauts, à différentes longueurs d'onde excitatrices [71].

Trois bandes activées par la présence de défauts sont observées à 540, 580 et 650  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de la bande à 580  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode  $T_{1u}$  LO augmente progressivement avec l'énergie de l'excitatrice. Les bandes à 540 et 650  $\text{cm}^{-1}$  suivent toutes deux la même évolution en fonction de la longueur d'onde : entre 785 et 561 nm, leur intensité croît puis diminue de 561 à 457 nm. Ce comportement suggère un couplage électronique-vibrationnel. Une fois encore, l'analogie avec U1 et U3 peut être faite. U1 est ici visible pour une longueur d'onde supérieure ou égale à 561 nm et absente en dessous de 514 nm inclus. Il est donc possible que Guimbretière *et al.* n'aient pas observé cette bande car la longueur d'onde utilisée (532 nm) ne permettait pas sa résonance.

L'apparition de ces nouvelles bandes n'est pas la seule conséquence de l'auto-irradiation. Villa-Aleman *et al.* ont conduit une deuxième étude sur le suivi dans le temps d'un échantillon de  $\text{PuO}_2$  par spectroscopie Raman (Figure 40). L'accumulation de défauts dans le matériau conduit à l'élargissement de la largeur à mi-hauteur de la bande  $T_{2g}$ . La variation de la largeur en fonction du temps d'auto-irradiation suit une loi similaire à celle observée par Kato *et al.* (Eq. (13)) pour l'augmentation du paramètre de maille en fonction des dommages induits par la décroissance alpha, comme représenté dans la Figure 40b-1.

a)



b)

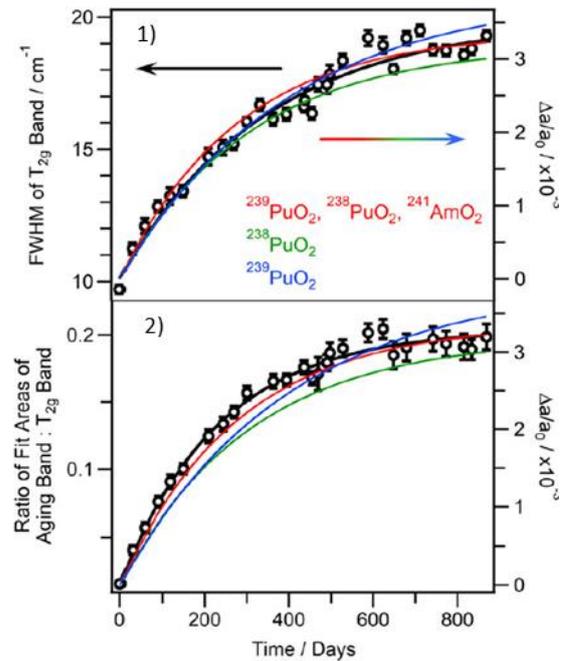


Figure 40 : a) spectres Raman de  $\text{PuO}_2$  dans le temps. b) évolution de : 1) la largeur à mi-hauteur de la bande  $T_{2g}$ ; 2) l'aire relative sous la bande "aging" [86].

De plus, les bandes U2 et U3 sont également observées sur les spectres. L'intensité de la bande U2, appelé « aging » sur la figure, et par conséquent l'aire sous le pic, augmente en suivant également une loi similaire à l'Eq. (13) (Figure 40b-2)

En connaissant l'isotopie initiale d'un échantillon  $\text{PuO}_2$ , la largeur de la bande  $T_{2g}$  et l'aire sous la bande U2 permettent donc de déterminer la durée d'auto-irradiation à partir de l'Eq. (13).

La bande U1, pouvant être associée aux défauts de Frenkel, n'est visible que pour le spectre obtenu après 859 jours d'auto-irradiation. Cependant, la longueur d'onde utilisée (514 nm) ne permettait pas la résonance de ce mode et donc sa visualisation s'il était activé plus tôt.

### 2.3.2.2. Oxydes mixtes (U,Pu) $\text{O}_2$

Talip *et al.* [9] se sont intéressés à un MOX fabriqué par le procédé MIMAS (« micronized masterblend »), hétérogène dans sa répartition du plutonium. Dans cet échantillon, trois zones sont observées (Figure 41) :

- une matrice type  $\text{UO}_2$  faiblement concentrée en Pu (de 0,2 à 4%mass Pu/(U+Pu)),
- des agglomérats de Pu contenant entre 16 et 28%mass de Pu/(U+Pu),
- des zones d'enrobage entourant ces agglomérats avec une teneur moyenne en Pu, entre 9 et 12%mass Pu/(U+Pu).

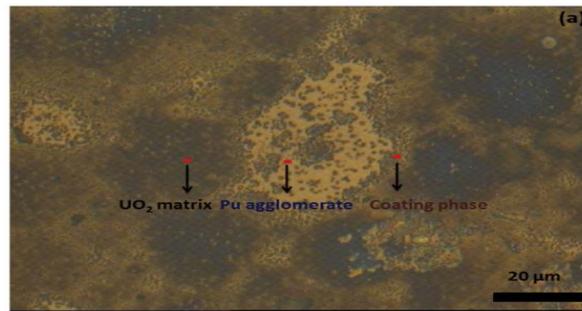


Figure 41 : image optique d'un MOX hétérogène élaboré selon le procédé MIMAS [9].

Cet échantillon a été stocké sous air pendant 13 ans et a donc subi les effets de l'auto-irradiation et de l'oxydation. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (Ar/H<sub>2</sub> 5% + 20000 ppm de H<sub>2</sub>O) pendant 16h à 1273 K a été appliqué pour supprimer les défauts dus à l'auto-irradiation et restaurer la stœchiométrie en oxygène (O/M = 2,00). Les trois zones ont été analysées par microscopie Raman avant et après recuit (Figure 42).

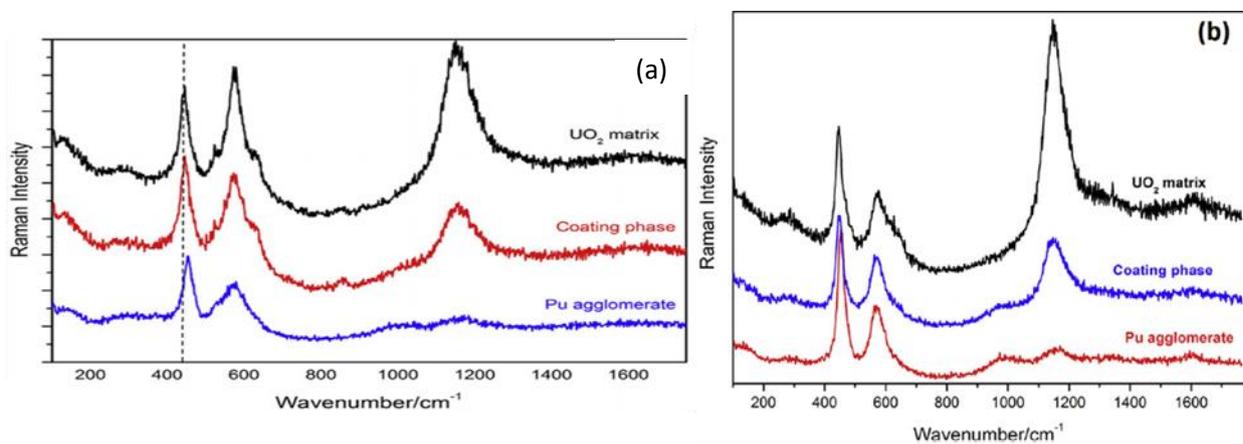


Figure 42 : a) spectres Raman avant traitement thermique des trois zones identifiées dans le MOX, matrice d'UO<sub>2</sub> (noir), phase d'enrobage (rouge) et agglomérats de Pu (bleu) ; b) spectres Raman après traitement thermique des trois zones identifiées dans le MOX, matrice d'UO<sub>2</sub> (noir), phase d'enrobage (bleu) et agglomérats de Pu (rouge) [9].

Les mêmes résultats que ceux obtenus par Elorrieta *et al.* sont tout d'abord observés en lien avec l'augmentation de la concentration de Pu entre les différentes zones : le déplacement de la bande T<sub>2g</sub> et la diminution de l'intensité de la bande 2 T<sub>1uLO</sub>.

Après traitement thermique, l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> a augmenté et sa position s'est déplacée de +2 cm<sup>-1</sup>. L'auto-irradiation provoque une expansion de maille qui se traduit par une diminution de la fréquence de vibration du mode T<sub>2g</sub>, il est donc cohérent qu'après un traitement thermique qui a pour but de recuire ces défauts, la bande T<sub>2g</sub> soit déplacée vers les hautes fréquences. Il est également à noter la diminution de la largeur de la bande T<sub>2g</sub> après recuit qui indique un plus faible « désordre » dans la maille, expliqué une nouvelle fois par la suppression des défauts d'auto-irradiation.

De plus, sur le spectre présenté sur la Figure 42b la forme de la bande de défauts autour de 600 cm<sup>-1</sup> diffère de celle observée sur le spectre présenté sur la Figure 42a. Avant recuit, la bande est composée de trois contributions : ~540 cm<sup>-1</sup>, 575 cm<sup>-1</sup> et ~630 cm<sup>-1</sup>. Après le recuit permettant d'annihiler les effets de l'auto-irradiation et d'oxydation, cette bande est plus fine et ne possède alors plus que la contribution de la bande à 575 cm<sup>-1</sup> et une faible contribution de la bande à 630 cm<sup>-1</sup>. Celle-ci apparaît

sous la forme d'un léger épaulement sur les spectres de la matrice  $\text{UO}_2$  et de la phase d'enrobage. L'épaulement à  $630 \text{ cm}^{-1}$  avant traitement thermique était donc dû à une oxydation et disparaît ou diminue d'intensité après le recuit sous atmosphère réductrice.

Cette étude permet de décorrélérer les bandes et leur évolution consécutive aux effets du stockage et du vieillissement d'une évolution intrinsèque à l'échantillon. L'auto-irradiation va donc provoquer un gonflement de la maille et induire un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences ainsi que son élargissement. Une oxydation en  $\text{M}_4\text{O}_9$  sera responsable de la présence d'une bande à  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux phénomènes éloignent la maille des  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  d'une maille cubique parfaite et amoindrissent les conditions de résonance et donc l'intensité de la  $2 T_{1u} \text{ LO}$  en est diminuée. En parallèle de nouveaux modes sont activés par l'abaissement local de la symétrie créée par les défauts et de nouvelles bandes apparaissent entre  $500$  et  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

Des conclusions similaires ont été déterminées par E. De Bona [72] et Talip *et al* [10] qui ont respectivement analysés des échantillons de  $\text{UO}_2$  dopés avec 2,5 et 10% d'émetteurs alpha, âgés de 553 jours, et un échantillon de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  auto-irradié pendant 30 ans.

E. De Bona a analysé ces deux échantillons par un laser rouge de longueur  $647,5 \text{ nm}$ . Les spectres Raman obtenus après 1 ; 61 et 583 jours de stockage sont représentés sur la Figure 43. Après 583 jours d'irradiation par le  $^{238}\text{Pu}$  constituant l'élément principal du dopant, il a observé le déplacement de  $4 \text{ cm}^{-1}$  de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences et l'apparition d'un épaulement à environ  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La bande  $T_{1u} \text{ LO}$  à environ  $575 \text{ cm}^{-1}$  s'intensifie également avec l'augmentation de la dose alpha reçue.

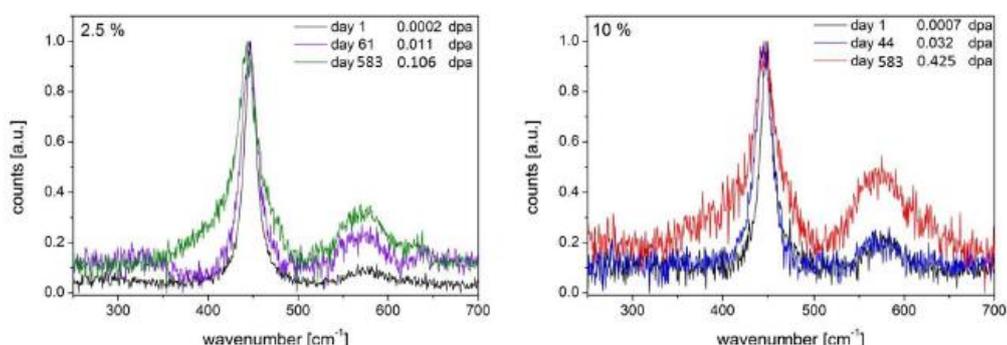


Figure 43 : évolution des spectres Raman des échantillons de a)  $\text{U}_{0,975}\text{Pu}_{0,025}\text{O}_2$  et b)  $\text{U}_{0,90}\text{Pu}_{0,10}\text{O}_2$  après 1 ; 61 et 583 jours d'auto-irradiation [72].

Talip *et al.* ont analysé un échantillon de  $\text{U}_{0,76}\text{Pu}_{0,24}\text{O}_2$ , stocké pendant 30 ans et ayant subi les effets de l'auto-irradiation. La position de la bande  $T_{2g}$  après un traitement thermique de l'échantillon visant à restaurer la maille des défauts dus à l'auto-irradiation et fixer un rapport O/M proche de 2,00, était à  $455 \text{ cm}^{-1}$ . Suivant le nombre de pics utilisé pour l'affinement des spectres de l'échantillon auto-irradié, trois bandes sur la Figure 44a ou quatre bandes sur la Figure 44b, un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences de 1 ou  $3 \text{ cm}^{-1}$  est observé. Talip *et al.* justifie l'utilisation de quatre bandes pour affiner le spectre par la présence d'une phase  $\text{M}_4\text{O}_9$  révélée par l'apparition de la bande à  $646 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, la structure de  $\text{M}_4\text{O}_9$  donne lieu à une bande à environ  $455 \text{ cm}^{-1}$  [7].

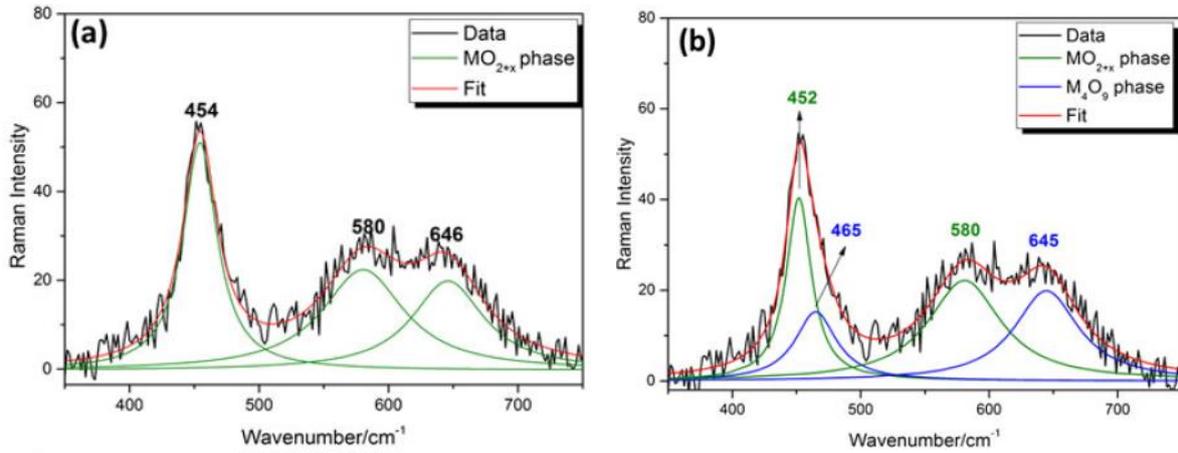


Figure 44 : déconvolutions d'un spectre Raman d'un échantillon de  $U_{0,76}Pu_{0,24}O_2$ , auto-irradié pendant 30 ans par a) trois bandes et b) quatre bandes [10].

Afin de comparer le déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences observé dans les trois études, il est nécessaire de prendre en compte le taux d'irradiation reçu par les échantillons. Dans chacune de ces études, les auteurs donnent une valeur de déplacement par atome (dpa) ayant eu lieu au sein de l'échantillon pendant la durée de l'auto-irradiation. E. De Bona a déterminé cette valeur par l'Eq. (18) :

$$dpa = \frac{\text{displacements}}{\text{atoms}} = \frac{1650 \cdot a \cdot t \cdot m_{Pu}}{3 \cdot N_a \cdot \frac{m_{UO_2}}{mm_{UO_2}}} = \frac{1650 \cdot a \cdot t \cdot mm_{UO_2}}{3 \cdot N_a} \cdot (Pu\%) \quad \text{Eq. (18)}$$

où  $a$  ( $Bq \cdot g^{-1}$ ) est l'activité spécifique des émetteurs alpha,  $t$  (s) le temps d'auto-irradiation alpha,  $mm_{UO_2}$  ( $g \cdot mol^{-1}$ ) la masse molaire de l'échantillon  $(U,Pu)O_2$ ,  $N_a$  le nombre d'Avogadro ( $=6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$ ),  $m_{Pu}$  (g) la masse d'émetteur alpha,  $m_{UO_2}$  (g) la masse de l'échantillon  $(U,Pu)O_2$  et %Pu le pourcentage massique d'émetteurs alpha dans  $(U,Pu)O_2$ .

Néanmoins, en utilisant cette équation pour déterminer les dpa des échantillons étudiés dans les deux études de Talip *et al.* [9,10], les valeurs calculées ne correspondent pas à celles énoncées dans les articles. Pour s'assurer une comparaison juste, le taux d'irradiation alpha  $\lambda't$  a donc été calculé et noté dans le Tableau 5 pour chaque échantillon sur la base de l'équation donnée par Kato *et al.* où :

$$\lambda' = C_{Pu} \sum \lambda_i C_i \quad \text{Eq. (19)}$$

Où  $\lambda'$  ( $s^{-1}$ ) correspond à la constante de décroissance alpha de l'échantillon de  $(U,Pu)O_2$ ,  $C_{Pu}$  fraction de Pu dans l'échantillon de  $(U,Pu)O_2$ ,  $\lambda_i$  ( $s^{-1}$ ) la constante de décroissance alpha de l'isotope  $i$  de Pu et  $C_i$ , la fraction de l'isotope  $i$  de Pu.  $L^{241}Am$  n'est pas pris en compte dans le calcul.

Tableau 5 : dose de radiations alpha  $\lambda't$  reçue par les échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> des études [9,10,72].

	De Bona – U <sub>0,975</sub> Pu <sub>0,025</sub> O <sub>2</sub>	De Bona – U <sub>0,90</sub> Pu <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub>	Talip et al – coating phase (11% Pu)	Talip et al. – U <sub>0,76</sub> Pu <sub>0,24</sub> O <sub>2</sub>
$\lambda't$	1,7 x 10 <sup>-4</sup>	6,8 x 10 <sup>-4</sup>	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	5,6 x 10 <sup>-4</sup>
Déplacement de la bande T <sub>2g</sub>	4 cm <sup>-1</sup>	4 cm <sup>-1</sup>	1 – 2 cm <sup>-1</sup>	1 ou 4 cm <sup>-1</sup>

Une corrélation entre le déplacement observé et la dose d'irradiation alpha reçue par l'échantillon ne peut être déterminée à partir de ces quatre points. Une plus large gamme de données est nécessaire pour arriver à une conclusion plus précise.

De plus, E. De Bona [72] observe un épaulement à gauche de la bande T<sub>2g</sub> qui n'apparaît pas sur les spectres obtenus dans les deux études de Talip et al. [9,10]. Il peut s'agir d'une bande activée par la présence de défauts mais seulement résonnante à des longueurs d'onde proches de 647,5 nm. Cette bande ne serait donc pas visible sur les spectres obtenus par un laser vert 532 nm comme celui utilisé dans les études de Talip et al. La présence de ce large épaulement peut entraîner l'évaluation d'un déplacement plus important dû aux incertitudes des affinements qui augmentent avec la réduction du rapport signal/bruit comme c'est le cas avec des échantillons auto-irradiés [72].

#### 2.4. Conclusion

Les oxydes UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> et (U,Pu)O<sub>2</sub> cristallisent dans la même structure Fm $\bar{3}$ m. Leur spectre Raman respectif présente donc les mêmes modes. Pour cette symétrie, un seul mode de premier ordre est actif : le mode T<sub>2g</sub>. Cependant, un mode de second ordre, le 2 T<sub>1u</sub>LO, est également visible sur les spectres, amplifié par l'effet de résonance. Selon la longueur d'onde excitatrice, des bandes correspondant aux transitions électroniques  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_5$  et  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3$  entre niveaux induits par le champ cristallin de la structure fluorine du PuO<sub>2</sub>, sont observées.

La position de la bande T<sub>2g</sub>, qui dépend en partie du paramètre de maille, se déplace en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu). Ainsi elle se situe entre (445 ± 1) cm<sup>-1</sup>, pour UO<sub>2</sub>, et (478 ± 2) cm<sup>-1</sup> pour PuO<sub>2</sub>. Dans les oxydes (U,Pu)O<sub>2,00</sub>, une troisième bande apparaît. Elle correspond au mode T<sub>1u</sub>LO qui s'active à cause de la déformation locale de la symétrie engendrée probablement par la différence de rayons ioniques entre Pu<sup>4+</sup> et U<sup>4+</sup>.

L'influence de la présence de défauts, induits par une non-stœchiométrie ou l'auto-irradiation, a ensuite été étudiée. Quelle que soit la source de défauts le mode T<sub>1u</sub>LO (ou U2) est toujours présent, et son intensité est amplifiée avec la concentration des défauts. Les lacunes, soit d'oxygène lors d'une sous-stœchiométrie, soit anioniques ou cationiques impliquées dans les défauts de Frenkel, donnent lieu à la bande communément appelée U1, située autour de 530 cm<sup>-1</sup>. Les clusters d'oxygène, créés par une sur-stœchiométrie en oxygène ou l'auto-irradiation, activent la bande U3 positionnée à environ 630 cm<sup>-1</sup>. Le triplet de bandes U1, U2, U3 est donc présent pour les échantillons (auto-)irradiés. Mais leur intensité dépend de la longueur d'onde excitatrice utilisée pour l'analyse, et les bandes, notamment U1, ne sont pas toujours visibles. Les caractéristiques de ces trois bandes sont rassemblées dans le Tableau 6.

De plus, la position de la bande T<sub>2g</sub> varie avec la variation du paramètre de maille induit par ces défauts. Ainsi, lors d'une sur-stœchiométrie en oxygène, qui engendre une contraction de la maille, un

déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les hautes fréquences est observé. A l'inverse, la sous-stœchiométrie en oxygène qui provoque l'augmentation du paramètre de maille, induit un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences. Enfin, l'expansion de la maille provoquée par la présence des défauts induits par la décroissance alpha a pour effet la variation de la position de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences. Enfin, le désordre structural initié par les défauts cités fait augmenter la largeur de la bande  $T_{2g}$ . Cela a spécifiquement été observé et quantifié lors de l'auto-irradiation. L'augmentation de la largeur de la bande  $T_{2g}$  ainsi que l'aire sous le pic du mode  $T_{1u}LO$  suivent la même loi qu'observée pour l'augmentation du paramètre induite par la décroissance alpha (Eq. (13)).

Tableau 6 : bandes Raman activées par la présence de défauts.

Bandes de défauts	Positions ( $cm^{-1}$ )	Activation	Résonance [71]
U1 / $\nu_1$	~530	lacunes d'oxygène (irradiation et sous-stœchiométrie en oxygène)	Maximum d'absorption entre 1,95 et 2,21 eV
U2 / $T_{1u}LO$ / $\nu_2$	~575	défauts cristallins déformant légèrement la symétrie	Maximum > 2,71 eV
U3 / $\nu_3$	~630	cuboctaèdres d'oxygène (irradiation et sur-stœchiométrie en oxygène)	Maximum d'absorption entre 1,95 et 2,21 eV

### 3. Cartographies Raman

#### 3.1. Principe de l'imagerie Raman

En couplant un spectromètre Raman avec un microscope confocal, la taille de sonde est réduite jusqu'au micromètre. L'analyse des hétérogénéités locales (échelle :  $\sim 1 \mu m^2$ ) à la surface d'un échantillon est alors possible. L'imagerie Raman consiste à sélectionner une zone 2D d'un échantillon, un diamètre du spot laser, modifiable par un changement d'objectif du microscope, et un pas de mesure. Cette surface est alors balayée en déplaçant une plateforme motorisée en x et y sur laquelle est positionné l'échantillon. La forme de la zone peut être une ligne, un polygone ou encore un ensemble de points dispersés. De plus, si l'échantillon est transparent, une analyse en 3D est alors possible si la plateforme se déplace également en z.

Un spectre Raman est alors enregistré à chaque point défini plus tôt par le pas de mesure. Le traitement de l'imagerie se présente ensuite sous forme de cartographies. En sélectionnant une des caractéristiques des spectres (largeur, position ou intensité d'une bande), une couleur sera associée à chaque valeur que ce paramètre aura sur l'ensemble des spectres, et ses variations sur la zone choisie seront mises en image. La Figure 45, qui représente des cartographies d'intensité de trois bandes d'un échantillon fictif, illustre parfaitement cette méthode.

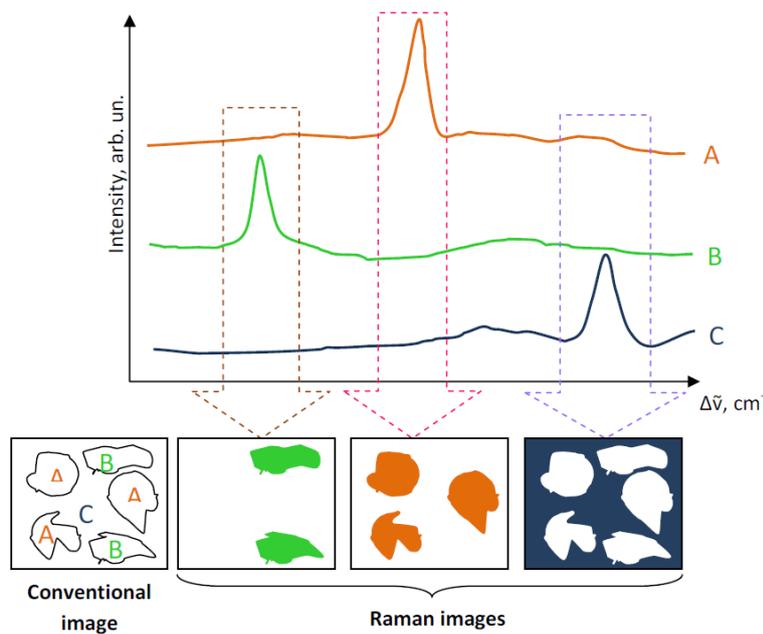


Figure 45 : principe de la cartographie Raman [61].

Les paramètres sélectionnés peuvent être simplement une donnée spectrale (largeur, position, intensité d'une bande), une recherche d'une corrélation entre deux bandes (ratio d'intensité de deux bandes...) ou totalement mathématiques avec l'analyse en composantes principales (PCA). Pour cette dernière, le but est de rechercher les composantes principales de tous les spectres composant la carte, et de quantifier la contribution de chacune sur les différents spectres. Cette analyse mathématique permet entre autres de mettre en évidence des contributions de bande et d'avoir une analyse totalement objective sur les spectres.

La Figure 46 [87] est un exemple concret des cartographies PCA d'une pastille frittée de  $\text{UO}_2$ . La première composante principale (CP1) correspond à l'intensité de la bande  $T_{2g}$ . La microstructure est alors clairement révélée. Les grains se différencient par leur valeur de l'intensité de la  $T_{2g}$  laquelle dépend de l'orientation des grains.

La CP2 indique la présence d'une bande peu intense à  $620 \text{ cm}^{-1}$  qui ne se trouve que sur certains grains, ceux en rouge et orange sur la cartographie. Cela pourrait s'apparenter à de l'oxydation.

La CP3 correspond à l'intensité d'une bande à  $550 \text{ cm}^{-1}$  qui semble se trouver principalement aux joints de grains, là où le « désordre » structural est maximal. L'attribution de cette bande n'est pas encore déterminée.

Enfin la CP4 illustre un déplacement de la bande  $T_{2g}$ , pour les couleurs plus rouges/orangées, vers les basses fréquences et vers les hautes fréquences pour les couleurs bleutées. La cartographie de la CP4 est relativement homogène, la position de la  $T_{2g}$  ne varie donc peu et il peut être conclu que le paramètre de maille reste constant dans tout l'échantillon.

Les formes spectrales obtenues par l'analyse PCA ne sont pas des spectres à proprement parler (en particulier, ils peuvent être positifs ou négatifs). Il est plus approprié de parler de composante ('loading' en anglais).

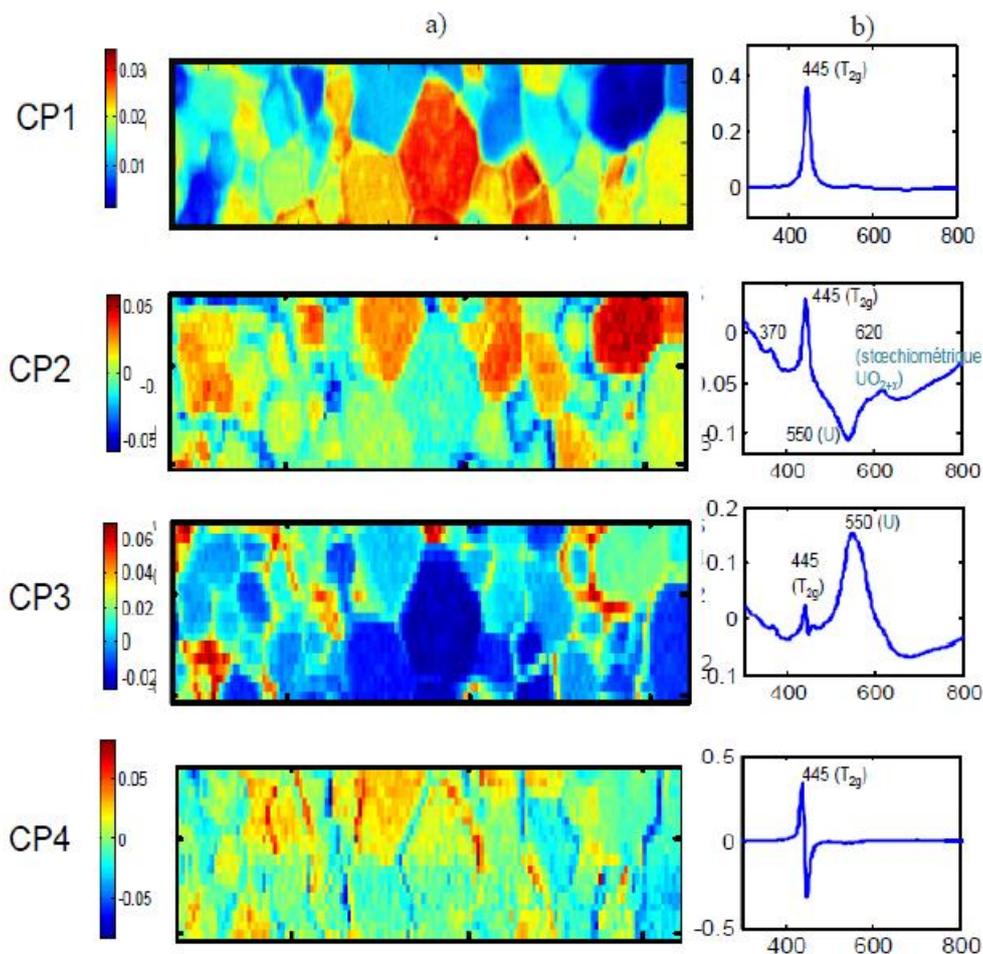


Figure 46 : a) cartographies des scores des quatre premières composantes principales d'un spectre de  $UO_2$  b) représentations des quatre composantes [87].

### 3.2. Application de l'imagerie Raman aux oxydes $(U,Pu)O_{2-x}$

Jusqu'à ce jour, aucune publication ne fait part de cette technique pour l'étude du combustible nucléaire  $(U,Pu)O_2$ . Pourtant, l'exemple du MOX MIMAS étudié par Talip *et al.* [9], et détaillé dans la partie 2.2.4, illustre les disparités de différentes natures (répartition chimique, structure, oxydation...) qu'il est possible de rencontrer localement (à l'échelle du micromètre) au sein d'un échantillon et donc l'intérêt de développer l'imagerie Raman pour caractériser ces matériaux.

Dans la partie 2, nous avons vu qu'une variation de concentration en Pu se traduit par un déplacement de la bande  $T_{2g}$ , que le désordre structural induit une augmentation de la largeur des bandes, que l'oxydation et autres défauts font apparaître de nouvelles bandes... Les cartographies Raman sur des oxydes mixtes  $(U,Pu)O_{2-x}$  permettront donc de visualiser ces variations de propriétés, de trouver une corrélation entre différents paramètres et d'essayer de comprendre, par exemple, le lien entre le rapport O/M local, les défauts structuraux et la répartition du plutonium. La technique reste donc à être développée.

### 3.3. Conclusion

La spectroscopie Raman est un outil très adapté pour l'étude des oxydes mixtes  $(U,Pu)O_2$ . Chaque bande donne des informations (de par sa présence, sa position, sa largeur, *etc...*) sur l'échantillon, sa structure et sa composition. Un changement de la position de la bande  $T_{2g}$  est un indicateur d'un

changement dans la teneur en Pu/(U+Pu), mais également d'un changement de paramètre de maille dû à une variation de la stœchiométrie par exemple. L'apparition d'une bande à  $630\text{ cm}^{-1}$  est un indicateur de l'oxydation de l'échantillon.

L'analyse de ces paramètres par cartographie Raman est un excellent moyen de mettre en image des hétérogénéités au sein de l'échantillon et de chercher une corrélation entre les différents paramètres, notamment la présence de défauts chimiques et cristallins induits par des variations de concentration locale en plutonium et du rapport O/M.

#### 4. Conclusion générale

Les oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> utilisés depuis longtemps dans l'industrie nucléaire comme combustible ont été largement étudiés cristallographiquement et thermodynamiquement dans la littérature. Le diagramme de phases U-Pu-O a été modélisé à température ambiante et à haute température en vue d'anticiper le comportement du combustible en réacteur.

Il existe dans ce diagramme ternaire un domaine de lacune de miscibilité pour les oxydes mixtes sous-stœchiométriques en oxygène ayant des fractions molaires de Pu supérieures à 0,17. Cette lacune, présente à température ambiante et jusqu'à 1073 K, rend le matériau biphasique comportant deux phases de même structure mais de stœchiométrie différente en oxygène.

Les oxydes UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> et (U,Pu)O<sub>2</sub>, cristallisent sous la même structure cubique à faces centrées de type fluorine CaF<sub>2</sub>, dont la symétrie Fm $\bar{3}$ m appartient au groupe d'espace n°225. Cet isomorphisme entre UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> a pour conséquence la formation d'une solution solide lorsque l'oxyde mixte est stœchiométrique en oxygène. Il conserve par conséquent la même structure c.f.c. et ses propriétés thermodynamiques et structurales découlent globalement de celles des deux dioxydes UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. En conditions oxydantes, des composés de type (U,Pu)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> et (U,Pu)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> sont formés, comme dans le cas de UO<sub>2</sub>. Et lorsqu'il est réduit, une lacune de miscibilité se forme, comme pour PuO<sub>2</sub>.

Des défauts structuraux sont induits par la non-stœchiométrie. Ainsi, en conditions oxydantes, des atomes d'oxygène supplémentaires s'insèrent en position interstitielle, les ions U<sup>4+</sup> s'oxydent en U<sup>5+</sup> pour compenser l'apport de charge négatives ce qui provoque une contraction de la maille. A l'inverse, en conditions réductrices, le départ d'atome d'oxygènes de la maille crée des lacunes et les ions Pu<sup>4+</sup> se réduisent en Pu<sup>3+</sup>. Une augmentation du paramètre de maille est alors observée.

Du fait de la présence de plutonium dans le matériau, élément radioactif, des défauts sont générés par la décroissance alpha. Des paires de Frenkel, boucles de dislocation ou bulles de He sont formées. Bien que la structure c.f.c. soit conservée, une expansion de la maille est observée suite à la présence de ces défauts. Néanmoins, un traitement thermique à 1500 K permet de reconstruire la maille et d'annihiler ces défauts.

La spectroscopie Raman s'appuie sur le principe d'interaction entre la matière et la lumière qui fait vibrer les liaisons de la matière. Dans un solide, la symétrie détermine si les modes de vibration sont actifs en Raman. Avec la symétrie Fm $\bar{3}$ m, symétrie des AnO<sub>2</sub>, un seul mode du premier ordre est actif en Raman : la bande T<sub>2g</sub>. Mais du fait de la présence de défauts dans la maille, d'autres modes le deviennent : la bande T<sub>1u</sub>LO (ou U2) et des bandes de défauts, parfois nommées U1 et U3.

En s'intéressant aux caractéristiques des bandes Raman (intensité, largeur et position), de nombreuses informations sur l'état structural du matériau peuvent être obtenues. La position d'une bande sur un spectre Raman est en partie fonction des longueurs des liaisons. Lorsque le paramètre de maille augmente, l'énergie à fournir pour faire vibrer la liaison est plus faible et donc la bande se déplace vers des fréquences plus basses. La largeur est liée au désordre local et l'intensité à l'orientation des grains.

Ainsi, l'influence de la teneur en Pu/(U+Pu), du rapport O/M et de la présence des défauts induits par l'auto-irradiation a été étudiée.

Avec l'ajout d'atomes de Pu dans la maille  $UO_2$ , le paramètre de maille diminue et la variation de la position de la bande  $T_{2g}$  est suivie par spectroscopie Raman. La teneur en Pu/(U+Pu) dans les oxydes mixtes  $(U,Pu)O_2$  peut donc être directement déterminée à partir des spectres Raman.

Lors de l'oxydation, la présence d'oxygène excédentaire dans la maille de  $(U,Pu)O_{2+x}$  a des effets sur la symétrie locale et a pour conséquence l'activation de nouveaux modes de vibration et donc l'apparition de bandes  $T_{1u}LO$  et  $U3$  sur les spectres Raman. De plus, la bande  $T_{2g}$  se déplace vers les hautes fréquences. A l'inverse, pour un oxyde sous-stœchiométrique comme  $CeO_{2-x}$  ou  $(U,Ce)O_{2-x}$ , la bande  $T_{2g}$  se déplace vers les basses fréquences, l'apparition des bandes  $U1$  et  $T_{1u}LO$  est observée. Des conséquences similaires sont attendues dans le cas de  $(U,Pu)O_{2-x}$ , mais aucune étude n'a été faite sur ces matériaux jusqu'à présent.

Enfin, les défauts induits par l'(auto)-irradiation ont les mêmes effets sur les spectres Raman quel que soit le matériau analysé. Le triplet de bande  $U1$ ,  $T_{1u}LO$  et  $U3$  est présent suivant la longueur d'onde excitatrice utilisée. La bande  $T_{2g}$  s'élargit et se déplace vers les basses fréquences dans le cas de  $(U,Pu)O_2$ .

Afin de visualiser l'ensemble de ces propriétés au sein d'un échantillon, des cartographies de paramètres choisis peuvent être utilisées. Elles mettent en évidence leurs variations à l'échelle locale au sein d'un échantillon. Concrètement, sur un échantillon de  $UO_2$ , une cartographie de l'intensité d'une bande à  $630\text{ cm}^{-1}$  permettrait de visualiser les zones où une éventuelle oxydation s'est produite. Pour un oxyde mixte  $(U,Pu)O_2$ , une cartographie de la position de la  $T_{2g}$  indique les zones où les teneurs en Pu/(U+Pu) diffèrent pour un rapport O/M constant.

L'accès à certaines spécifications requises pour les combustibles est alors direct, par exemple la présence d'amas de Pu.

La microscopie Raman est donc un outil très adapté pour la caractérisation des combustibles. Elle complète les techniques déjà existantes en informant sur le rapport O/M local, la répartition en Pu et surtout sur les défauts cristallins et chimiques.

Cette méthode étant nouvelle pour cette application, de nombreuses études restent à réaliser. Aucune donnée Raman n'a été publiée sur la lacune de miscibilité. Elle reste donc à être pleinement explorée, et les cartographies seront très enrichissantes pour un tel domaine biphasique. Les différences entre les spectres liées à la stœchiométrie en oxygène y seront observables ainsi que la présence de défauts induits par la variation du rapport O/M et la teneur en Pu/(U+Pu).





## Chapitre 2 – Matériels et méthodes

### 1. Spécificités liées à la manipulation d'échantillons à base Pu

Les travaux expérimentaux sur des échantillons comportant des éléments hautement radioactifs, tels que le plutonium, doivent être réalisés dans des enceintes confinées pour empêcher toute contamination éventuelle des opérateurs et tout risque de dissémination de matière dans l'environnement. Pour cela, les laboratoires dédiés à ces travaux sont équipés de boîtes à gants comme illustré par une photo (cf. Figure 47) du laboratoire L26 de l'installation ATALANTE dans lequel j'ai réalisé mes travaux expérimentaux au CEA Marcoule. Dans ce laboratoire, les équipements ont été adaptés pour la caractérisation des matériaux radiotoxiques. Ainsi certains appareils ont été entièrement nucléarisés, d'autres partiellement en déportant une partie du dispositif, comme c'est le cas du spectromètre Raman. Pour les appareils non nucléarisés, les échantillons sont soit décontaminés en amont des mesures (microsonde électronique), soit insérés dans une chambre spécifique se connectant à la boîte à gants (DRX). Au début de ma thèse, en octobre 2017, le laboratoire L26 était encore en cours d'installation avant sa mise en actif. Les premières expériences en « chaud » ont eu lieu en décembre 2018.



Figure 47 : photo du laboratoire L26, ATALANTE, CEA Marcoule.

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de réaliser des travaux expérimentaux dans divers laboratoires. Dans un premier temps, des tests de faisabilité en imagerie ont été effectués au CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) Orléans sur des oxydes mixtes d'uranium et de gadolinium notamment. Ensuite, mes premières caractérisations d'échantillons  $(U,Pu)O_{2-x}$  ont eu lieu au Centre de Recherches de la Commission Européenne à Karlsruhe – Joint Research Centre, Karlsruhe (JRC-KA) – sur des échantillons disponibles sur place dans le cadre d'une mobilité financée par le projet européen ENEN+. La suite des caractérisations s'est ensuite déroulée au CEA Marcoule sur d'autres échantillons puisque ceux étudiés à JRC-KA n'ont pas pu être transportés à temps entre les deux sites. Enfin, une collaboration entre le CEA Marcoule et l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (Laboratoire de Géologie), pour l'élaboration d'une cellule dédiée aux mesures Raman *in situ* en température, m'a permis de réaliser des expériences à l'ENS afin de qualifier la cellule en inactif avant sa future installation en boîte à gants au L26.

Ce chapitre détaille dans un premier temps les échantillons de  $(U,Pu)O_{2-x}$  étudiés au cours de ma thèse. Dans un deuxième temps, les divers équipements de caractérisation utilisés dans les quatre laboratoires cités seront présentés. Enfin, les méthodes d'analyses et de traitement de données mises en place et optimisées pour caractériser les propriétés chimiques et structurales des échantillons seront également expliquées.

## 2. Echantillons

La liste et les détails des échantillons  $(U,Pu)O_{2-x}$  étudiés au cours de cette thèse sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : caractéristiques des échantillons (U,Pu)O<sub>2-x</sub> étudiés dans les travaux de thèse. TT = traitement thermique.

\*COCA = Cobrobrayage Cadarache

Nom	Teneur en Pu/(U+Pu) à la date des analyses	Conditions 1) frittages et 2) TT	Rapport O/M de fabrication	Années entre dernier recuit et analyses	Isotopie	λ' t à la date des analyses	Ref
MOX19	19,0	COCA : Ar/5% H <sub>2</sub> + 90 ppm H <sub>2</sub> O, 1750°C / 4h	1,98	3	2015 238Pu : 0,002 239Pu : 0,766 240Pu : 0,212 241Pu : 0,127 242Pu : 0,007 241Am : 0,002	3,08 x 10 <sup>-5</sup>	[88]
MOX23.6-A	23,6	COCA : frittage sous Ar/H <sub>2</sub> 7% 45 min	1,978	3	2016 238Pu : 0,003 239Pu : 0,697 240Pu : 0,281 241Pu : 0,009 242Pu : 0,010 241Am : 0,002	5,09 x 10 <sup>-5</sup>	[89]
MOX23.6-B	23,6	COCA : 1) frittage sous Ar/H <sub>2</sub> 7% 45 min 2) 51h à 900°C H <sub>2</sub> + Ar/H <sub>2</sub> humidifié	2,00				
MOX34.7	34,7	1) Ar/5% H <sub>2</sub> +2300 ppm H <sub>2</sub> O, 1700°C / 24h 2) Ar/5%H <sub>2</sub> , 1500°C	1,922	4,5	2012 238Pu : 0,001 239Pu : 0,794 240Pu : 0,186 241Pu : 0,012 242Pu : 0,006 241Am : 0,002	8,11 x 10 <sup>-5</sup>	[90,91]
MOX39.4-A	39,4	1) Ar/1%H <sub>2</sub> 1650°C / 6h 2) Ar/5%H <sub>2</sub> , 1350°C / 12 h	1,971	2,8	2016 238Pu : 0,001 239Pu : 0,754 240Pu : 0,220 241Pu : 0,007 242Pu : 0,007 241Am : 0,014	6,07 x 10 <sup>-5</sup>	[92]
MOX39.4-B	39,4	Ar 1650°C / 6h	1,995				
MOX45.6	45,6	1) Ar/5% H <sub>2</sub> +2300 ppm H <sub>2</sub> O, 1700°C / 24h 2) Ar/5% H <sub>2</sub> , 1500°C	1,912	4,5	2012 238Pu : 0,001 239Pu : 0,794 240Pu : 0,186 241Pu : 0,012 242Pu : 0,006 241Am : 0,002	1,07 x 10 <sup>-4</sup>	[90,91]
Ph24	24	COCA : frittage sous Ar/H <sub>2</sub> 7% 45 min	1,978	20	2019 238Pu : 0,002 239Pu : 0,713 240Pu : 0,268 241Pu : 0,008 242Pu : 0,010	3,10 x 10 <sup>-4</sup>	
Ph29	29		1,973	20	2019 238Pu : 0,003 239Pu : 0,693 240Pu : 0,273 241Pu : 0,021 242Pu : 0,010	4,03 x 10 <sup>-4</sup>	

### 3. Spectromètres Raman

Le principe de la spectroscopie Raman ayant été expliqué dans le chapitre 1, cette partie est dédiée à la description de l'appareillage associé. Suivant les applications le type d'appareil peut varier et celui décrit dans cette partie correspond aux spectromètres utilisés dans ces travaux. Dans un deuxième temps, leurs spécificités respectives seront présentées plus en détails.

#### 3.1. Appareillage

Afin d'énumérer et de détailler les rôles des différents composants d'un spectromètre Raman, la description suivra le chemin du faisceau laser de sa production jusqu'à l'obtention d'un spectre. Un schéma détaillant les composants d'un spectromètre, illustré sur la Figure 48, servira de support à cette démarche.

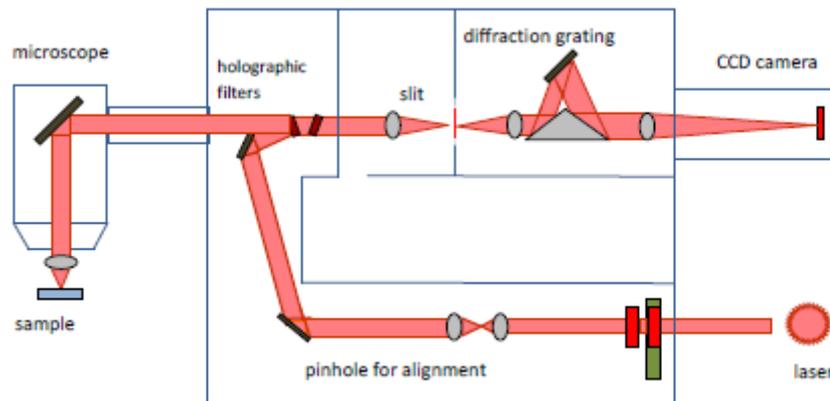


Figure 48 : schéma représentant le parcours du faisceau laser à travers le spectromètre Raman et les différents composants rencontrés [61].

La source monochromatique générant le faisceau de photons est un laser continu. Le faisceau produit est ensuite amené jusqu'au microscope par un système de miroirs et/ou de fibres optiques. Les objectifs du microscope focalisent le faisceau sur l'échantillon. Ce dernier diffuse une faible partie du faisceau en un signal Rayleigh (diffusion élastique), et une partie encore plus faible en signal Raman. Les faisceaux de ces deux signaux orientés vers les objectifs atteignent un filtre interférentiel (*notch*, *edge* ou *dichroïque*). Ce dernier supprime la raie Rayleigh qui, beaucoup plus intense, occulterait le signal Raman et saturerait le détecteur. Le faisceau diffusé entre ensuite dans le monochromateur *via* une fente (ou trou confocal) et est dirigé sur un réseau holographique. Celui-ci est gravé de 600, 1200, 1800 ou 2400 traits/mm et disperse les photons selon leur longueur d'onde. Plus le nombre de traits du réseau est important, meilleure sera la résolution spectrale. En sortie du monochromateur se trouve le détecteur, qui est le plus souvent multicanal (comme les caméras CCD), qui collecte simultanément les photons de différentes longueurs d'onde et forme le spectre Raman.

#### 3.2. Laboratoire de Géologie – Ecole Normale Supérieure de Lyon

Un des spectromètres Raman installé dans le laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon est un Horiba™ Jobin–Yvon LabRam HR800™. Il est équipé d'un laser Quantum Torus 400 (YAG doublé) à 532,14 nm (vert) dont la puissance maximale est 500 mW. L'ajout de filtres permet cependant de régler la puissance amenée sur l'échantillon. Le spectromètre est couplé à un microscope confocal BX53 équipé d'objectifs longue distance de grossissements x5, x20 et x50, de la marque Olympus. La majorité des mesures a été réalisée à une puissance de 0,5 mW, avec le réseau

600 t/mm, à travers l'objectif de magnitude 50 (Mitutoyo M Plan Apo SL, champ clair), dont la distance de travail est de 20,5 mm et l'ouverture numérique de 0,42.

La calibration est réalisée à l'aide d'un monocristal de Si dont la bande  $T_{2g}$  est située à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . Une lampe à néon, allumée lors des mesures, est également utilisée comme étalon interne des spectres, la raie la plus basse sur les spectres Raman étant située à 585,25 nm. Une perte de la calibration au cours des expériences peut ainsi être remarquée et corrigée lors du traitement des données.

### 3.3. Commission Européenne – Joint Research Centre, Karlsruhe (JRC-KA)

Les laboratoires du Centre de Recherches Européen à Karlsruhe disposent d'un spectromètre Raman Horiba Jobin-Yvon T64000, équipé d'un réseau de 1800 t/mm et de deux lasers, un laser à diode de longueur d'onde 532 nm (vert) et un laser  $\text{Kr}^+$  de longueur d'onde 647 nm (rouge). Ce T64000 est un triple spectromètre (trois étages successifs de dispersion), pour ce travail il a été utilisé en mode simple monochromateur (1 réseau + filtre edge).

Comme ce spectromètre n'a pas été nucléarisé, un porte-échantillon, représenté sur la Figure 49, a été spécialement conçu pour l'analyse d'échantillons radioactifs [93]. Les échantillons solides, sous forme de poudre ou de fragments de pastilles, sont collés sur un papier adhésif puis insérés dans une capsule en Plexiglas, elle-même insérée dans une manche en PVC soudée permettant ainsi d'assurer un double confinement [94]. Le laser traverse la fenêtre en quartz de la capsule (épaisse de 2 mm) avant d'atteindre la surface des échantillons. Ce système entraîne une perte de puissance laser d'un facteur 5 environ [94].

Le microscope est équipé de 4 objectifs, de grossissement x5, x10, x50 et x100, et d'une plateforme x,y,z motorisée permettant la mobilité du porte-échantillon positionné sous l'objectif. Bien qu'un ajustement en z soit possible, le dispositif d'autofocus proposé par le logiciel n'est pas optimal ce qui rend l'acquisition de cartographies Raman complexe et incertaine.

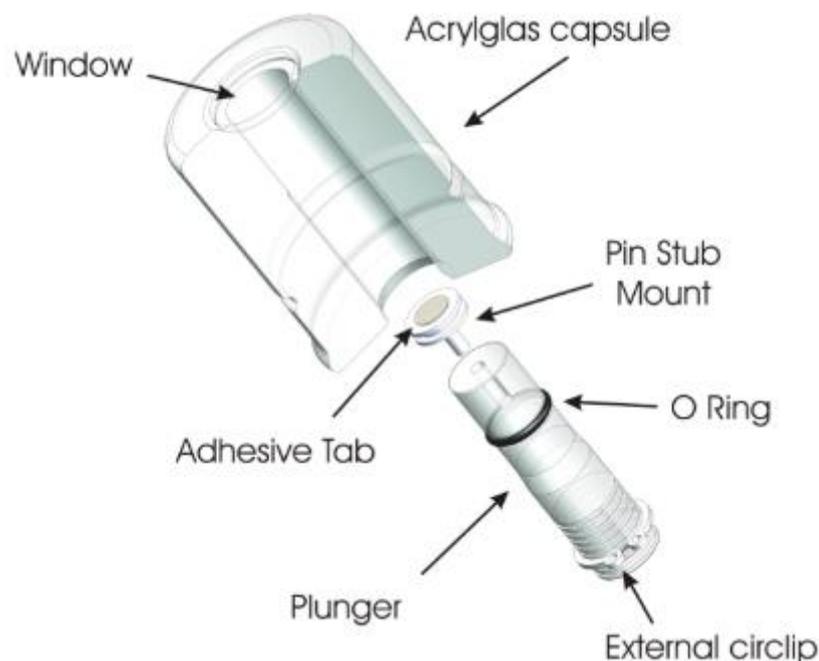


Figure 49 : capsule de confinement des échantillons radioactifs pour les analyses par spectroscopie Raman [94].

La calibration du spectromètre est réalisée en mesurant le spectre Raman d'un échantillon de silicium monocristallin. Le spectromètre est ensuite réglé pour que la bande  $T_{2g}$  du Si soit positionnée à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . L'incertitude instrumentale est de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

La puissance du laser vert était réglée au minimum de sa stabilité, ce qui correspond à une puissance entre 12 et 15 mW en sortie d'objectif, soit 2-3 mW à la surface de l'échantillon. Pour le laser rouge, la consigne était réglée pour obtenir une puissance entre 6 et 10 mW en sortie d'objectif, ce qui correspond donc à une puissance laser reçue par la surface des échantillons de 1-2 mW. Les puissances en sortie d'objectif ont été contrôlées à l'aide d'un puissance-mètre.

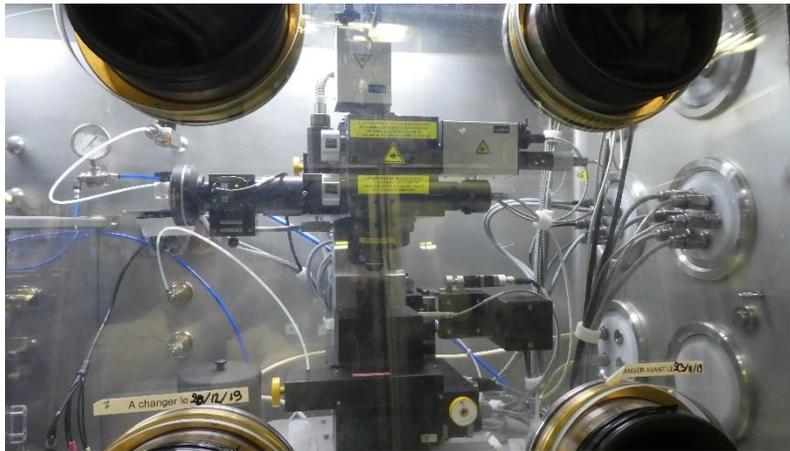
L'acquisition des spectres est ensuite assurée par le logiciel Labspec 5.

### 3.4. L26 Atalante

#### 3.4.1. *Microscope Raman*

Le laboratoire L26, à ATALANTE au CEA Marcoule, est équipé d'un microscope optique confocal installé en boîte à gants permettant donc l'analyse d'échantillons radioactifs. Le microscope est couplé par fibres optiques à un spectromètre Raman iHR-320 commercialisé par la société Horiba. Celui-ci est déporté dans une baie électrique, comme le montre la Figure 50. Le spectromètre est équipé de deux lasers : un vert à 532 nm et un rouge à 660 nm. Trois réseaux sont disponibles : 1200 t/mm, 1800 t/mm et 2400 t/mm.

a)



b)



Figure 50 : photos du microscope Raman installé en boîte à gants (a) et relié au spectromètre dans la baie électrique (b) par fibres optiques.

La tourelle du microscope est constituée de 4 objectifs de grossissements : x5 ; x20 ; x50 et x100. La calibration du spectromètre est réalisée grâce à un échantillon de Si monocristallin installé dans un objectif spécifique sur la tourelle du microscope. Le spectromètre est calibré pour que la bande principale du silicium soit positionnée à  $520,5 \text{ cm}^{-1}$ . L'incertitude instrumentale est estimée à  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . La puissance laser est réglable *via* des filtres, ajustable en pourcentage de la valeur maximale 100%, 50%, 10%, 1% etc. La valeur maximale mesurée en sortie d'objectif, et donc à la surface de l'échantillon, pour le laser vert est de 11 mW, et 50 mW pour le rouge.

Pour toutes nos mesures réalisées avec le laser vert, le réseau utilisé était le 1200 t/mm et le filtre de puissance sélectionné était le 10%. La puissance reçue par les échantillons était donc d'environ 1 mW. De plus, afin d'obtenir une meilleure qualité spectrale, les pastilles ont été polies. Pour ces étapes, les pastilles sont enrobées dans une résine epoxy et polies par rotation contre des disques dont le grain est progressivement diminué. L'évacuation des résidus de polissage est assurée par un ajout continu d'eau qui s'écoule hors du disque par la force centrifuge. Les étapes de polissage se déroulent jusqu'à une finition dite « polie miroir » qui consiste en une ultime étape de polissage d'environ 30 min à l'aide d'une suspension diamantée (Liquide Biodiamant MM140 de Lam Plan, de granulométrie  $0,75 \mu\text{m}$ ). Pour les analyses Raman, un porte-échantillon, en photo sur la Figure 51, a été spécialement conçu par la société Optique Peter [95] pour les échantillons enrobés. Il permet de garantir une surface plane

grâce à la vis d'ajustement serrant un ressort plaquant l'enrobé sur le rebord interne du porte-échantillon.

Des poudres peuvent également être analysées, elles sont alors disposées sur un support (lames de verre ou adhésifs carbonés).

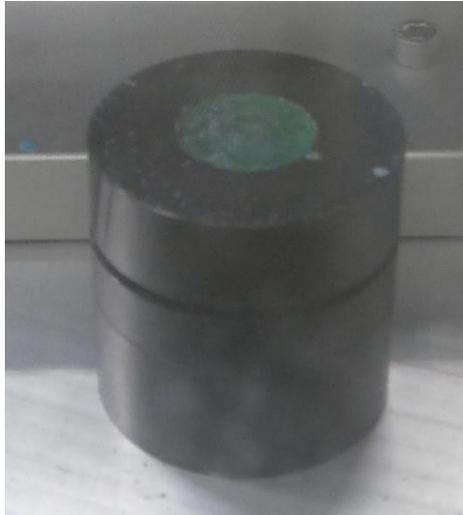


Figure 51 : porte-échantillon pour l'analyse de pastilles enrobées.

Le porte-échantillon est disposé sur une plateforme motorisée en x, y et z et en rotation. Le moteur en z, couplé au logiciel d'acquisition Labspec 6.2, développé par Horiba, permet en outre de réaliser en chaque point d'analyse une optimisation (autofocus) de la réflectivité du faisceau laser. Ce dispositif, détaillé ci-après, est ainsi parfaitement adapté pour l'acquisition de cartographies.

#### 3.4.2. Cartographies

Le principe des cartographies Raman et leur intérêt pour la caractérisation des pastilles  $(U,Pu)O_{2-x}$  a été détaillé dans le chapitre 1. Pour rappel, cette technique consiste à sélectionner une zone à analyser à la surface d'un échantillon. Un maillage est défini par l'opérateur et un spectre Raman sera enregistré en chaque point grâce au déplacement de l'échantillon sous le faisceau laser grâce à une platine motorisée (x,y). Avec une motorisation en z et l'option intégrée dans le logiciel d'acquisition, comme mentionné précédemment une optimisation (autofocus) en z peut être effectuée en chaque point afin de maximiser le signal Raman. Pour cela, deux méthodes sont implémentées dans le logiciel Labspec version 6.2 et supérieure. La première est le mode « réflexion » qui détermine, grâce à la présence d'une photodiode dans la colonne du microscope, pour quelle valeur de z la lumière réfléchie par l'échantillon est la plus importante. Compte-tenu de l'intensité du signal, l'ajustement dure entre 1 ou 2 secondes et la valeur de z correspond à la mise au point optique donc généralement à la surface de l'échantillon. La deuxième méthode est le mode « spectral ». Dans ce cas, le logiciel mesure un spectre Raman à plusieurs valeurs de z et détermine à quelle position le signal Raman est le plus important. Le signal peut être celui du spectre dans sa globalité ou sur une gamme de nombre d'onde définie par l'opérateur. La première méthode est plus rapide mais ne donne pas nécessairement le meilleur signal puisqu'en fonction de l'indice de réfraction du matériau, un décalage peut exister entre la surface de l'échantillon et le point de focalisation. Cependant, suivant l'intensité du signal Raman du matériau étudié, un autofocus en mode spectral peut prendre plusieurs minutes et ne convient donc pas à l'acquisition de cartographies. La démarche que nous avons employée est donc de déterminer, en amont des acquisitions 2D, l'écart de z entre les deux modes. La cartographie sera, par la suite, réalisée avec le mode « réflexion » en imposant un « offset » de la valeur de l'écart obtenu plus tôt. La valeur de z est ainsi celle qui aurait été déterminée par le mode « spectral » mais obtenue dans une durée

beaucoup plus courte. Cette méthode d'acquisition se base sur l'hypothèse que l'indice de réflexion du matériau ne varie pas dans la surface analysée, hypothèse reprise pour les échantillons analysés dans ce travail.

L'acquisition d'une cartographie Raman se déroule donc de la manière suivante :

- Mouvement en x,y de la platine pour atteindre le prochain point du maillage.
- Mouvement en z de la platine dirigé par le mode autofocus.
- Mesure du spectre d'une durée définie par l'opérateur et avec un nombre d'acquisitions également déterminé en amont.

Ces étapes sont répétées pour chaque point. Il en résulte un « cube de données hyperspectrales » où chaque point a une dimension spectrale et deux dimensions spatiales x et y.

Avant de pouvoir obtenir des informations structurales ou de composition de l'échantillon, il est nécessaire de supprimer les données non-chimiques des cartographies. La liste de ces étapes, résumée sur la Figure 52, correspond à la méthode de traitement que j'ai utilisée au cours de ma thèse avec le logiciel Labspec 6.2. D'autres démarches peuvent cependant être utilisées.

- Suppression des raies cosmiques (ou spikes) qui correspondent à des ondes électromagnétiques provenant de l'espace. Elles se traduisent par un pic très intense et très fin sur les spectres. Les logiciels de traitement de données Raman disposent généralement d'un outil de correction qui repère ces artefacts et les supprime en fixant l'intensité de ces points à la moyenne des intensités des deux points entourant le spike. Autrement, deux acquisitions successives de spectres suffisent généralement à éliminer les raies cosmiques.
- Correction de la ligne de base. Cette dernière est généralement modélisée par une succession de lignes droites ou par des polynômes dont le degré peut être défini par l'opérateur. La ligne de base modélisée doit suivre le fond du spectre sans minimiser les intensités des bandes. Les logiciels permettent de soustraire la ligne modélisée du spectre afin d'obtenir un fond horizontal mais cette étape est facultative. En revanche, la modélisation reste essentielle pour pouvoir affiner les spectres plus tard.
- Suppression des spectres de luminescence qui peuvent apparaître au niveau d'impuretés ou dans les porosités. Ils se traduisent par une forte intensité de la ligne de base et masquent le signal Raman. Le logiciel Labspec 6.2 dispose d'une option qui permet de supprimer tous les spectres dont l'intensité est supérieure à celle définie par l'opérateur sur une gamme de nombre d'onde choisie. La valeur de l'intensité seuil est ainsi ajustée en fonction de l'échantillon et de la qualité spectrale de la cartographie.

A la fin de ces étapes, les spectres peuvent être affinés. Pour cela, l'opérateur détermine le nombre de bandes et le logiciel fait varier leurs caractéristiques – largeur, position, intensité, proportion gaussienne/lorentzienne – pour que la résultante des bandes forme un spectre fidèle au spectre expérimental. Lors de l'affinement l'écart entre ces deux spectres est donc minimisé.

A partir des données affinées, les variations spectrales, qui correspondent à des modifications chimiques ou structurales dans l'échantillon, peuvent être imagées. Cette étape permet également de repérer les derniers spectres « aberrants » qui n'auraient pas été supprimés suite à la méthode de traitement. Il peut notamment s'agir de spectres ne comportant que du bruit, sans signal Raman, qui correspondent à des porosités ou une mauvaise focalisation du faisceau. Ces points sont remarquables par les valeurs des caractéristiques des bandes (par exemple, position d'une bande). Une fois ces spectres repérés et supprimés, l'affinement peut être répété.

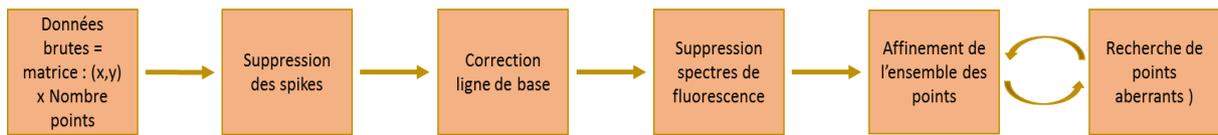


Figure 52 : démarche de traitement des cartographies Raman.

Lorsque le traitement est terminé, il existe alors une matrice 2D pour chaque caractéristique de chaque bande. Pour visualiser les variations de ces caractéristiques, liées aux propriétés chimiques et structurales de l'échantillon, les logiciels de traitement (dans ce travail soit le logiciel Labspec version 6.2, soit Origin version 2018 [96]) attribuent une couleur à chaque valeur selon l'échelle choisie. Toutes les cartographies qui seront présentées dans ce travail sont tracées selon une échelle « chaud/froid ». Les valeurs élevées auront une couleur attribuée « chaude », soit rouge/orange, et les valeurs faibles, une couleur « froide » telle que bleu ou violet.

Un schéma récapitulatif de la méthode d'acquisition et de traitement des cartographies Raman est représenté sur la Figure 53.

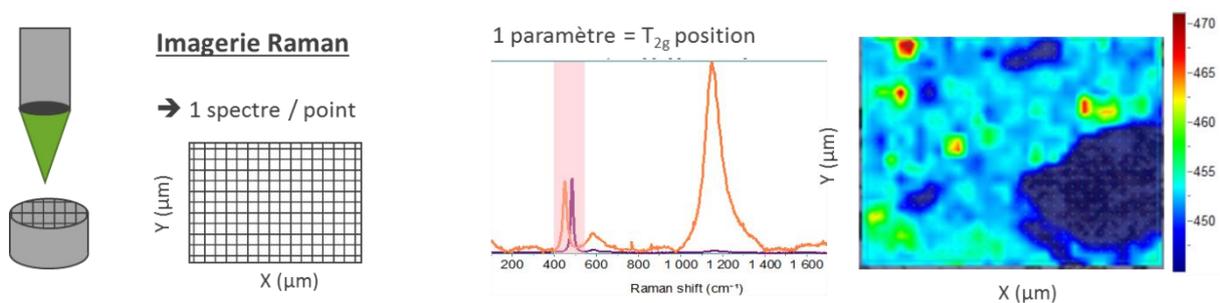


Figure 53 : schéma représentant l'acquisition et la représentation d'une cartographie Raman.

### 3.5. CEMHTI – CNRS Orléans

#### 3.5.1. Microscope Raman

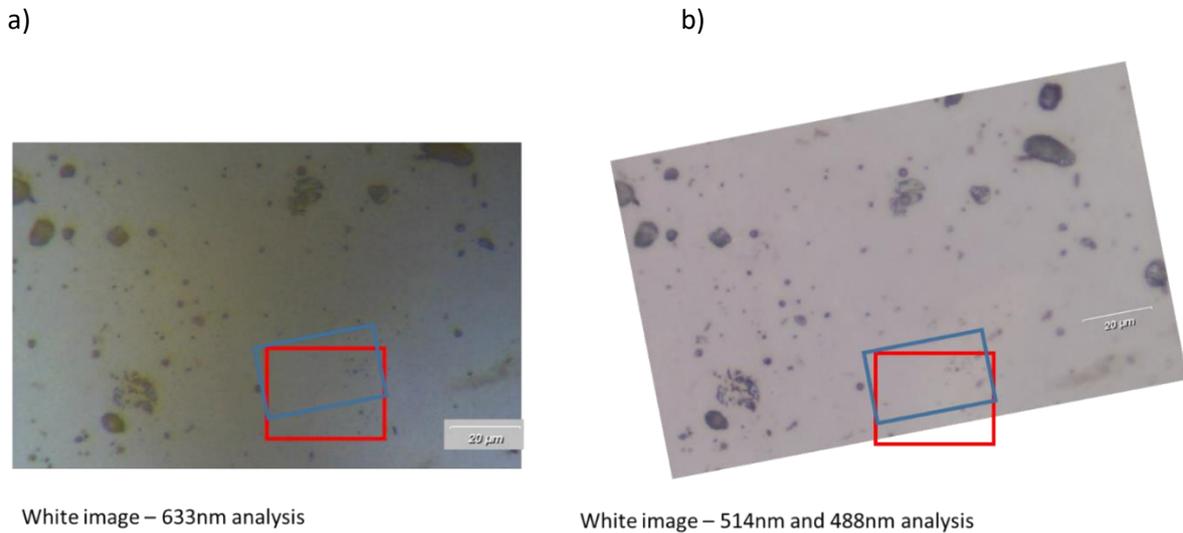
Deux spectromètres Raman ont été utilisés, tous deux de la marque Renishaw. L'Invia Reflex est doté de quatre longueurs d'onde d'excitation (785, 633, 514, 457 nm) avec des réseaux de 600, 1200 et 1800 t/mm. Le second système (Invia Qontor) a trois lasers (514, 488 et 355nm) avec des réseaux de 1800 et 2400 t/mm. Tous deux sont équipés de microscopes Leica, avec des objectifs allant d'un grossissement x5 à x100 (x40 pour l'UV), et sont optimisés pour travailler en mode imagerie. Le Qontor est de plus doté d'un mode de mise au point automatique en z, permettant de travailler à une distance constante par rapport à la surface. Un tel système existe également sur le spectromètre du laboratoire L26 à ATALANTE qui a été présenté plus en détails dans la partie 3.4.2.

#### 3.5.2. Application de l'outil cartographie pour la caractérisation d'une pastille de (U,Gd)O<sub>2</sub>

Une étude de faisabilité des cartographies sur des pastilles frittées de (U,Gd)O<sub>2</sub> a été réalisée au CEMHTI. Cela a notamment permis l'optimisation des conditions d'analyse et l'étude des effets de résonance sur les bandes Raman en travaillant à différentes longueurs d'onde. Pour ces expériences, le laser de longueur d'onde 633 nm installé sur le spectromètre Invia Reflex a été utilisé, ainsi que les lasers de longueurs d'onde 514 nm et 488 nm avec le spectromètre Invia Qontor.

L'échantillon analysé est une céramique de U<sub>0.89</sub>Gd<sub>0.11</sub>O<sub>2</sub> frittée, polie et recuite à 1400°C pendant 4h. Le gadolinium est un lanthanide n'existant qu'au degré d'oxydation +III dans les oxydes. Son intégration dans la matrice UO<sub>2</sub> forme une solution solide de structure c.f.c mais implique également la création de lacunes d'oxygène [97]. La distribution cationique est inhomogène car des analyses préliminaires par DRX révèlent la présence d'amas de UO<sub>2</sub>. La même zone de l'échantillon a été

analysée par les lasers 488 nm (bleu) et 514 nm (vert) dans un premier temps, puis par le laser 633 nm (rouge). La zone a été retrouvée optiquement et est légèrement décalée d'un spectromètre à l'autre comme représenté sur la Figure 54. L'utilisation des trois longueurs d'onde permet d'identifier les phénomènes de résonance des bandes et d'observer la variation de leur intensité, comme détaillé dans le chapitre « état de l'art ».



White image – 633nm analysis

White image – 514nm and 488nm analysis

11°

Figure 54 : images optiques des zones cartographiées par spectroscopie Raman a) par le laser rouge, b) par les lasers bleu et vert. Une rotation de 11° décale les deux zones.

Le Tableau 8 résume les conditions d'acquisition. Un pas de 1 µm, en x et y, entre chaque spectre a été choisi. La hauteur en z de l'échantillon a été ajustée pour focaliser le faisceau à la surface de l'échantillon.

Tableau 8 : conditions d'acquisition des cartographies Raman pour l'analyse de  $U_{0.89}Gd_{0.11}O_2$ .

Laser	Puissance	Réseau	Grossissement	Gamme analysée	Temps d'acquisition d'un spectre
633 nm	20 mW	1200 t/mm	X50	171-828 $cm^{-1}$	60 s
633 nm	20 mW	1200 t/mm	X50	747-1352 $cm^{-1}$	60 s
514 nm	5 mW	1800 t/mm	X50	91-1994 $cm^{-1}$	60s
488 nm	5 mW	1800 t/mm	X50	188-1907 $cm^{-1}$	60s

La fenêtre d'acquisition avec le laser rouge étant inférieure à celles des lasers bleu et vert, une double acquisition a dû être réalisée pour obtenir la même gamme.

Les spectres moyens obtenus avec les trois longueurs d'onde sont présentés sur la Figure 55. La bande caractéristique de la structure c.f.c., la bande  $T_{2g}$ , est positionnée à 453  $cm^{-1}$  et la bande  $2 T_{1u}LO$  est retrouvée à  $\sim 1150 cm^{-1}$ . Les bandes de défauts U1,  $T_{1u}LO$  et U3, présentées dans le chapitre 1, sont présentes. Deux bandes supplémentaires sont également visibles à 830  $cm^{-1}$  et 915  $cm^{-1}$ .

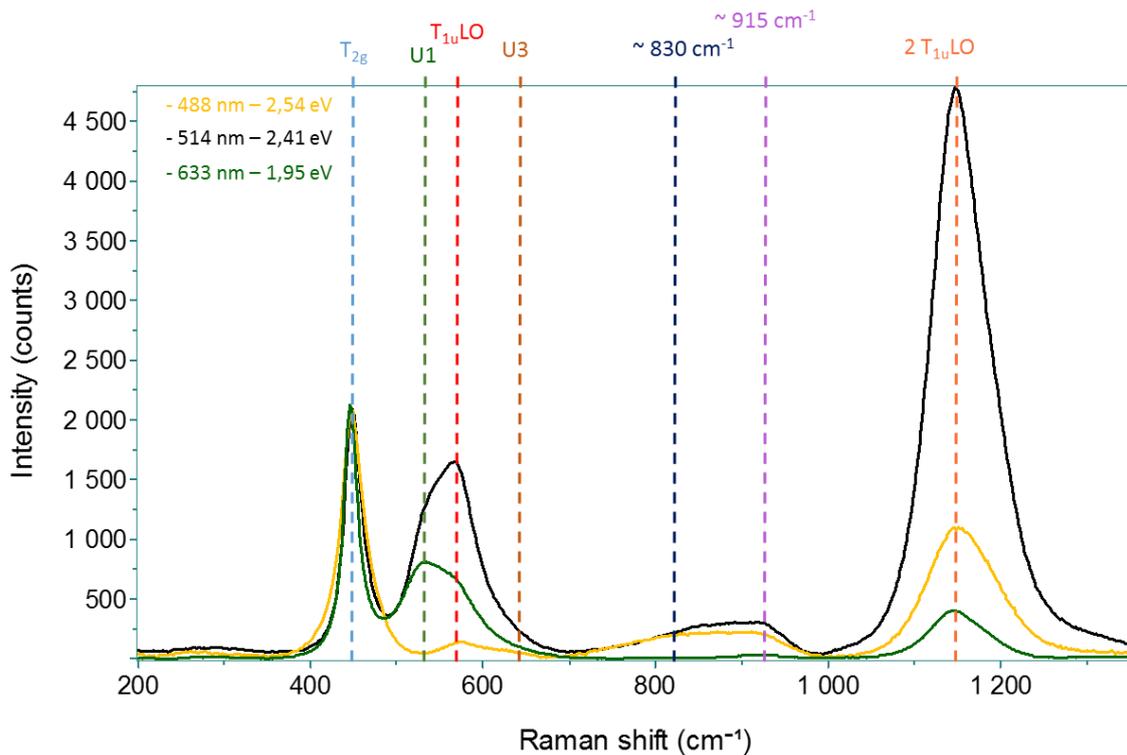


Figure 55 : spectres Raman moyens des cartographies acquises à différentes énergies excitatrices.

L'intensité de la bande  $T_{2g}$  étant connue pour ne pas présenter de résonance Raman, elle est considérée comme identique quelle que soit l'énergie excitatrice. En revanche, les bandes de défauts et la bande  $2 T_{1u}LO$  sont résonnantes à différentes longueurs d'onde. La bande  $2 T_{1u}LO$  n'est résonnante que pour des énergies supérieures à 2,0 eV ( $\lambda < 620$  nm), la bande  $T_{1u}LO$  est visible pour toutes les longueurs d'onde mais son intensité augmente avec l'énergie de l'onde excitatrice. Enfin, la bande U1 a un maximum d'absorption entre 1,95 eV et 2,21 eV ( $561 \text{ nm} < \lambda < 635$  nm). Les énergies correspondant aux maxima d'absorption sont comparées, dans le Tableau 9, à celles de la littérature obtenues pour les bande U1,  $T_{1u}LO$ , U3 et  $2 T_{1u}LO$  sur un échantillon de  $PuO_2$  (Chapitre 1).

Tableau 9 : bandes Raman présentes sur les spectres moyens des cartographies de  $(U,Gd)O_2$  à différentes longueurs d'onde (énergie excitatrice en eV) et énergie de résonance des bandes.

Bandes	Maximum - littérature [71,98] (eV)	Maximum - ce travail (eV)
U1	1,95 eV < E < 2,21 eV	2,41
$T_{1u}LO$	E > 2,71	2,41
$2 T_{1u}LO$	E > 2,0	2,41
$\sim 830 \text{ cm}^{-1}$	?	2,41-2,54
$\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ ( $2 T_{2g}$ ?)	?	2,41

La longueur d'onde 514 nm paraît donc la plus adaptée pour étudier la variation de chaque bande de défauts puisqu'elles sont toutes plus intenses à cette énergie.

Les cartographies des caractéristiques des bandes sont représentées sur la Figure 56, pour la position de la bande  $T_{2g}$ . Comme vu dans le chapitre 1, les modifications de compositions chimiques dues au dopage ont un impact sur la position de cette bande.

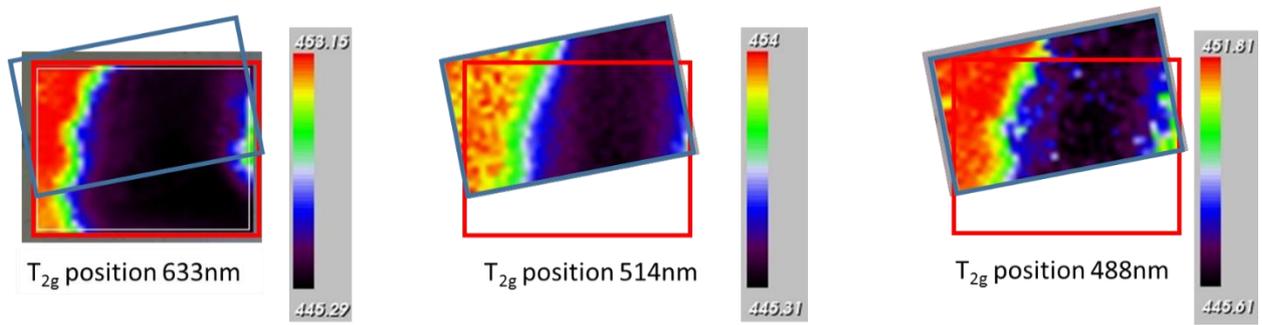


Figure 56 : cartographies de la position de la bande  $T_{2g}$  à trois longueurs d'onde excitatrices différentes. La zone de cartographie en 633 nm est en léger décalage avec les deux autres.

Les trois cartographies présentent deux zones distinctes, une zone en noir où la bande  $T_{2g}$  est positionnée à environ  $445 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à un amas d' $\text{UO}_2$ , et une zone en rouge où la bande est à environ  $453 \text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à la matrice  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ . La majeure partie de la zone analysée est donc constituée d'un amas  $\text{UO}_2$ . Les spectres moyens calculés sur la Figure 56 ne sont pas représentatifs de l'échantillon, la zone étant trop inhomogène. Les spectres correspondant à ces deux zones pour les trois longueurs d'onde sont représentés sur la Figure 57.

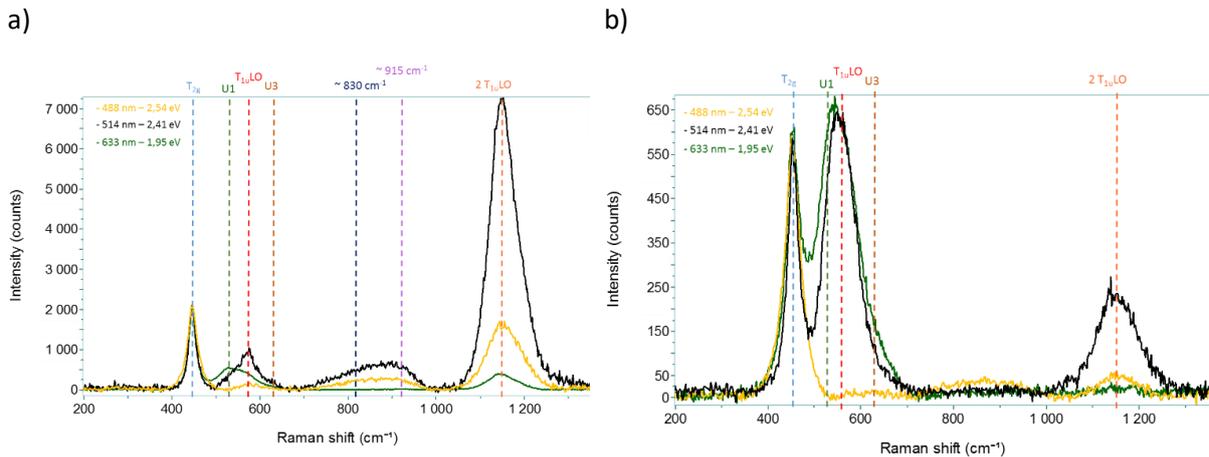


Figure 57 : spectres Raman du grain  $\text{UO}_2$  (a) et de la matrice  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  (b) - 1200t/mm - 20mW - 60s.

Pour l'amas  $\text{UO}_2$ , les énergies de résonance déterminées plus tôt sont toujours exactes. Pour chaque bande, l'intensité relative par rapport à celle de la bande  $T_{2g}$  est plus importante lorsque les spectres sont acquis avec le laser à 514 nm. En revanche, sur les spectres correspondant à la matrice  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ , la bande U1 est plus résonnante avec le laser à 633 nm. Cela signifie qu'il ne s'agit pas des mêmes défauts entre  $\text{UO}_2$  et  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ , ou que leur énergie de gap a été modifiée. Les cations doivent donc intervenir dans la vibration de ces défauts. De plus, la présence de cette bande U1 sur les spectres de l'amas  $\text{UO}_2$  est inattendue puisque, d'après la littérature, elle est activée par la présence de lacunes d'oxygène. Or l'oxyde  $\text{UO}_2$  ne peut pas être sous-stœchiométrique à température ambiante et sous air. Une explication probable est que le grain  $\text{UO}_2$  observé serait suffisamment fin pour que le laser sonde également la matrice  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  située sous ce grain.

Les bandes situées à  $830$  et  $915 \text{ cm}^{-1}$ , observées sur les spectres moyens des cartographies, ne sont présentes que sur les spectres de l'amas  $\text{UO}_2$ .

Cet exemple d'application montre une partie des caractérisations pouvant être réalisées à partir de cartographies Raman. L'intérêt du choix de la longueur d'onde a également été démontré pour une analyse plus spécifique de certaines bandes du fait des effets de résonance.

#### 4. Analyses *in situ*

Un dispositif de mesures *in situ* a été développé par Gilles Montagnac [99] du Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Lyon. Les conditions de températures et d'atmosphères dans lesquelles se trouve l'échantillon à analyser peuvent ainsi être contrôlées et les variations microstructurales induites étudiées.

Dans cette partie, le dispositif expérimental sera présenté. Un exemple d'application sera exposé avec l'étude de la réduction d'une poudre de  $\text{CeO}_2$ , et servira par la même occasion de qualification de la cellule en inactif.

##### 4.1. Le dispositif

Gilles Montagnac du Laboratoire de Géologie a développé un four dédié aux mesures *in situ* par microscopie Raman d'échantillons solides à haute température et sous atmosphère contrôlée [100]. En collaboration avec Philippe Martin une version compatible avec une utilisation en boîte à gants à ATALANTE a été développée. Le schéma de cette version du four est représenté Figure 58 et une photo de l'apparence extérieure ainsi que du porte-échantillon sont en Figure 59.

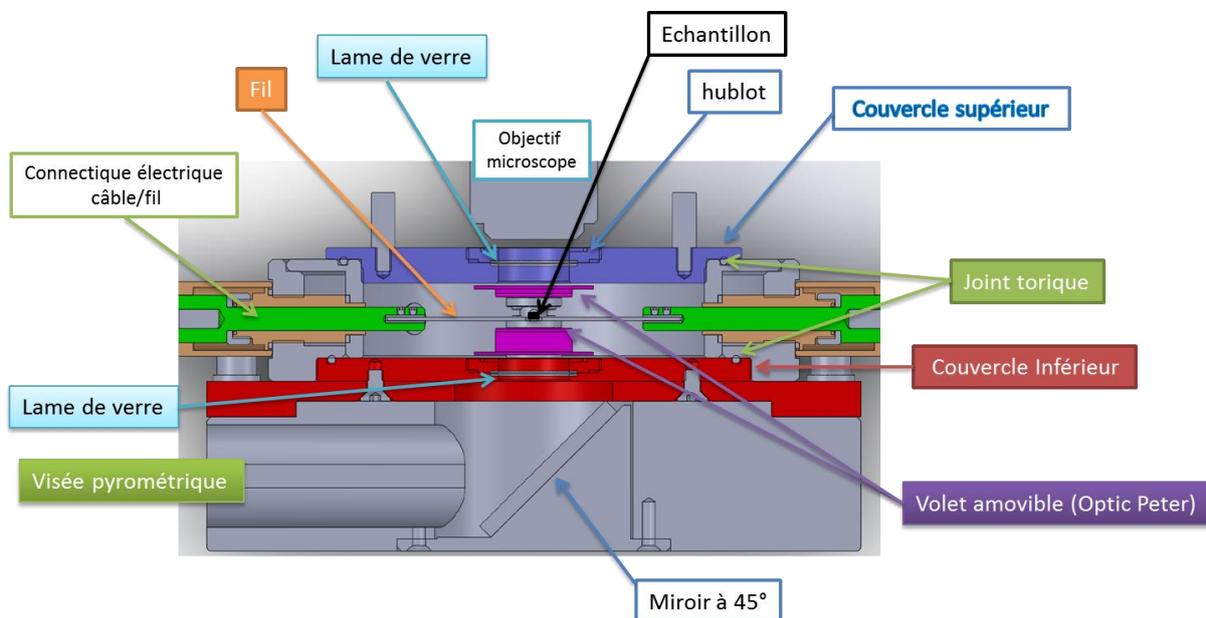
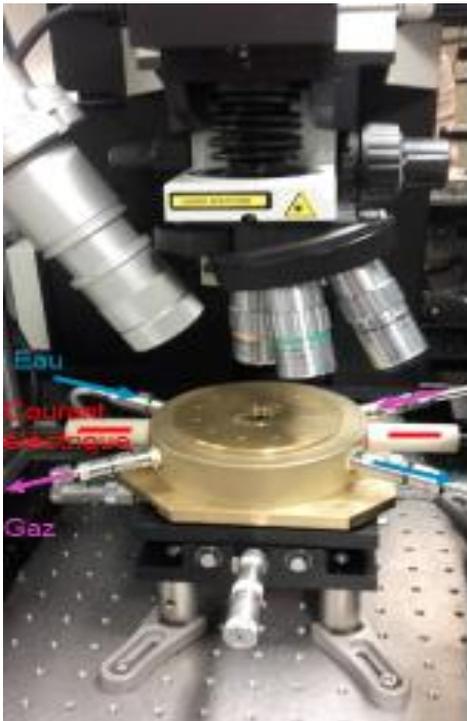


Figure 58 : schéma du four et des composants pour l'étude *in situ* par microscopie Raman en température et atmosphère contrôlées.

a)



b)



Figure 59 : a) photo du four sous l'objectif du microscope Raman et b) photo du fil de platine iridié centré sur le méplat servant d'élément chauffant et de porte-échantillon.

L'élément chauffant du four est un fil de Pt-10% Ir, de 1 mm de diamètre comportant un méplat au centre d'épaisseur d'environ 0,5 mm. Le fil est traversé par un courant électrique qui provoque par effet Joule la montée en température du méplat en raison de sa résistance plus élevée. En déposant l'échantillon à analyser, sous forme de poudre ou de fragment, sur le méplat du fil, il est chauffé à la température du fil. Dans l'illustration de la Figure 59b, des cavités ont été creusées pour accueillir l'échantillon sous forme de poudre. La température du fil est contrôlée en ajustant l'intensité du courant électrique appliqué.

La cellule comprenant le fil de platine dispose d'une entrée et sortie de gaz permettant d'imposer l'atmosphère dans laquelle l'échantillon est chauffé.

La paroi autour de la chambre du fil est creuse et dispose d'une entrée et sortie d'eau dont la circulation lors de la chauffe sert de système de refroidissement du four et de ses composants. Le four en lui-même est fermé par un couvercle et l'étanchéité est assurée par un joint torique entre le corps et le couvercle. Le couvercle et de fond du four disposent de hublots permettant, pour le premier, le passage du laser pour les mesures Raman et pour le deuxième, la mesure de la température par pyrométrie. Sous le fond du four, un miroir à 45° permet la visualisation du bas du fil au niveau du méplat permettant ainsi une visée pyrométrique et donc la mesure de la température du méplat.

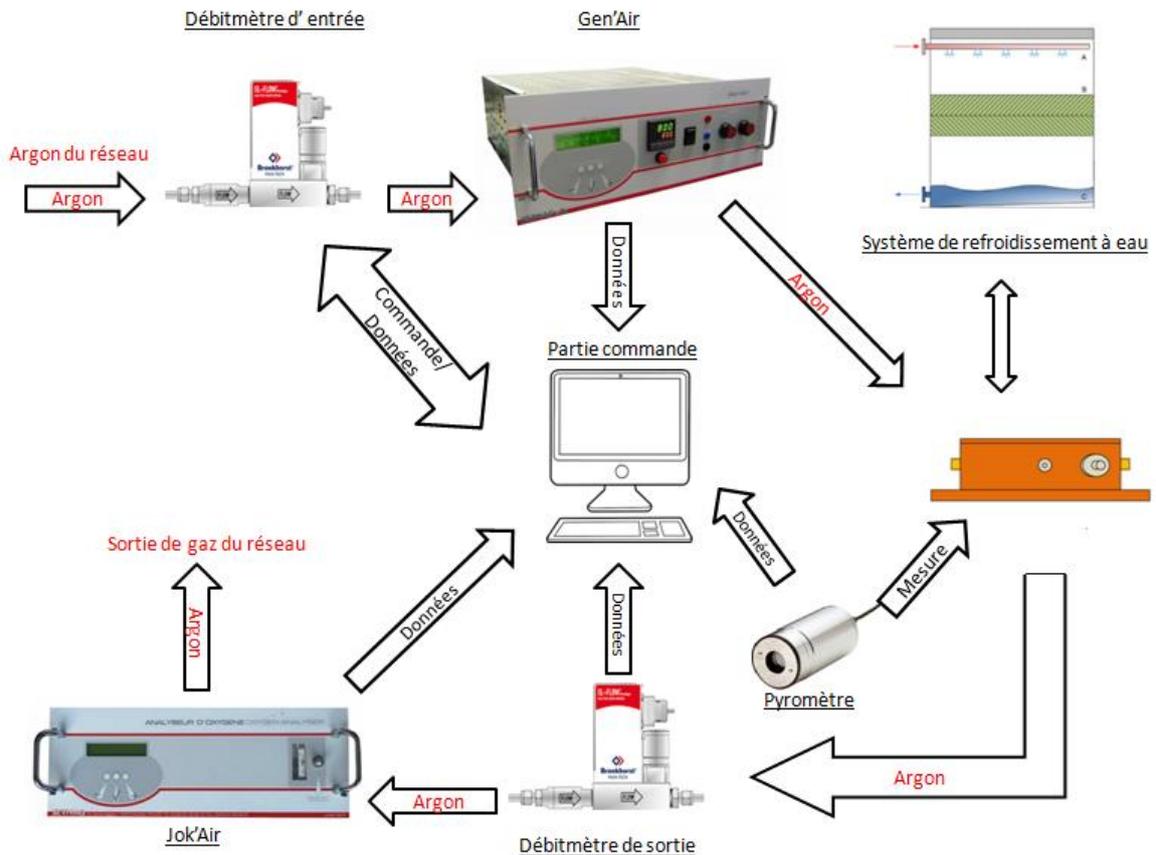


Figure 60 : schéma de l'installation permettant le contrôle de l'atmosphère et de la température dans le four.

Comme illustré sur Figure 60, en amont et aval du circuit gaz du four, des appareils Gen'Air et Jok'air de la société Setnag [101] sont installés. Le Gen'Air, basé sur l'oxydoréduction de la zircone qui libère ou pompe de l'oxygène du gaz en contact en fonction de la tension imposée, permet de contrôler la pression partielle en oxygène ( $pO_2$ ) du gaz d'entrée. La gamme de  $pO_2$  accessible grâce à cet appareil est de  $10^{-35}$  à 0,25 atm en fonction du gaz utilisé. Dans ce travail, les gaz utilisés étaient Ar ou Ar/H<sub>2</sub> 4%, permettant d'atteindre des pressions partielles d'oxygène minimales d'environ  $10^{-25}$  et  $10^{-27}$  atm respectivement. Le Jok'air, installé à la sortie gaz du four, est uniquement un appareil de mesure de la  $pO_2$ . Ainsi, d'éventuelles différences entre l'entrée et la sortie indiqueraient une réaction chimique de l'échantillon (réduction ou oxydation) ou la présence de fuites à corriger pour contrôler l'atmosphère. Ces fuites peuvent aussi être repérées par les débitmètres installés en entrée et en sortie du circuit gaz. Le débitmètre en entrée impose le débit.

La calibration du système (intensité électrique à appliquer pour atteindre une température précise) et la gamme de pression en oxygène pouvant être atteinte en fonction du gaz introduit dans le circuit (Ar ou Ar/H<sub>2</sub> 4%) ont été réalisées dans le cadre du stage de 2<sup>ème</sup> année d'IUT de S. Bordonado.

#### 4.2. CeO<sub>2</sub>

Avant d'être installé en boîte à gant, le dispositif doit être testé en inactif. L'étude présentée dans cette partie a pour but d'optimiser les acquisitions et de démontrer l'intérêt de son utilisation pour l'étude du diagramme de phases. Cette application a été éprouvée sur une poudre de CeO<sub>2</sub>. Son diagramme de phases, déjà présenté dans le chapitre 1, est présenté de nouveau sur la Figure 61. Le CeO<sub>2</sub> cristallise dans une structure c.f.c. et ne s'oxyde pas. En revanche, pour des températures supérieures à 600 K, et dans des conditions réductrices, il se réduit en CeO<sub>2-x</sub>, forme stable et monophasique sur un large

domaine de rapports O/Ce et de température. Une lacune de miscibilité est toutefois présente pour des rapports O/Ce < 1,99 à partir de 800 K et jusqu'à 900 K. Pour des rapports O/Ce inférieurs à 1,7, de nombreuses phases réduites existent, en fonction de la température. Des similitudes avec le diagramme de Pu-O, présenté dans le Chapitre 1 également, sont remarquées et font du CeO<sub>2</sub> un matériau souvent utilisé comme simulant structural du PuO<sub>2</sub>.

Dans ce travail, trois études seront développées et sont représentées par les flèches de couleur sur Figure 61 :

- Les effets de la dilatation thermique sur les spectres Raman. En effet, la température implique une augmentation du paramètre de maille, quantifiée par Krishnan *et al.* pour le CeO<sub>2</sub> [102]. Sur les spectres Raman d'un matériau cristallisant dans une symétrie Fm $\bar{3}$ m, cela se traduit par un déplacement de la bande T<sub>2g</sub> vers les basses fréquences, comme observé pour UO<sub>2</sub> par Guimbretière *et al.* [103]. Pour cette étude, la poudre de CeO<sub>2</sub> sera chauffée sous air jusqu'à 1273 K.
- Les effets d'une réduction en CeO<sub>2-x</sub> sur les spectres Raman. Comme cela a été présenté dans le chapitre « état de l'art », la réduction de CeO<sub>2</sub> en CeO<sub>2-x</sub> conduit à un déplacement de la bande T<sub>2g</sub> vers les basses fréquences. Ce dernier a été quantifié par Li *et al.* [77] et permettra de déterminer le rapport O/Ce atteint. Pour cela, un chauffage sous Ar (pO<sub>2</sub> = 1,15 x 10<sup>-15</sup> atm) jusqu'à 1523 K a été réalisé. D'après les calculs thermodynamiques, réalisés *via* le logiciel Thermocalc, utilisant la méthode Calphad, avec la base de données [104], ces conditions sont réductrices et permettent d'atteindre un rapport O/Ce de 1,7. Toutefois, la cinétique de réduction n'étant pas connue, les conditions d'acquisition des spectres (durée entre changement de température et mesure) n'ont pas nécessairement permis d'atteindre une sous-stœchiométrie aussi importante.
- Les conséquences d'une nouvelle phase sur les spectres Raman. Pour cela, les conditions de température et de pression partielle d'oxygène fixées étaient les plus réductrices possibles. Le chauffage de la poudre de CeO<sub>2</sub> a été réalisé sous Ar/H<sub>2</sub> 4% en diminuant la pression partielle d'oxygène au minimum de la capacité du Gen'Air (pO<sub>2</sub> = 2,8 x 10<sup>-27</sup> atm, valeur du Jok'air à 650°C en sortie du four) jusqu'à 1923 K. Ces conditions ont été maintenues environ 40 min pour atteindre un rapport O/Ce de 1,5, d'après les calculs thermodynamiques réalisés *via* le logiciel Thermocalc en utilisant la base de données TAF-ID [104], et ainsi former le domaine biphasique Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2-x</sub>. Une température aussi élevée ne permettait pas des mesures Raman car le fond thermique était alors plus important que le signal Raman. Une trempe jusqu'à la température T<sub>amb</sub> a donc été réalisée pour « figer » le matériau dans le domaine biphasique Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2-x</sub>. Les variations spectrales liées à la réduction et au changement de symétrie seront ainsi analysées.

Les chemins visés dans ces trois études sont représentés par des flèches de couleurs sur le diagramme Ce-O. Comme la cinétique de réduction n'est pas connue, cette représentation reste indicative.

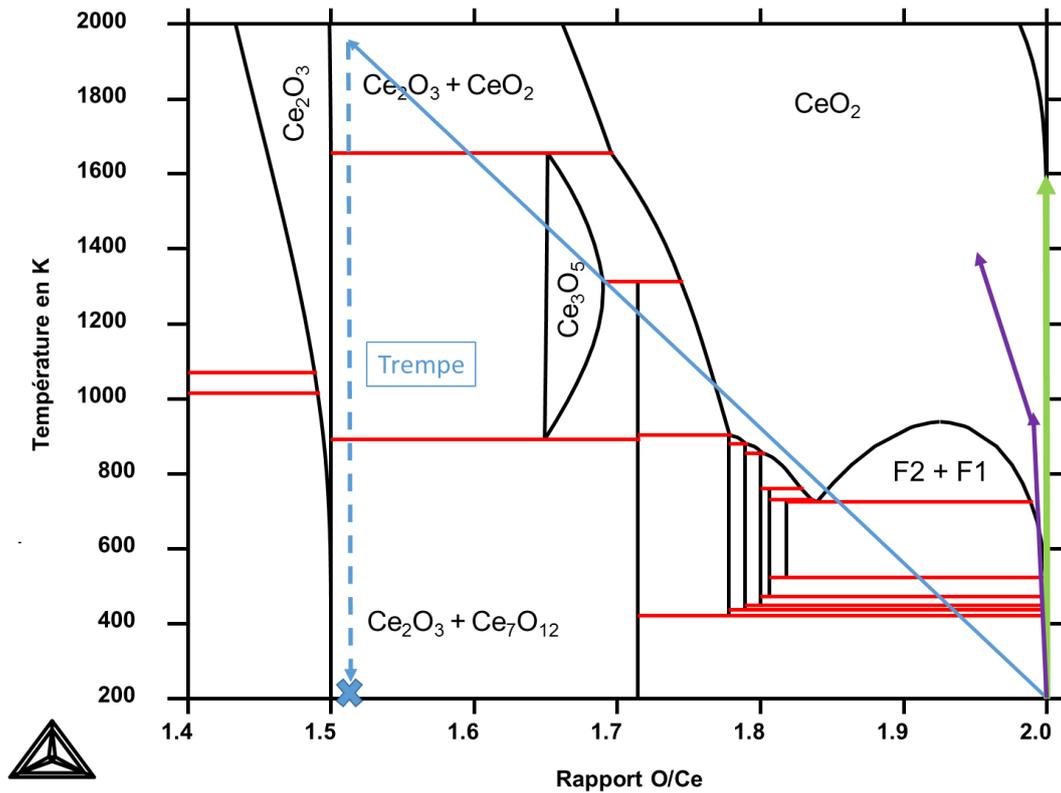


Figure 61 : diagramme des phases Ce-O modélisé par le logiciel Thermocalc [104]. Flèche en violet : mesures in situ sous air, flèche en vert : mesure sous Ar, flèche en en bleu : chemin et mesures sous Ar/H<sub>2</sub> 4%.

#### 4.2.1. Chauffage sous air

Cette étude consiste à quantifier les effets de la dilatation sur les spectres Raman. Pour cela, une poudre de CeO<sub>2</sub> a été chauffée sous air jusqu'à 1273 K, en appliquant une intensité électrique de 21 A aux bornes du fil.

Les spectres obtenus aux différentes températures sont représentés sur la Figure 62a. Le déplacement et l'élargissement de la bande T<sub>2g</sub>, sur laquelle sont centrés les spectres, sont visibles. Le déplacement relatif à la position d'origine à température ambiante et O/M = 2,00, égale à 465 cm<sup>-1</sup>, est représenté sur la Figure 62b.

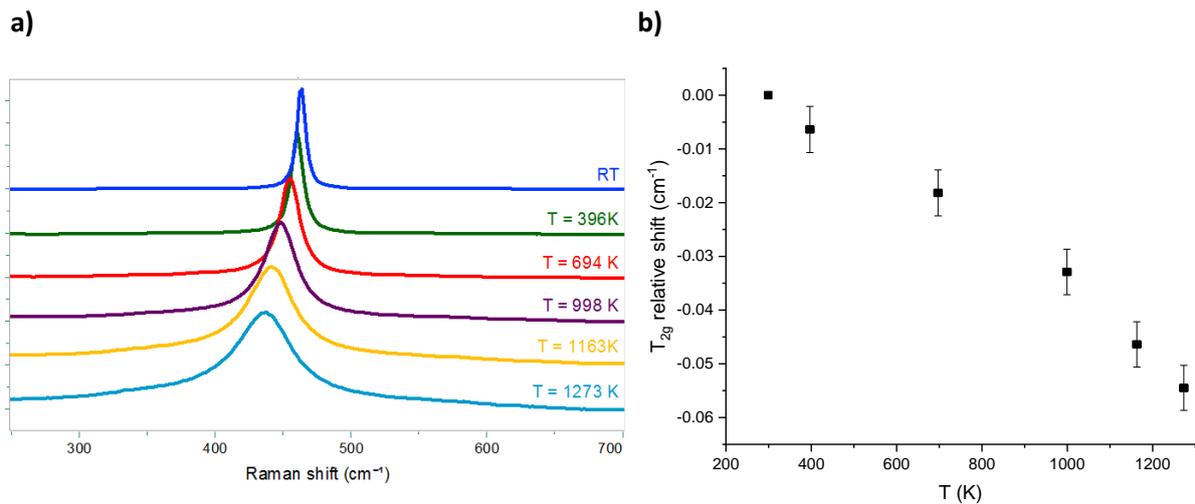


Figure 62 : a) spectres Raman de CeO<sub>2</sub> chauffé sous air à différentes température (en K), centrés sur la bande T<sub>2g</sub>, 532 nm - 600 t/mm, b) déplacement de la bande T<sub>2g</sub> (en cm<sup>-1</sup>) vers les basses fréquences en fonction de la température (en K).

Grâce à la formule Eq. (20) de l'expansion thermique déterminée par Krishnan *et al.* [102], le paramètre de maille du CeO<sub>2,00</sub> aux températures atteintes peut être calculé. La position de la position de la bande T<sub>2g</sub> en fonction de celui-ci est représentée sur la Figure 63.

$$\text{Expansion thermique (\%)} = -0.22245 + 5.80283 \times 10^{-4}T + 4.87455 \times 10^{-7}T^2 \quad \text{Eq. (20)}$$

avec T la température en K.

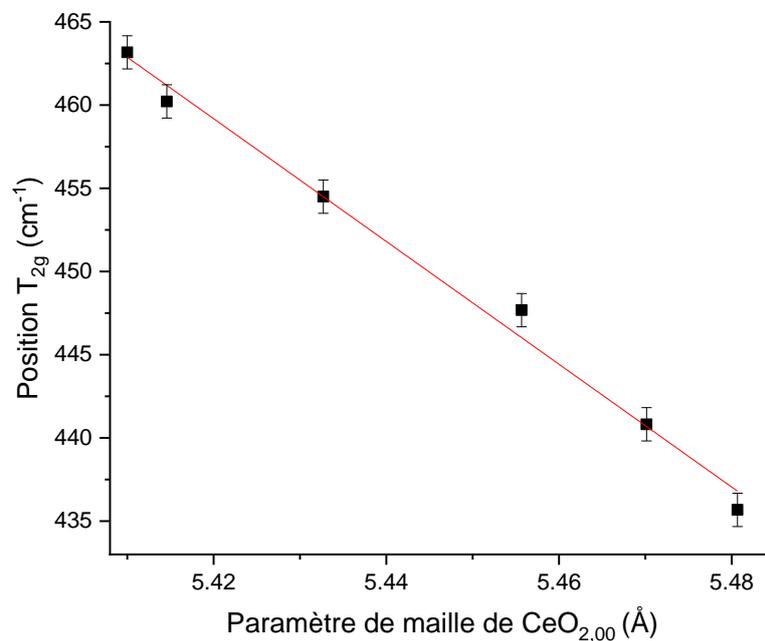


Figure 63 : position de la bande T<sub>2g</sub> (en cm<sup>-1</sup>) en fonction du paramètre de maille (en Å) de CeO<sub>2,00</sub>. Les données sont affinées par une représentation linéaire.

La position de la bande T<sub>2g</sub> suit une tendance sensiblement linéaire en fonction du paramètre de maille. Cela signifie que le déplacement peut être exprimé à partir de cette variable.

#### 4.2.2. Chauffage sous Ar

Pour observer la réduction en  $\text{CeO}_{2-x}$ , la poudre de  $\text{CeO}_2$  a été chauffée sous Ar, avec une  $p\text{O}_2 = 1,15 \times 10^{-15}$  atm, jusqu'à 1523 K. D'après les calculs réalisés avec le logiciel Thermocalc, ces conditions sont réductrices pour le  $\text{CeO}_2$ , et le rapport O/Ce pouvant être atteint est de 1,7. Cependant, les spectres Raman ont été enregistrés seulement quelques secondes après les changements de températures et l'échantillon n'avait pas alors atteint l'équilibre thermodynamique.

Le déplacement de la bande  $T_{2g}$ , observé sur la Figure 64a où sont représentés les spectres Raman à différentes températures, est dû à la fois à la réduction mais également à la dilation thermique. L'étude précédente va nous permettre de soustraire la contribution de l'augmentation du paramètre de maille afin de n'obtenir que le déplacement induit par la diminution du rapport O/Ce. La Figure 64b représente donc les positions de la bande  $T_{2g}$  lorsque la poudre a été chauffée sous air et sous Ar et permet de visualiser l'écart entre les deux traitements thermiques. Ceci suppose néanmoins que les constantes de Grüneisen, qui régissent la dépendance en température des fréquences de vibration, sont analogues dans les phases stœchiométrique et réduite.

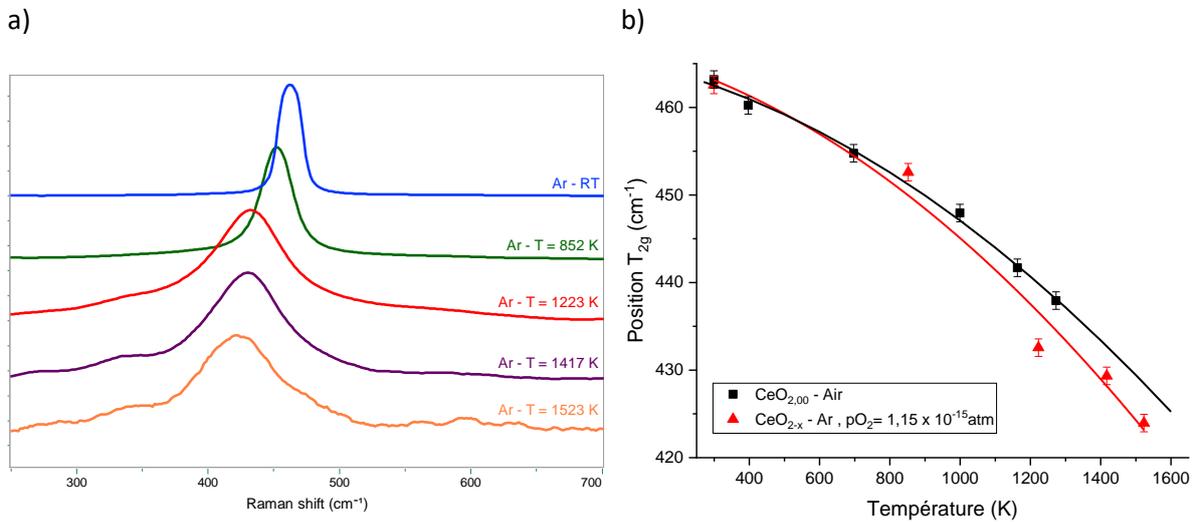


Figure 64 : a) spectres Raman de  $\text{CeO}_{2-x}$  à différentes températures, centrés sur la bande  $T_{2g}$ , 532 nm - 600 t/mm et b) position de la bande  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la température (K) lorsque de  $\text{CeO}_{2-x}$  est chauffé sous air (carrés noirs) et sous Ar (triangles rouges). Les points ont été affinés par des polynômes de degré 2 représentés par les lignes noire et rouge.

Les deux séries de données de la Figure 64b, chauffage sous air et chauffage sous Ar, ont été affinées par des polynômes de degré 2 donnant les équations suivantes :

$$\text{Sous air } \omega(T_{2g}) = -1,1043 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,0077 \times T + 465,79 \quad \text{Eq. (21)}$$

$$\text{Sous Ar } \omega(T_{2g}) = -1,3158 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,0087 \times T + 466,90 \quad \text{Eq. (22)}$$

où  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est la position de la bande  $T_{2g}$  et T la température (K).

La différence de ces deux équations, représentée sur la Figure 65a, donne donc le déplacement induit uniquement par la réduction de  $\text{CeO}_{2-x}$ . Or, comme il a été expliqué dans le chapitre 1, ce déplacement a été quantifié par Li *et al.* [77] est suit l'équation Eq. (17) :

$$\Delta\omega = x \times \frac{\omega}{2,66} \quad \text{Eq. (17)}$$

où  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est la position de la bande  $T_{2g}$ ,  $\Delta\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) l'écart de position de la bande  $T_{2g}$  entre la sous-stœchiométrie et la stœchiométrie ( $= 465 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $x$  ( $>0$ ) l'écart à la stœchiométrie dans  $\text{CeO}_{2-x}$ .

En utilisant cette relation Eq. (17), le rapport O/Ce atteint à chaque température de l'étude peut donc être déterminé, comme représenté sur la Figure 65b.

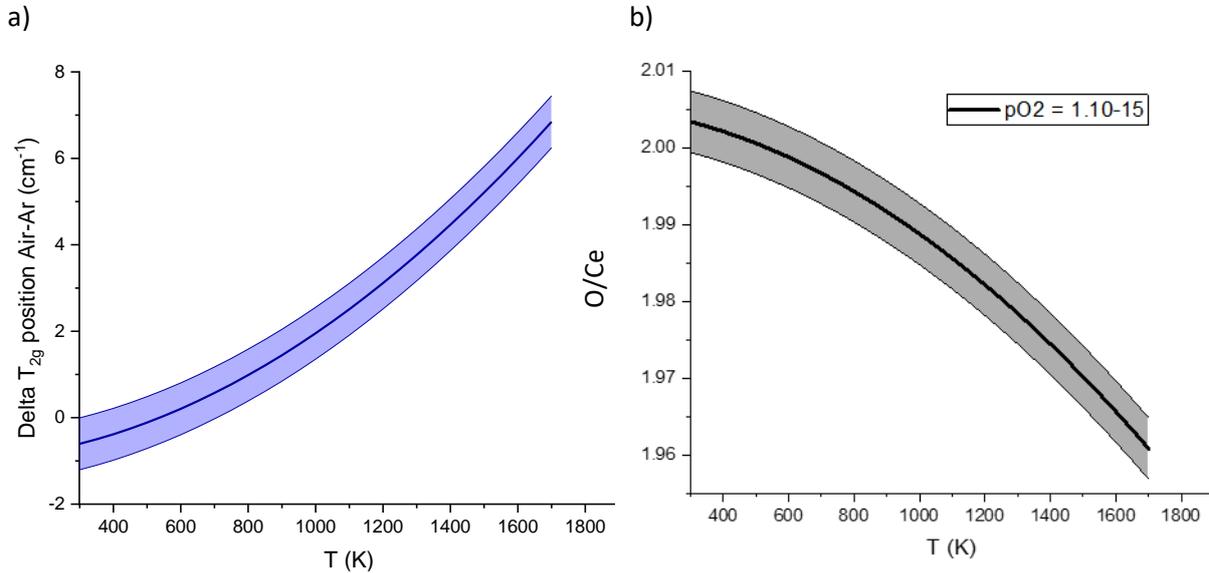


Figure 65 : a) écart de position de la bande  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) des spectres de  $\text{CeO}_2$  chauffé sous Ar et sous air en fonction de la température (K). b) rapport O/Ce calculé à partir du déplacement de la bande  $T_{2g}$  induit par la réduction en  $\text{CeO}_{2-x}$  via la relation Eq. (17) en fonction de la température (K) pour  $p_{\text{O}_2} = 1,15 \times 10^{-15}$  atm.

La Figure 65b nous indique donc que pour une température de 1523 K avec une  $p_{\text{O}_2} = 1,15 \times 10^{-15}$  atm, le rapport O/Ce atteint est 1,97. Ces données ne prennent pas en compte la cinétique de réduction du  $\text{CeO}_{2-x}$  puisque les spectres ont été acquis moins d'une minute après les changements de température. Ce graphe n'est donc valable que pour ce travail mais démontre que l'utilisation de ce dispositif permet d'observer et de suivre par spectroscopie Raman des variations de propriétés telle que la stœchiométrie en oxygène.

#### 4.2.3. Chauffage sous Ar/ $\text{H}_2$

L'objectif de cette dernière étude est d'observer une transition de phase par l'observation de bandes dues à au changement de symétrie associé. Pour cela, les conditions choisies ont été les plus réductrices que le système permettait : le gaz en entrée est un mélange Ar/ $\text{H}_2$  4% et le Gen'Air est réglé pour obtenir la plus basse pression partielle en oxygène. Ainsi, le gaz en entrée de four avait une pression d'oxygène égale à  $2,8 \times 10^{-27}$  atm et la température du four a été maintenue à  $T = 1923$  K pendant 40 min. D'après les calculs réalisés avec le logiciel Thermocalc, ces conditions permettent d'atteindre le domaine biphasique  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_{2-x}$ . Comme la température est trop élevée pour observer le signal Raman, une trempe à température ambiante a été réalisée en coupant l'alimentation du dispositif. La mesure d'une série de spectres a débuté quelques secondes après l'arrêt du chauffage avec un enregistrement d'un spectre de 30s toutes les 30s pendant 30 min. Aucune évolution n'a été observée pendant la durée de l'acquisition et le spectre moyen de cette cartographie est représenté sur la Figure 66.

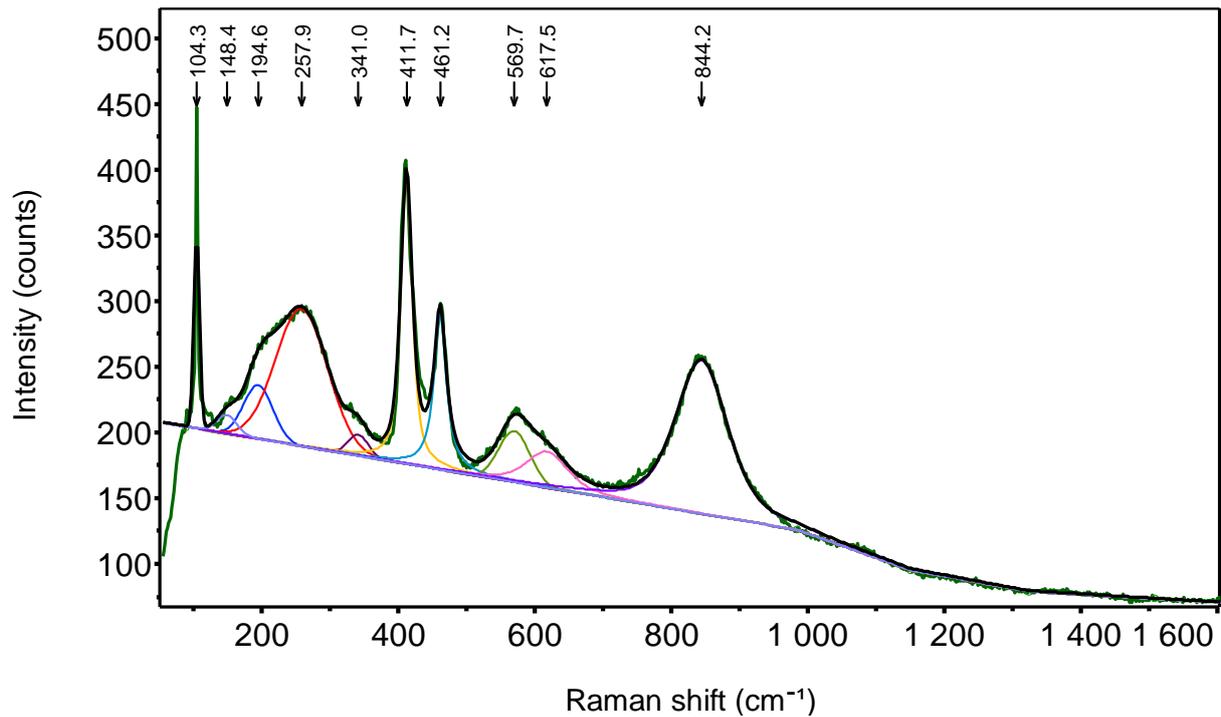


Figure 66 : spectre Raman moyen obtenu après une trempe d'un chauffage d'une poudre de  $\text{CeO}_2$  à 1925 K pendant 40 min sous  $\text{Ar}/\text{H}_2$  5%,  $p\text{O}_2 = 2,8 \times 10^{-27}$  atm.

Par rapport aux spectres précédents, celui représenté sur la Figure 66 comporte de nombreuses bandes supplémentaires ne correspondant pas à la symétrie c.f.c. de  $\text{CeO}_{2-x}$ . Une ou plusieurs phase(s) plus réduite(s) ont donc été formée(s). Comme les conditions thermodynamiques démontraient la formation du domaine biphasique  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_{2-x}$ , un spectre anti-Stokes de A- $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , qui a une symétrie hexagonale dans le groupe d'espace  $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ , issu de la littérature, est présenté sur la Figure 67 [105]. Pour rappel, les bandes du domaine anti-Stokes sont moins intenses que celles du domaine Stokes mais positionnées aux mêmes nombres d'onde de décalage Raman, en valeur absolue.

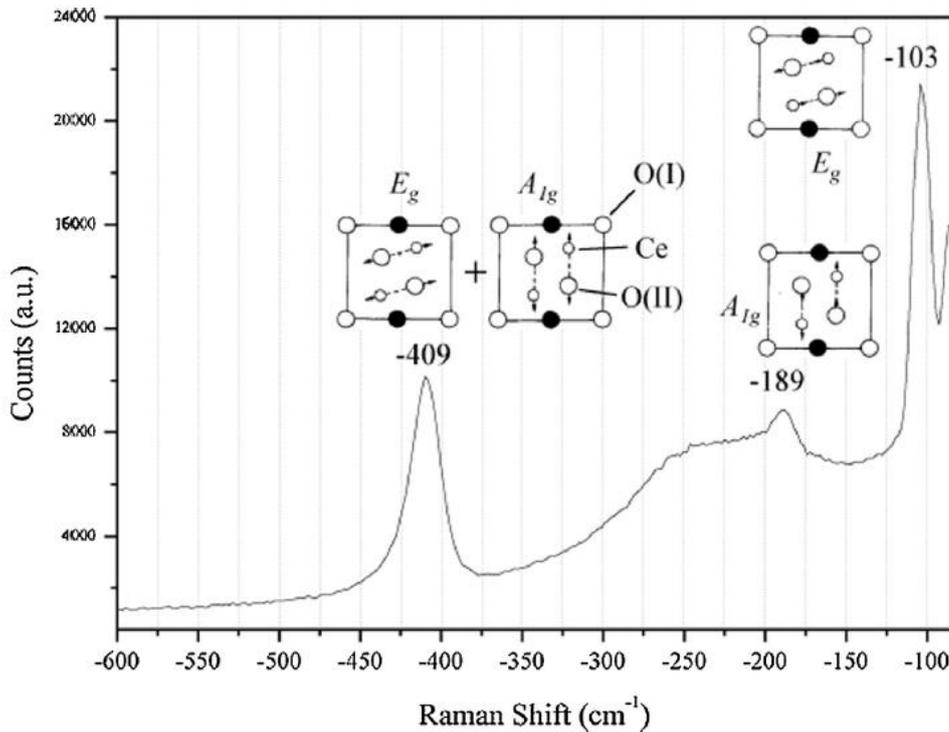


Figure 67 : spectre Raman anti-Stokes de A-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de symétrie hexagonale P $\bar{3}$ m1 [105].

Entre 0 et  $|\pm 600|$  cm<sup>-1</sup>, le spectre de A-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a quatre bandes en commun avec le spectre moyen expérimental obtenu après la trempe : le mode E<sub>g</sub>, situé à  $\sim 104$  cm<sup>-1</sup> sur le spectre moyen, le mode A<sub>1g</sub> positionné à  $\sim 194$  cm<sup>-1</sup> sur le spectre moyen et la combinaison des modes E<sub>g</sub>+A<sub>1g</sub> à  $\sim 412$  cm<sup>-1</sup>. La bande large à 257 cm<sup>-1</sup> du spectre moyen est également visible sur le spectre de la littérature mais son attribution n'a pas été déterminée.

Le spectre moyen expérimental comporte donc 3 bandes supplémentaires entre 0 et  $|\pm 600|$  cm<sup>-1</sup> par rapport à la littérature : une bande de faible intensité à 148 cm<sup>-1</sup>, une bande à 461 cm<sup>-1</sup> et une bande à 570 cm<sup>-1</sup>.

La présence de ces bandes indique que le matériau est constitué d'au moins deux phases. La bande à 461 cm<sup>-1</sup> correspond probablement à une T<sub>2g</sub> résiduelle et la bande à 570 cm<sup>-1</sup> pourrait être attribuée au mode T<sub>1u</sub>LO, activé en Raman par la présence de défauts. Cela indique la présence d'une structure fluorine qui pourrait correspondre à CeO<sub>2-x</sub> du domaine biphasique Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2-x</sub>. La position de la bande T<sub>2g</sub> est utilisée pour déterminer l'écart à la stœchiométrie *via* la relation Eq. (17), et O/Ce = 1,98.

#### 4.2.4. Conclusion

Cette application de la cellule chauffante pour l'analyse *in situ* de la réduction de CeO<sub>2</sub> par spectroscopie Raman a mis en évidence les potentialités de telles mesures. Ainsi, la réduction de CeO<sub>2-x</sub> a été suivie en temps réel et les rapports O/M atteints ont pu être déterminés. Les conditions très réductrices du système ont permis d'atteindre le domaine biphasique Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2-x</sub> et de l'observer par Raman à température ambiante en réalisant une trempe. Les mêmes conditions pourront ainsi être appliquées sur des échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> ou PuO<sub>2</sub> pour pouvoir étudier une gamme de rapports O/M plus élargie qu'à température ambiante.

## 5. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont permis d'obtenir les paramètres de maille des échantillons analysés dans ce travail, le nombre de phases présentes et leur proportion. Les deux diffractomètres utilisés et localisés dans les laboratoires de JRC Karlsruhe (Chapitre 3) et le laboratoire L26 à ATALANTE au CEA Marcoule (Chapitres 4 et 5) seront décrits ainsi que la méthode de préparation des échantillons.

### 5.1. Analyses DRX à JRC Karlsruhe

Un fragment d'environ 20 mg de chacun des échantillons a été broyé manuellement en poudre fine dans un mortier. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre D8-Advance, commercialisé par la société Bruker, en configuration Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  et équipé d'une source Cu. Ce dispositif est équipé d'un monochromateur Germanium afin de supprimer la raie Cu  $K\alpha_2$ . L'appareil est installé dans une boîte à gants pour l'analyse d'éléments radioactifs. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur la gamme  $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$  et un comptage de 2 secondes par angle. Les affinements ont été réalisés par la méthode Rietveld avec le logiciel Jana 2006 [106].

### 5.2. Analyses DRX au CEA Marcoule, L26

Le diffractomètre utilisé est un modèle D8 commercialisé par la société Bruker (émission Cu  $\lambda(K\alpha_1) = 1,54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda(K\alpha_2) = 1,54439 \text{ \AA}$ ) en configuration Bragg-Brentano  $\theta/\theta$ . Un système de chambre amovible accueillant l'échantillon et pouvant être connectée à une boîte à gants puis au diffractomètre permet l'étude d'échantillons radioactifs [107].

Pour les mesures, environ 30 mg de poudre d'échantillon obtenue par broyage manuel ont été utilisés. Environ 10 mg de poudre de Au ont été ajoutés à l'échantillon afin de servir d'étalon interne. Le mélange de poudres a ensuite été dilué dans une graisse pour éviter toute dissémination.

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur une plage angulaire de  $10^\circ$  à  $140^\circ$  avec un pas de  $0.01^\circ$  et un temps de comptage de 0,5 s par angle.

Les affinements des diffractogrammes ont été réalisés par le logiciel Topas [108].

## 6. Spectroscopie d'absorption X (XAS)

Les analyses XAS ont été réalisées au synchrotron SOLEIL, sur la ligne MARS. L'objectif principal était de déterminer le degré d'oxydation des cations et leur proportion respective dans un premier temps avec la collecte de spectres XANES et HERFD. Dans un deuxième temps, des analyses EXAFS ont servi à déterminer les longueurs des liaisons entre les atomes permettant ainsi d'identifier la nature d'éventuels défauts présents dans le matériau. Cette partie va décrire le principe de la technique ainsi que les conditions expérimentales.

### 6.1. Principe XAS

La spectroscopie d'absorption X se base sur l'interaction entre la matière et les photons. Elle consiste à déterminer les énergies d'absorption des photons X qui résultent de l'éjection d'un électron lié vers un niveau d'énergie libre. Les seuils d'absorption, correspondant à l'énergie d'éjection de l'électron, peuvent être déterminés pour les différentes orbitales. Ainsi les seuils K,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $M_1$  etc, correspondent aux électrons éjectés des orbitales 1s, 2s,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , 3s etc. De plus, les énergies sont fonction de la nature de l'atome et de son degré d'oxydation. La spectroscopie d'absorption X est donc sélective chimiquement.

Un spectre XAS, comme représenté sur la Figure 68, est divisé en deux zones :

- une première -10 à +50 eV autour du seuil qui constitue le XANES pour X-ray Absorption Near the Edge Structure. Elle contient des informations sur la structure électronique et l'état de valence de l'atome considéré ainsi que la symétrie locale.

- une deuxième située à des énergies de photons incidents plus élevées que le seuil (de 50 à 1000 eV après le seuil) qui constitue l'EXAFS pour Extended X-Ray Absorption Fine Structure. Des informations sur l'environnement local de l'atome peuvent en être extraites, telles que la distance, la nature, le désordre et le nombre des atomes voisins pour chaque sphère de coordination autour de l'élément sondé.

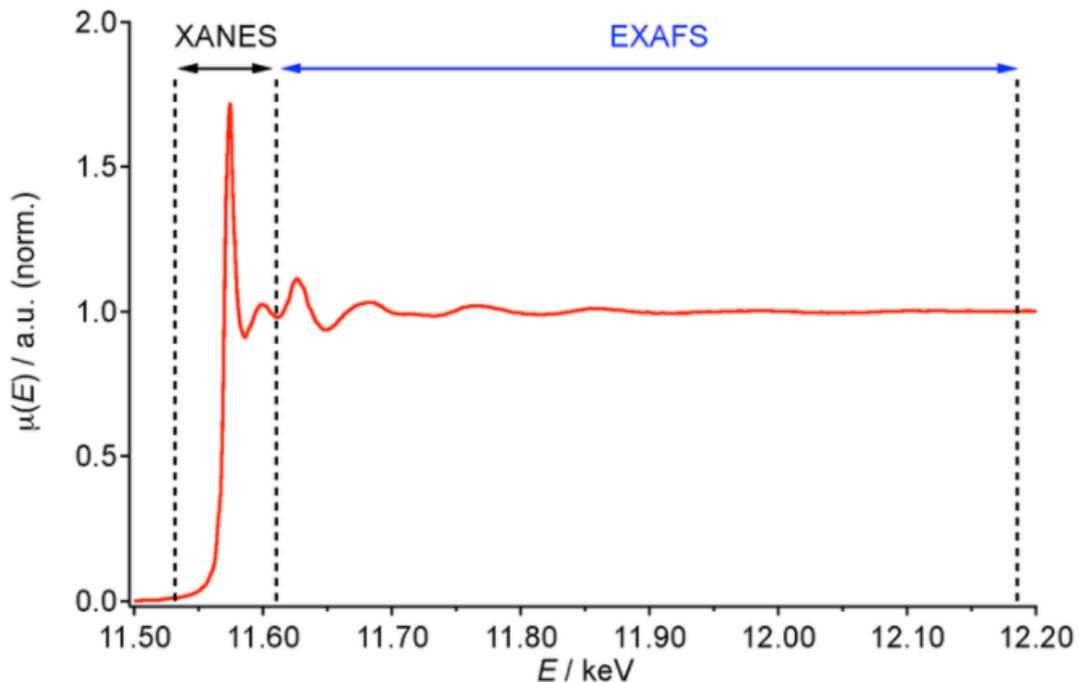


Figure 68 : exemple de spectre d'absorption X.

Dans ce travail, les spectres XANES ont été collectés aux seuils  $M_4$  de U et de Pu, et  $L_3$  de Pu et de Am. Les spectres EXAFS ont été mesurés aux seuils U- $L_3$  et Pu- $L_2$ . Deux modes de mesures, illustrés sur la Figure 69, ont alors été utilisés :

- En mode fluorescence haute résolution à basse énergie (3,7-3,8 keV) pour le HERFD-XANES – High Energy Resolution Fluorescence Detection-X-ray Absorption Near the Edge Structure – des - seuils  $M_4$  de U et Pu.
- En mode transmission et mode fluorescence à haute énergie (17,0-22,7 keV) pour les mesures XANES et EXAFS des seuils  $L_2$ - $L_3$  de U, Pu et Am.

Cela implique deux types de porte-échantillons qui seront présentés dans cette partie ainsi que les conditions expérimentales.

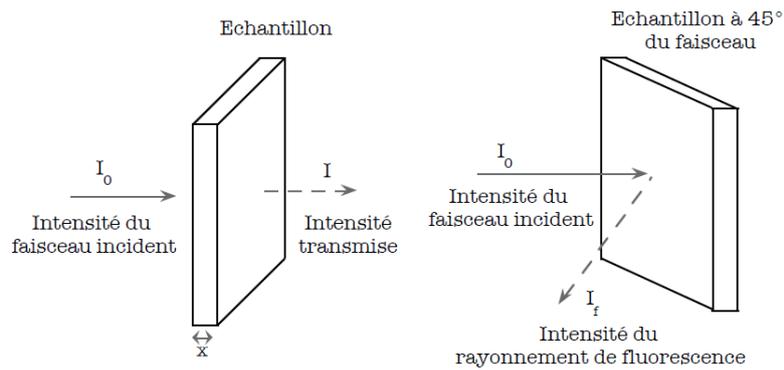


Figure 69 : schémas des mesures en modes transmission et fluorescence.

## 6.2. Préparation et porte-échantillons pour les mesures en modes fluorescence et transmission

L'activité totale autorisée sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL étant limitée à 30 kBq, de faibles quantités (de 3 à 5 mg) ont dû être utilisées. Pour optimiser le rapport signal/bruit, pour chaque composition deux types d'échantillons ont été préparés. Pour les analyses EXAFS, 5 mg de poudre ont été prélevés, et 3 mg pour les analyses HERFD-XANES.

Les postes d'analyses de la ligne MARS ne sont pas équipés de boîtes à gants, et les échantillons radioactifs doivent être conditionnés avant envoi dans un porte-échantillon dédié assurant leur double confinement sans atténuer, ou de façon minimale, le faisceau de rayons X. Le corps du porte-échantillon spécifique aux analyses HERFD-XANES, illustré sur la Figure 70, est composé d'acier inoxydable. Pour atteindre l'échantillon, le faisceau doit traverser deux fenêtres de Kapton, épaisses de 8  $\mu\text{m}$ . Le deuxième porte-échantillon, illustré sur la Figure 71, dédié aux analyses en mode est composé d'une première enceinte de confinement en Teflon, et d'une deuxième enceinte en polyéthylène.

Les matériaux constituant les porte-échantillons (Kapton, Teflon et polyéthylène) sont transparents aux rayons X dans les gammes d'énergie utilisées dans cette étude.



Figure 70 : porte-échantillon assigné aux analyses en mode fluorescence basses énergies en acier inoxydable. Les deux fenêtres laissant passer le faisceau sont en Kapton (jaune).

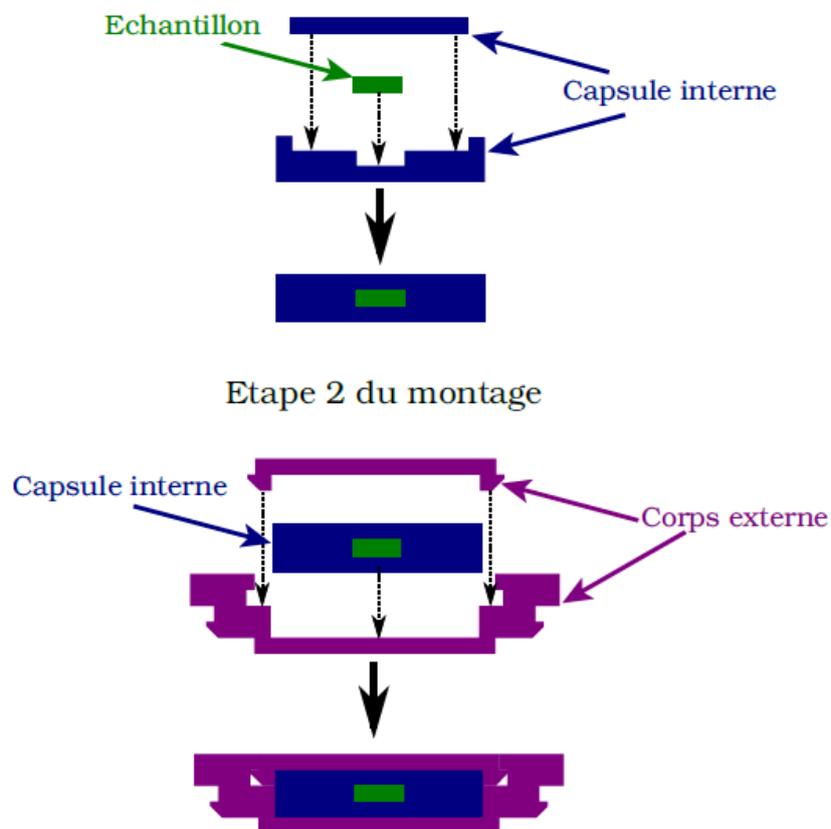


Figure 71 : porte-échantillon pour les analyses en mode transmission. La capsule interne est en Teflon et la capsule externe en polyéthylène.

### 6.3. Conditions expérimentales

L'anneau de stockage du synchrotron SOLEIL fonctionne en mode top-up, donc avec une injection d'électron régulière, permettant d'avoir un courant constant de 500 mA d'énergie 2,5 GeV. La taille du faisceau sur l'échantillon était de 150  $\mu\text{m}$  x 250  $\mu\text{m}$  de largeur à mi-hauteur (H x V). Le monochromateur utilisé pour la sélection des énergies était équipé de deux cristaux. Des cristaux Si(111) ont été utilisés pour les mesures de HERFD-XANES aux seuils  $M_4$  de U et Pu. Pour les mesures XANES et EXAFS aux seuils  $L_3$  de U, Pu et Am et  $L_2$  de Pu, des cristaux de Si(220) ont été utilisés. A basse énergie, l'énergie incidente a été calibrée en utilisant l'absorption au seuil K du potassium d'une pastille de KBr à 3,608 keV. Pour les hautes énergies, la calibration a été réalisée à l'aide des feuilles métalliques d'yttrium (17,038 keV) et de zirconium (17,998 keV) avant chaque changement d'échantillon et de seuil de mesure. Les spectres de HERFD-XANES ont été mesurés en utilisant le spectromètre d'émission disponible sur la ligne et couplé à un détecteur de fluorescence SSD simple élément KETEK. Les raies d'émission  $M_\beta$  de U et Pu, à 3,339 keV et 3,534 keV respectivement, ont été sélectionnées en utilisant la réflexion 220 d'un cristal analyseur Si(220) avec un rayon de courbure de 1 m. Les échantillons étaient orientés à 45° par rapport au faisceau incident. Un ballon rempli d'hélium a été installé entre les échantillons, le cristal et le détecteur afin de réduire l'absorption des rayons X incidents et émis. La résolution énergétique globale du spectromètre d'émission a été déterminée à 1,1 eV à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de diffusion élastique situé au double de l'énergie.

Les données XANES et EXAFS aux seuils  $L_{2,3}$  de U et Pu ont été collectées en mode transmission et fluorescence avec un détecteur Si SSD 4 éléments.

Les spectres HERFD-XANES aux seuils  $M_4$  ont été normalisés au maximum d'absorption. Les spectres XANES aux seuils  $L_3$  ont été normalisés avec des fonctions linéaires pour pré et post-seuil. Les positions des seuils ont été déterminés avec la première valeur nulle de la seconde dérivée. La suppression du pré-seuil, la normalisation et la correction d'auto-absorption ont été réalisés par le logiciel ATHENA [109]. Les spectres HERFD-XANES et XANES ont été affinés à l'aide de combinaisons linéaires des spectres de références afin de quantifier les contributions de U(IV), U(V), U(VI), Pu(III), Pu(IV), Am(III) et Am(IV). L'ensemble des affinements a été obtenu avec un facteur  $\chi^2$  inférieur à 0,04. Un monocristal de  $UO_2$ , fourni par JRC Karlsruhe, a été choisi comme référence pour U(IV) pur. Pour les références de U(V), des spectres au seuil U- $M_4$  de  $U_4O_9$ , de  $U_3O_8$  et de  $\beta-UO_3$ , précédemment collectés sur la ligne ID26 de l'ESRF (Grenoble, France) ont été utilisés [110,111]. L'échantillon de  $PuO_2$  a été obtenu après calcination sous air d'un oxalate  $Pu(IV)(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Des spectres, précédemment collectés sur la ligne ROBL de l'ESRF, aux seuils  $L_3$  de Am et Pu sur des échantillons de  $AmO_2$  [112],  $U_{0.90}Am_{0.10}O_2$  [113] et  $PuF_3$  [114] ont été utilisés comme références pour Am(IV), Am(III) et Pu(III). La nature des phases et la pureté de chaque référence avaient été confirmées par DRX.

Les oscillations EXAFS ont été extraites à l'aide du logiciel ATHENA. Les trajets de diffusion interatomique des phases et leurs amplitudes ont été calculées par le code *ab initio* FEFF 8.40 [115]. Le logiciel ARTEMIS [109] a été utilisé pour affiner simultanément en  $k^1$ ,  $k^2$  et  $k^3$  les spectres expérimentaux. La valeur  $S_0^2$  a été fixée à 0,92 pour le seuil U- $L_3$  et à 1,00 pour le seuil Pu- $L_2$ .

## 7. Microsonde électronique

La microsonde électronique est un équipement dédié à l'analyse de surface par WDS qui donne accès à la composition chimique des échantillons. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. Les électrons excitent les atomes constituant la matière. En revenant à leur état fondamental, ces derniers émettent des photons X dont l'énergie est propre à chaque élément. Le nombre de rayons X émis avec une même énergie est, entre autres, fonction de la concentration de l'élément. Avec l'utilisation d'étalons et la correction des effets de matrice, cette technique permet donc une quantification élémentaire.

Les résultats présentés dans ce travail ont été acquis sur la microsonde électronique CAMECA SX100 installée au laboratoire L26 d'ATALANTE, CEA Marcoule. Toutes les mesures ont été réalisées avec une tension d'accélération de 20 kV en utilisant les raies U  $M_\alpha$ , Pu  $M_\beta$ , Am  $M_\alpha$  (à l'aide de cristaux analyseurs de type PET ou L-PET :  $C_5H_{12}O_4$ ,  $2d = 0,874$  nm), et O  $K_\alpha$  (à l'aide d'un analyseur multicouche de type L-PC1 : W-Si,  $2d = 6,1$  nm). La zone sondée dans ces conditions pour U  $M_\alpha$  et Pu  $M_\beta$  dans  $(U,PuO)_2$  a un diamètre et une profondeur d'environ 0,8  $\mu m$  et 0,5  $\mu m$ , respectivement. Ces dimensions prennent en compte la largeur du faisceau dans les conditions d'analyse (filament tungstène, 20 kV, courant de sonde de 50 nA).

La surface des échantillons doit être la plus plane possible et ces derniers sont donc polis avec la finition « miroir ». Les échantillons polis ont ensuite été décontaminés et métallisés au carbone.

La méthode de quantification élémentaire par microsonde électronique est réalisée en deux étapes. La première consiste à mesurer des profils quantitatifs par la méthode ZAF, qui permet de corriger les effets de matrice et ainsi de déterminer une fonction reliant le nombre de coups mesurés avec la teneur de l'élément considéré. Dans un deuxième temps, les cartographies 2D sont réalisées et la quantification élémentaire peut se faire à partir des profils quantitatifs.

Dans  $(U,Pu)O_2$ , l'intensité des raies  $U M_\alpha$  et  $Pu M_\beta$  est une fonction de la concentration en Pu (ou U) selon une loi affine [116]. Un exemple de cette linéarité, obtenu pour la mesure d'un profil quantitatif de l'échantillon Ph24 irr (voir chapitre 2), est représenté sur la Figure 72.

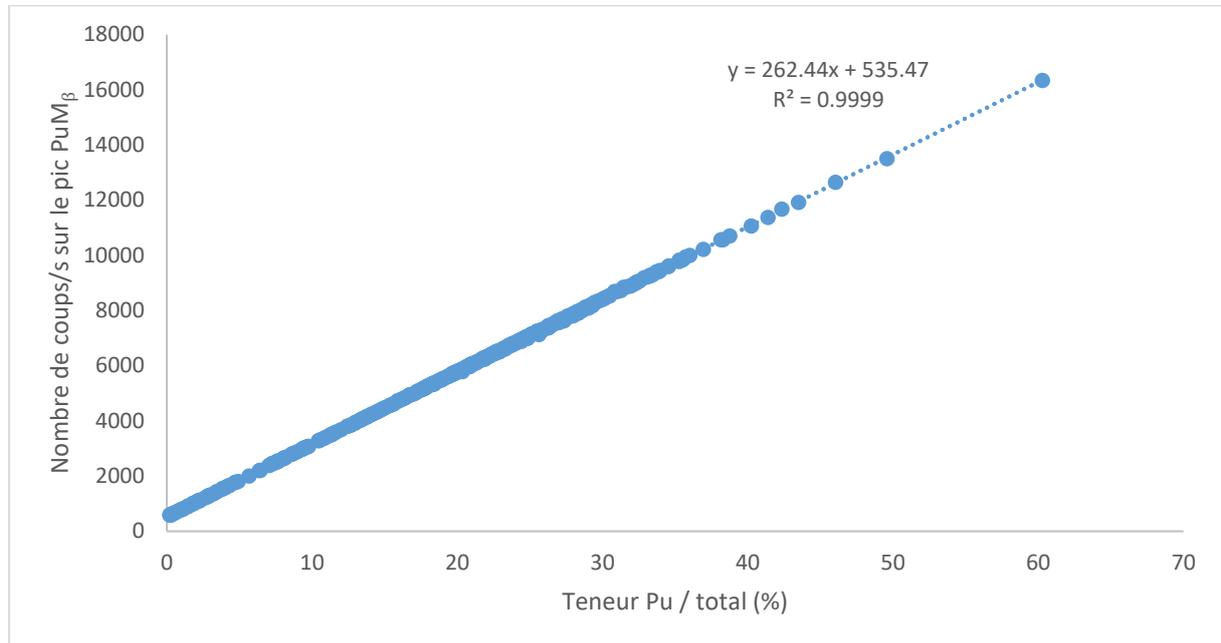


Figure 72 : fonction affine reliant le nombre de coups par seconde sur le pic correspondant à  $PuM_\beta$  en fonction de la teneur en  $Pu/(U+Pu+O)$  en %.

La réalisation de cartographies en plutonium pseudo-quantitatives consiste donc à comparer les distributions des teneurs en plutonium obtenues pour des profils de mesures quantitatives à celles des nombres de coups dans les cartographies en plutonium.

Cette comparaison permet d'ajuster les paramètres a et b de la fonction affine entre le nombre de coups et la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  :

$$[NC] = a \times [\%m(Pu)] + b$$

avec  $[NC]$  le nombre de coups et  $[\%m(Pu)]$  la fraction massique de plutonium (dans l'oxyde) en pourcent. Les coefficients a et b sont ajustés pour chaque cartographie en fonction des profils de mesures quantitatives correspondant à l'échantillon.

Cette méthode permet donc d'estimer la teneur massique en plutonium associée à chaque pixel des cartographies avec une incertitude importante (du fait du faible temps de comptage par point dans les cartographies). La teneur massique moyenne en plutonium sur une cartographie peut alors être obtenue, ainsi que la répartition surfacique par classes de teneurs en plutonium, pour lesquelles l'incertitude élevée de chaque pixel est compensée par le nombre important de points (typiquement  $1024 \times 1024$ ). Cette pseudo-quantification permet également de représenter les cartographies en plutonium en couleur sur la base de l'échelle donnée en Figure 73.

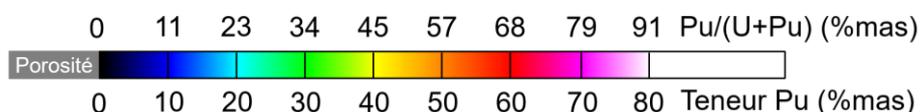


Figure 73 : échelle de couleur utilisée pour la cartographie pseudo-quantifiée en plutonium.

Comme les échantillons analysés dans ce travail présentent des porosités, où le nombre de coups correspondant à la raie  $PuM_{\beta}$  est faible, il est nécessaire de les discriminer pour éviter une confusion avec des amas  $UO_2$ . Pour cela, les cartographies en uranium ont été sommées avec celles en plutonium. Les zones où la somme des coups U et Pu est plus faible que la moyenne ont été alors considérées comme des porosités et affichées en gris dans les représentations 2D.

### 8. Couplage des données microsonde électronique / microscopie Raman

La microsonde électronique et la microscopie Raman sont deux techniques qui permettent d'obtenir des caractéristiques des matériaux à l'échelle du micromètre : respectivement, la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  et les informations relatives aux caractéristiques des bandes Raman. Les données obtenues sont sous forme de matrice 2D où la valeur de la propriété est reliée à ces coordonnées (x,y) de la surface analysée.

Dans le chapitre 3, afin d'acquérir de nouvelles informations, nous avons besoin de coupler les matrices de données Raman et microsonde. Pour cela, il est nécessaire que les pixels des deux cartographies correspondent aux mêmes coordonnées de l'échantillon. L'utilisation d'un pas de mesure identique avec les deux méthodes, par exemple 1  $\mu m$  en Raman et en microsonde, ne suffit pas pour répondre à ce critère. En effet, pour des raisons pratiques, la pastille est dans un premier temps analysée par microscopie Raman puis dans un second temps par microsonde. Or, cette dernière ne permet pas la rotation de l'échantillon une fois installé et un décalage dans l'orientation de la zone à analyser peut être observé. Le traitement de la matrice microsonde doit donc inclure une rotation de la cartographie et la sélection de la surface analysée par Raman. Ce traitement est réalisé grâce au logiciel FIJI [117]. Il convient dans un premier temps de repérer trois points communs, non alignés, aux deux cartographies microsonde et Raman. Ces trois points constituent un repère (x,y). Une macro, rédigée par F. Lebreton, permet de créer une image dont les pixels correspondent à ceux de la cartographie Raman et dont les valeurs des pixels sont les teneurs en plutonium estimées à partir des données de la cartographie microsonde. Un exemple est donné sur la Figure 74.

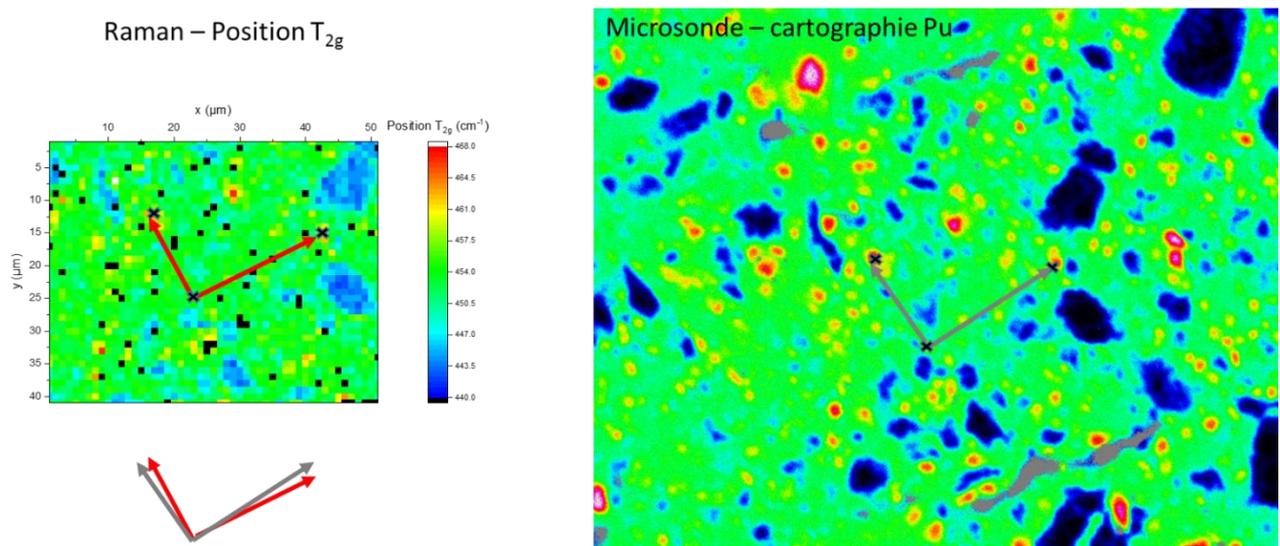


Figure 74 : cartographie Raman (position de la bande  $T_{2g}$ ) et cartographie en Pu obtenue microsonde englobant la cartographie Raman. Les trois points communs entre les cartographies sont repérés par des croix noires et constituent le repère indiquant les nouvelles coordonnées de la cartographie microsonde transformée.

Cette transformation implique la création de nouveaux pixels « microsonde » dont la valeur correspond à la moyenne des quatre voisins lorsque le pas de mesure est de 1  $\mu m$ . Pour s'assurer d'une valeur plus juste, un pas de mesure plus faible est utilisé : 0,2  $\mu m$  pour la cartographie microsonde et

1  $\mu\text{m}$  pour la cartographie Raman. Le pas de mesure étant plus faible avec une surface de faisceau identique, la méthode de caractérisation est dite de sur-échantillonnage. La méthode de conversion pour ensuite retrouver les mêmes pixels que ceux de la cartographie Raman ne prend donc en compte que le pixel microsonde correspondant au centre du pixel Raman. Le nouveau pixel microsonde est créé en moyennant les quatre pixels microsonde voisins comme illustré sur la Figure 75.

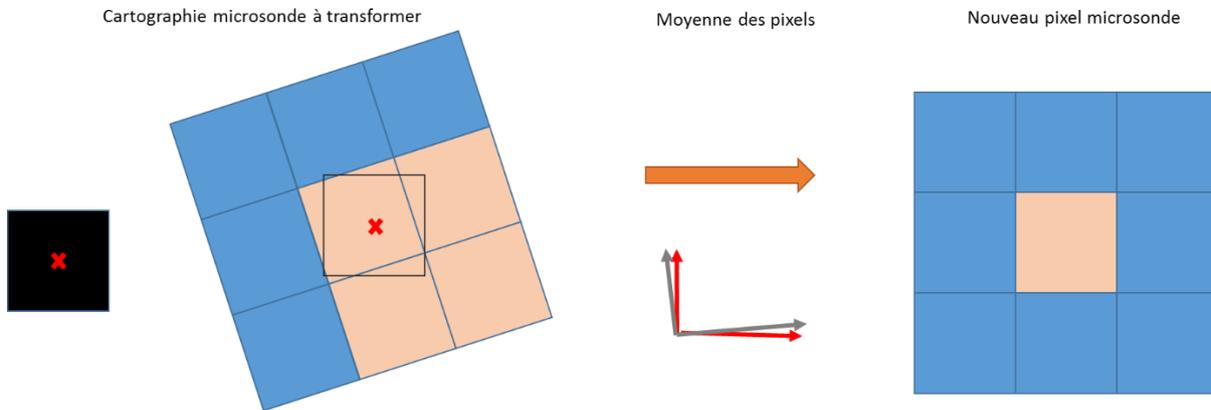


Figure 75 : méthode de transformation des cartographies microsonde pour correspondre aux cartographies Raman.

La nouvelle cartographie microsonde obtenue peut désormais être traitée de manière conventionnelle avec les profils de mesure quantitatifs et être convertie en teneur molaire  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  comme expliqué dans la partie 7. Les matrices microsonde et Raman résultantes de ce traitement correspondent à la même surface de l'échantillon. Des opérations mathématiques (addition, soustraction, transformée par des fonctions...) peuvent ainsi être réalisées. Un schéma représentant l'ensemble du traitement est montré sur la Figure 76.

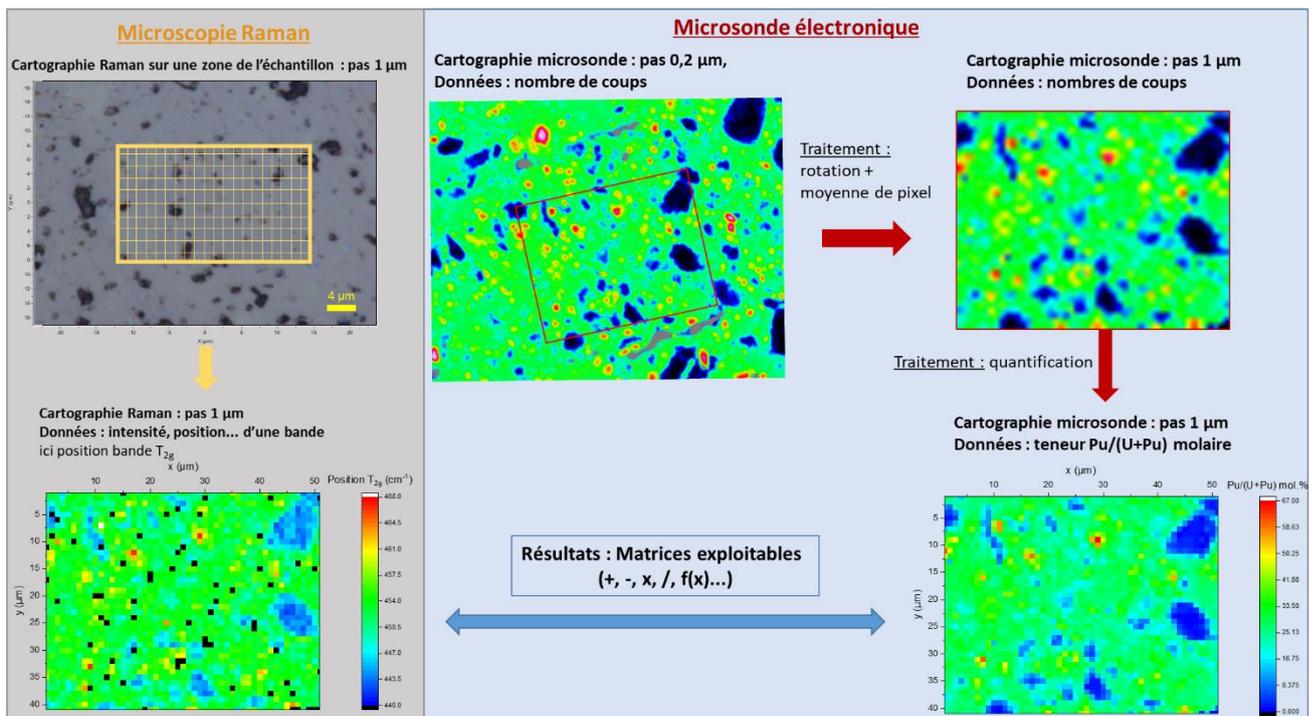


Figure 76 : schéma représentant le traitement nécessaire pour le couplage des cartographies microsonde et Raman.

### Rappels pour le Chapitre 3

**Echantillons utilisés (Tableau 7, chapitre 2) :**

MOX19 MOX23.6-A MOX23.6-B MOX34.7 MOX39.4-A MOX39.4-B MOX45

**Equations utilisées :**

- Loi de Vegard :  $a (\text{Å}) = 5,470 - 0,074 y$  Eq. (6)

- Relation de Duriez *et al.*  $a(\text{Å}) = 5,470 - 0,074 y + 0,32 x$  Eq. (11)

Cette relation permet donc d'obtenir le rapport O/M à partir du paramètre de maille grâce à l'Eq. (23) :

$$\frac{O}{M} = 2 - \left( \frac{a - 5,470 + 0,074y}{0,32} \right) \text{ Eq. (23)}$$

- Relation de Kato *et al.*  $\frac{\Delta a}{a_0} = A_2 \times (1 - e^{B_2 \lambda' t})$  Eq. (13)

Cette relation permet donc d'obtenir le rapport O/M à partir du paramètre de maille « corrigé » du gonflement dû à l'auto-irradiation grâce à l'Eq. (24) :

$$a_0 = \frac{a}{1 + A_2 \times (1 - e^{B_2 \lambda' t})} \text{ Eq. (24)}$$

**Calcul du taux de dommage alpha  $\lambda't$  avec :**

$$\lambda' = C_{Pu} \sum \lambda_i C_i \text{ Eq. (19)}$$

et t le temps d'auto-irradiation

# Chapitre 3 – Etude de l'influence de la teneur en Pu/M, de la sous-stœchiométrie et de l'auto-irradiation sur la position de la bande $T_{2g}$ des spectres Raman de $(U,Pu)O_{2-x}$

*Ce chapitre reprend de manière plus détaillée l'étude publiée dans l'article :  
L. Medyk et al. J. Nucl. Mater **541** (2020) 152439. [118]*

Comme décrit dans le chapitre 1, une variation du paramètre de maille des matériaux  $(U,Pu)O_{2-x}$ ,  $CeO_{2-x}$  ou  $(U,Ce)O_{2-x}$  induit un déplacement de la bande  $T_{2g}$ . Dans  $(U,Pu)O_{2-x}$ , le paramètre de maille dépend de la teneur en Pu/M (où M la fraction molaire des cations U, Pu et Am), de la stœchiométrie en oxygène (x), aussi quantifiée par le rapport O/M, et du taux d'endommagement engendré par l'auto-irradiation et lié à la durée de stockage et à l'isotopie ( $\lambda't$ ). Afin de déterminer et quantifier l'impact de chacun de ces trois facteurs sur le déplacement de la bande  $T_{2g}$ , une étude à effets séparés est présentée dans ce chapitre. Les échantillons étudiés sont des dioxydes  $(U,Pu)O_{2-x}$  à différentes teneurs en Pu/M, auto-irradiés et traités thermiquement dans le but d'annihiler les défauts et fixer leur rapport O/M à 2,00 et à  $\sim 1,98$ .

Ce chapitre détaillera l'élaboration des échantillons puis leur analyse par spectroscopie Raman. Dans un premier temps, les échantillons traités thermiquement et avec un rapport O/M fixé à 2,00 seront étudiés. Ils serviront de référence puisqu'ils sont exempts de défauts dus à un écart à la stœchiométrie en oxygène et à l'auto-irradiation. La seule variante sera donc la teneur en Pu/M, donnée en mol.% dans la suite du texte. En combinant nos données avec celles disponibles dans la littérature, une relation quantitative entre la teneur en Pu/M et la position de la bande  $T_{2g}$  sera proposée. Les échantillons bruts et avec des rapports O/M  $\leq 2,00$  seront ensuite analysés. Les résultats seront comparés avec les échantillons de référence. Une possible corrélation entre le paramètre de maille et la position de la bande  $T_{2g}$  sera alors étudiée.

Les résultats de ce chapitre ont été obtenus suite aux expériences réalisées dans les laboratoires de JRC-Karlsruhe.

## 1. Identification et préparation des échantillons d'intérêt

### 1.1. Sélection et données de fabrication des échantillons

Afin de dissocier les influences de la teneur en Pu/M, de la stœchiométrie en oxygène et de l'auto-irradiation sur la bande  $T_{2g}$ , trois types d'échantillons doivent être analysés :

- auto-irradiés avec un rapport O/M connu,
- de référence, soit sans défauts dus à l'auto-irradiation ou à une non-stœchiométrie en oxygène,
- sous-stœchiométriques en oxygène et sans défauts dus à l'auto-irradiation.

Les deux dernières catégories impliquent de traiter thermiquement les échantillons afin d’annihiler les défauts dus à l’auto-irradiation [43], et ceci, tout en contrôlant la pression partielle d’oxygène de l’atmosphère durant le recuit afin de maîtriser le rapport O/M final des échantillons.

- Echantillons auto-irradiés

Parmi les échantillons de (U,Pu)O<sub>2-x</sub> existant à JRC-KA, cinq teneurs en Pu/M ont été sélectionnées : 19%, 24%, 35%, 40% et 46%, car elles permettent de couvrir la gamme des teneurs d’intérêts pour les combustibles des réacteurs de génération IV. Depuis leur fabrication dans les années 90, du fait de la décroissance radioactive du plutonium, et par conséquent la formation entre autres d’américium, la concentration de plutonium a légèrement diminué. Les valeurs recalculées à la date du 01/10/2018 (date du début des expériences) sont données dans le Tableau 7 dans le chapitre 2. Dans la suite du document, les échantillons étudiés sont nommés MOX suivi de leur teneur en Pu/M (ex. : 35% Pu/M est appelé MOX35) où M prend en compte la fraction molaire de l’uranium, du plutonium et de l’américium. De plus, depuis leur fabrication, les échantillons ont été traités thermiquement pour satisfaire les besoins d’autres études. Depuis la date de leur dernier traitement thermique, une période d’au moins 3 ans s’est écoulée avant la réalisation des analyses présentées ici. Malheureusement, les conditions exactes des recuits (pO<sub>2</sub>, T...) ne sont pas disponibles. Leur rapport O/M doit donc être déterminé.

- Echantillons stœchiométriques (recuit 1)

Afin de fixer leur rapport O/M à 2,00, des fragments des échantillons MOX19, MOX23.6-B, MOX34.7, MOX39.4-B et MOX45.6 ont été recuits pendant 8 heures à 1673K sous Ar/H<sub>2</sub> (6,5%) + 1500 vpm H<sub>2</sub>O. Le taux d’impuretés indiqué par le fournisseur est estimé à 3 ppm de H<sub>2</sub>O et 2 ppm de O<sub>2</sub>. Le potentiel d’oxygène de l’atmosphère est donc  $\mu_{O_2} = -400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

- Echantillons sous-stœchiométriques

Pour obtenir des échantillons sous-stœchiométriques, les échantillons ont été divisés en deux groupes pour subir deux traitements différents :

- Recuit 2 : un fragment des échantillons MOX19, MOX23.6-A, MOX34.7, MOX39.4-A et MOX45.6 : ont été recuits à 1673K pendant 8 heures sous Ar/H<sub>2</sub> 6,5% sec. Le potentiel d’oxygène associé à cette atmosphère est égal à  $-572 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Recuit 3 : un fragment des échantillons MOX19, MOX23.6-A et MOX39.4-A ont été recuits à 1873 K pendant 20 heures sous Ar/H<sub>2</sub> 6,5% sec. Le potentiel d’oxygène déterminé est alors égal à  $-581 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Des courbes de potentiel d’oxygène réalisées à l’aide du logiciel Thermocalc en utilisant la modélisation thermodynamique du ternaire U-Pu-O [8] implémenté dans la base de données TAF-ID [104] sont représentées sur la Figure 77. Ces courbes permettent de déterminer les rapports O/M attendus dans les conditions de recuit utilisées. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : rapports O/M attendus suite aux traitements thermiques réalisés.

Echantillon	MOX19	MOX23.6-A	MOX23.6-B	MOX34.7	MOX39.4-A	MOX39.4-B	MOX45.6
Recuit 1	1,998		1,996	1,991		1,989	1,987
Recuit 2	1,932	1,915		1,868	1,847		1,827
Recuit 3	1,917	1,896			1,822		

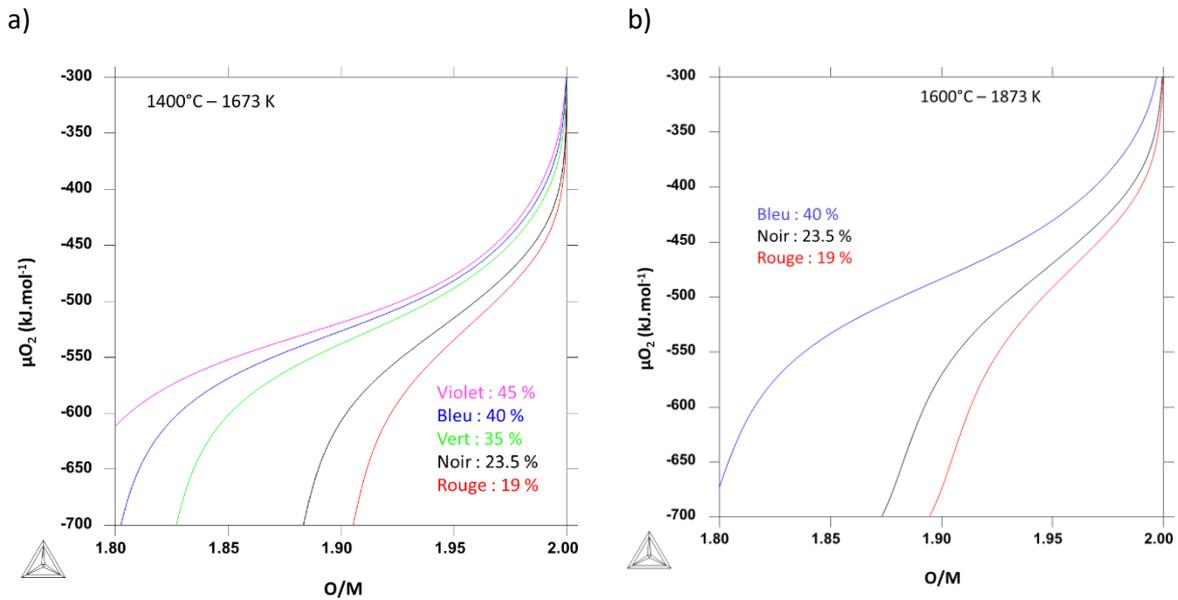


Figure 77 : courbes du potentiel d'oxygène de  $(U,Pu)O_{2-x}$  à différentes teneurs en Pu/M en fonction du rapport O/M à a) 1673 K et b) 1873 K.

## 1.2. Paramètre de maille et rapport O/M

Comme détaillé précédemment dans le Chapitre 1, la relation de Duriez *et al.* Eq. (23) [48] permet de déterminer le rapport O/M d'un échantillon  $(U,Pu)O_{2-x}$  à partir de son paramètre de maille. Cependant, ce calcul s'applique uniquement à un échantillon n'ayant pas subi les effets de l'auto-irradiation qui aurait alors provoqué le gonflement de la maille. Le rapport O/M peut donc être déterminé *via* cette équation à partir de paramètres de maille obtenus suite aux analyses DRX réalisées rapidement après le recuit. Pour les échantillons bruts, donc auto-irradiés pendant trois années, la décroissance radioactive du plutonium et de l'américium a provoqué un gonflement de maille. En connaissant l'isotopie et le temps de stockage, la relation de Kato *et al.* Eq. (24) [43] peut être utilisée pour calculer un paramètre de maille corrigé de ce gonflement. A partir de celui-ci, le rapport O/M peut alors être déterminé par la relation de Duriez *et al.* [48].

Les résultats des caractérisations par DRX sont rassemblés dans le Tableau 11 où sont données pour chaque échantillon les valeurs de paramètres de maille, le nombre de phases et leur proportion respective. Pour les échantillons bruts, les valeurs de paramètres de maille corrigées de l'auto-irradiation *via* la relation Eq. (24) sont également données. Comme cela avait déjà été démontré par une analyse par microsonde électronique [119], les échantillons à 23,6% de Pu/M sont biphasiques. Ils sont composés d'une solution solide  $(U,Pu)O_{2-x}$  majoritaire et d'une phase minoritaire présentant un paramètre de maille très proche de celui de  $UO_2$  et donc assimilable à cette phase. La présence de la phase  $UO_2$  minoritaire est visible sur la Figure 78 par l'épaule située à gauche du pic correspondant à la solution solide. Les affinements Rietveld permettent de quantifier une contribution de cette phase  $UO_2$  à 10% en volume. Seules les valeurs de rapport O/M correspondant la phase  $(U,Pu)O_{2-x}$  et calculées en utilisant la loi de Duriez *et al.* [48] sont données dans le Tableau 11.

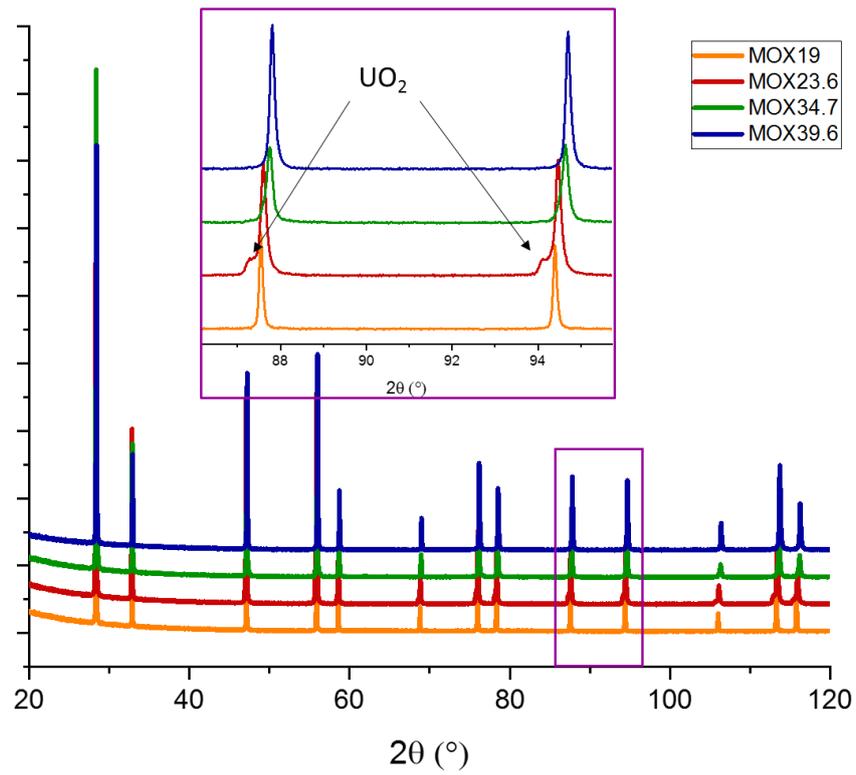


Figure 78 : diffractogrammes des échantillons MOX19 (orange), MOX23.6 (rouge), MOX34.7 (vert) et MOX39.4 (bleu) après traitement thermique à 1673 K sous Ar/H<sub>2</sub> 6,5% sec pendant 8 heures. L'échantillon annealed-MOX23.6 est biphasique comme le démontre la présence de l'épaulement à gauche du pic.

Tableau 11 : paramètres de maille des phases présentes dans les échantillons de (U,Pu)O<sub>2-x</sub> avant et après les différents traitements thermiques. L'incertitude sur les paramètres de maille est 0,001 Å et sur les rapports O/M 0,004. Lorsque les pics de diffraction sont larges, l'échantillon est certainement biphasique. \* Fragment trop petit pour analyses DRX.

		MOX19	MOX23.6-A	MOX23.6-B	MOX34.7	MOX39.4-A	MOX39.4-B	MOX45.6
Recuit 1	Paramètre de maille	5,458		Biphasique 89% - 5,453 11% - 5,468	5,446		5,443	5,439
	Rapport O/M	1,993		1,999	1,995		1,993	1,991
Recuit 2	Paramètre de maille	5,458	Biphasique 90% - 5,453 10% - 5,469		5,446	5,443		*
	Rapport O/M	1,993	1,999		1,995	1,993		
Recuit 3	Paramètre de maille	5,482 pics larges	Biphasique 90% - 5,453 10% - 5,469			5,444		
	Rapport O/M		1,999			1,990		
Bruts	Paramètre de maille	5,481 pics larges	Biphasique 85% - 5,464 15% - 5,472	Biphasique 91% - 5,465 9% - 5,476	5,457	5,450	5,456	5,451
	Paramètre de maille corrigé		5,457	5,458	5,447	5,442	5,448	5,439
	Rapport O/M		1,986	1,983	1,992	1,996	1,978	1,991

Après les traitements thermiques en conditions réductrices ( $\mu\text{O}_2 = -572$  et  $-581$  kJ.mol<sup>-1</sup>), les échantillons n'ont pas atteint le rapport O/M attendu ( $\text{O/M} < 1,95$ ) et sont proches de la stœchiométrie en oxygène avec des rapports  $\text{O/M} > 1,99$ . Il est probable qu'une ré-oxydation a eu lieu au cours du refroidissement. Les échantillons issus des trois traitements thermiques sont donc tous regroupés en fonction de leur teneur et un paramètre moyen sera utilisé dans la suite de l'étude.

Dans la suite du manuscrit, les échantillons recuits seront identifiés par l'appellation annealed-MOX, en contraste avec les échantillons bruts qui seront appelés aged-MOX. Dans les deux cas, le chiffre suivant MOX correspond à la teneur Pu/M.

Les échantillons aged-MOX34.7, aged-MOX39.4-A et aged-MOX45.6 sont également proches de la stœchiométrie, avec des rapports O/M compris entre  $(1,991 \pm 0,004)$  et  $(1,999 \pm 0,004)$ . En revanche, les échantillons aged-MOX23.6-B et aged-MOX39.4-B sont restés sous-stœchiométriques en oxygène avec des rapports  $\text{O/M} < 1,99$ . Les différences observées entre les échantillons bruts peuvent être dues aux conditions de stockage ou de traitement thermique du dernier recuit.

Le Tableau 12 regroupe donc les paramètres de maille et rapports O/M considérés dans la suite de l'étude.

Tableau 12 : paramètres de maille (Å) des échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> bruts de vieillissement puis après traitement thermique. L'incertitude des paramètres de maille est 0,001 Å, et celle des rapports O/M 0,004.

Teneur en Pu/M	Echantillons « aged »			Echantillons « annealed »	
	Paramètre de maille	Paramètre de maille corrigé de l'auto-irradiation via Eq. (24)	Rapport O/M déterminé via Eq. (23)	Paramètre de maille	Rapport O/M déterminé via Eq. (23)
MOX19				5,458	1,993
MOX23.6-A	Biphasique : 1 <sup>ère</sup> phase 85% = 5,464 2 <sup>ème</sup> phase 15% = 5,472	1 <sup>ère</sup> phase = 5,457	1 <sup>ère</sup> phase = 1,986		
MOX23.6-B	Biphasique : 1 <sup>ère</sup> phase 91% = 5,465 2 <sup>ème</sup> phase 9% = 5,476	1 <sup>ère</sup> phase = 5,458	1 <sup>ère</sup> phase = 1,983	Biphasique : 1 <sup>ère</sup> phase 90% = 5,453 2 <sup>ème</sup> phase 10% = 5,469	1 <sup>ère</sup> phase = 1,999
MOX34.7	5,457	5,447	1,992	5,446	1,995
MOX39.4-A	5,450	5,442	1,996		
MOX39.4-B	5,456	5,448	1,978	5,443	1,993
MOX45.6	5,451	5,439	1,991	5,439	1,991

Pour une meilleure visibilité, l'ensemble des paramètres de maille rapportés dans le Tableau 12 ainsi que la loi de Vegard couvrant la gamme de composition UO<sub>2,00</sub>-PuO<sub>2,00</sub> Eq. (6) sont présentés en fonction de la teneur en Pu/M sur la Figure 79. La loi de Vegard, qui correspond également à la loi de Duriez pour x = 0, sert de référence pour les échantillons (U,Pu)O<sub>2,00</sub>, stœchiométriques et sans gonflement dû à l'auto-irradiation. Les points des échantillons sous-stœchiométriques en oxygène et/ou auto-irradiés se trouvent alors au-dessus de la droite et les sur-stœchiométriques au-dessous.

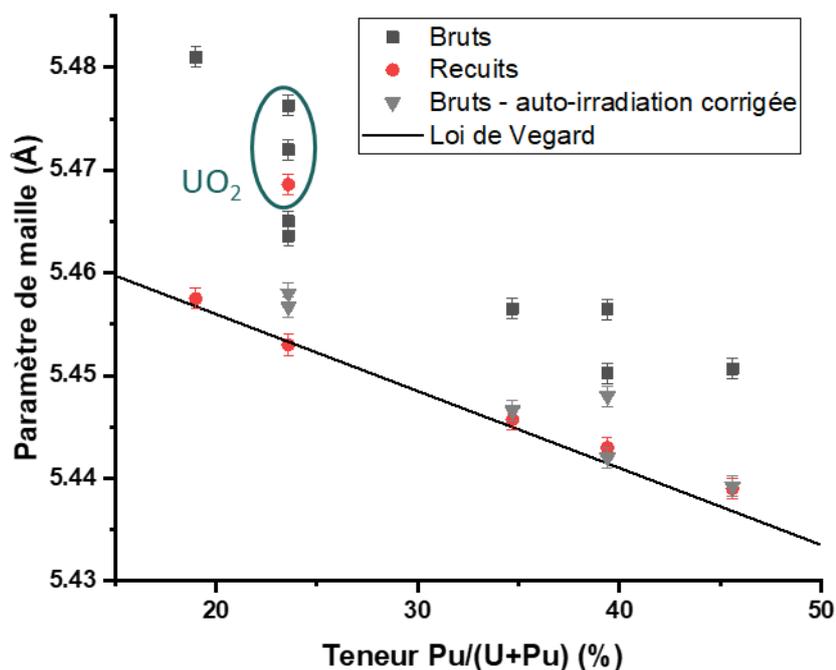


Figure 79 : paramètres de maille (Å) déterminés pour les échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> étudiés en fonction de leur teneur en Pu/M (mol.%) ; les carrés gris correspondent aux mesures réalisées sur les échantillons bruts de vieillissement, les cercles rouges à celles réalisées après traitement thermique et les triangles gris aux mesures réalisées sur les échantillons bruts puis corrigées de l'effet de l'auto-irradiation selon la relation Eq. (24). La loi de Vegard allant de UO<sub>2,00</sub> à PuO<sub>2,00</sub> (ligne noire) est ajoutée pour référence.

## 2. Quantification de l'influence de la teneur en Pu/M sur la position de la bande T<sub>2g</sub>

Les études de Elorrieta *et al.* et de Böhrer *et al.* [7,8] ont montré l'influence de la teneur en Pu/M sur la position de la bande T<sub>2g</sub> (cf. Chapitre 1) avec un déplacement vers les hautes fréquences en lien avec l'augmentation de la concentration en Pu dans (U,Pu)O<sub>2,00</sub>. Cependant, aucune analyse quantitative n'a été réalisée jusqu'à présent.

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux échantillons stœchiométriques en oxygène et traités thermiquement. Ainsi, la seule variable modifiant le paramètre de maille sera la teneur en Pu/M. L'objectif est de mettre en évidence l'éventuelle relation entre la position de la bande T<sub>2g</sub> et la teneur en Pu/M et donc du paramètre de maille.

Pour cela, les échantillons ont été analysés en utilisant le spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 décrit dans le chapitre 2. Les échantillons étaient des fragments de pastilles grossièrement broyées manuellement dans un mortier. Ils n'ont ensuite pas été polis, par conséquent leur surface était très irrégulière et la zone analysée n'était pas forcément perpendiculaire au faisceau laser. Cela a pu induire une perte de résolution spectrale et donc un élargissement des bandes Raman, notamment de la bande T<sub>2g</sub>.

Pour obtenir une meilleure statistique, plusieurs spectres ont été collectés en différents points des échantillons. Comme pour une cartographie, la moyenne de ces spectres ou des valeurs des caractéristiques des bandes (intensité, position, largeur), permet de s'affranchir des effets d'une possible hétérogénéité de la teneur en Pu/M dans les échantillons et de la non-planéité de leur surface.

Pour chaque teneur, un exemple représentatif des spectres Raman collectés après traitement thermique est montré sur la Figure 80. La bande  $T_{2g}$  peut être observée entre 450 et 465  $\text{cm}^{-1}$  et les valeurs moyennes de chaque teneur sont rassemblées dans le Tableau 13.

Une bande moins intense associée au mode  $T_{1u}LO$  est visible autour de 580  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les plus faibles teneurs en Pu/M, 19% et 23,5%, la bande  $2 T_{1u}LO$  peut être observée à environ 1150  $\text{cm}^{-1}$ . La disparition de cette bande avec l'augmentation de la teneur en Pu/M a déjà été mise en évidence par Elorrieta *et al* [7].

De plus, une bande supplémentaire, encore non attribuée dans la littérature, est présente autour de 900  $\text{cm}^{-1}$ . Il est intéressant de noter que cette position est proche de la valeur attendue pour la première harmonique du mode  $T_{2g}$ . Elle recoupe partiellement une large bande située entre 950  $\text{cm}^{-1}$  et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , gamme spectrale où Villa-Aleman *et al.* [71] ont identifié la bande correspondant à la transition électronique  $\Gamma_1-\Gamma_4$  rendue possible par le champ cristallin de la structure c.f.c. Cependant, à défaut d'expériences plus poussées, l'attribution non ambiguë de ces deux dernières bandes reste prématurée.

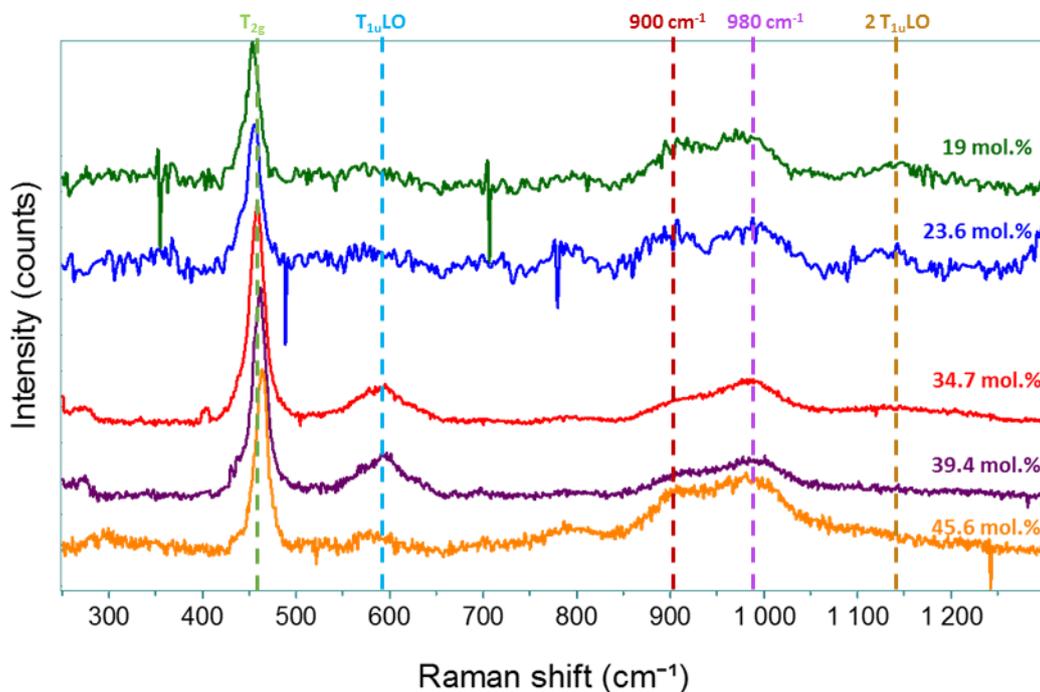


Figure 80 : spectres Raman des échantillons traités thermiquement (annealed) à différentes teneurs en Pu/M ; longueur d'onde laser utilisée 532 nm – réseau 1800 t/mm.

Tableau 13 : nombre de mesures et positions moyennes de la bande  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) des spectres Raman des échantillons traités thermiquement (annealed).

Echantillon	Position moyenne bande $T_{2g}$ « annealed » ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nombre de mesures
MOX19	$452,8 \pm 0,4$	23
MOX23.6-B	$454,6 \pm 0,6$	26
MOX34.7	$459,0 \pm 1,0$	8
MOX39.4-B	$460,5 \pm 0,5$	13
MOX45.6	$462,7 \pm 1,0$	8

Sur la Figure 81, la position de la bande  $T_{2g}$  a été tracée en fonction de la teneur en Pu/M et des valeurs de paramètre de maille données dans le Tableau 12. Ces nouveaux résultats combinés avec ceux

disponibles dans la littérature [7,8,10,72] permettent une représentation plus précise de la gamme de teneur Pu/M de 0 à 100%.

Compte-tenu que seuls des (U,Pu)O<sub>2</sub> stœchiométriques en oxygène sont considérés dans cette partie, ne seront conservées uniquement les données obtenues sur des échantillons dont le rapport O/M est compris entre 1,99 et 2,01.

Dans leurs travaux, Elorrieta *et al.* [7] précisent que leurs résultats ont été obtenus sur des échantillons ayant subi un recuit visant à rétablir un rapport O/M à 2,00. Cependant, aucun résultat d'analyse confirmant la stœchiométrie des échantillons (DRX, ATG...) n'est mentionné dans la référence [7]. Ces données n'ont donc pas été retenues ici.

Le Tableau 14 résume l'ensemble des données disponibles dans les travaux considérés. Celles en rouge (+ symbole \*), en raison leurs valeurs de O/M, ne seront néanmoins pas prises en compte dans les ajustements numériques réalisés par la suite.

Tableau 14 : rapports O/M des échantillons étudiés dans ce travail et dans la littérature, calculés à partir des paramètres de maille déterminés par DRX.

Teneur Pu/M (mol.%)	Paramètre de maille mesuré (Å) ± 0,001	Rapport O/M ± 0,001	Réf.
3,7	5,468	1,999	Böhler <i>et al.</i> [8]
9*	5,471*	1,976*	Böhler <i>et al.</i> [8]
25	5,455	1,990	Böhler <i>et al.</i> [8]
40*	5,447*	1,981*	Böhler <i>et al.</i> [8]
50*	5,438*	1,985*	Böhler <i>et al.</i> [8]
80	5,401	2,002	Böhler <i>et al.</i> [8]
90	5,406	1,992	Böhler <i>et al.</i> [8]
100	5,398	1,995	Böhler <i>et al.</i> [8]
0	5,470	2,000	Omichi <i>et al.</i> [21]
24	5,453	1,998	Talip <i>et al.</i> [10]
2,5	5,468	2,000	E. De Bona [72]
10	5,463	1,999	E. De Bona [72]
19	5,458	1,995	Ce travail
23,6	5,453	1,999	Ce travail
34,7	5,446	1,995	Ce travail
39,4	5,443	1,992	Ce travail
45,6	5,439	1,991	Ce travail

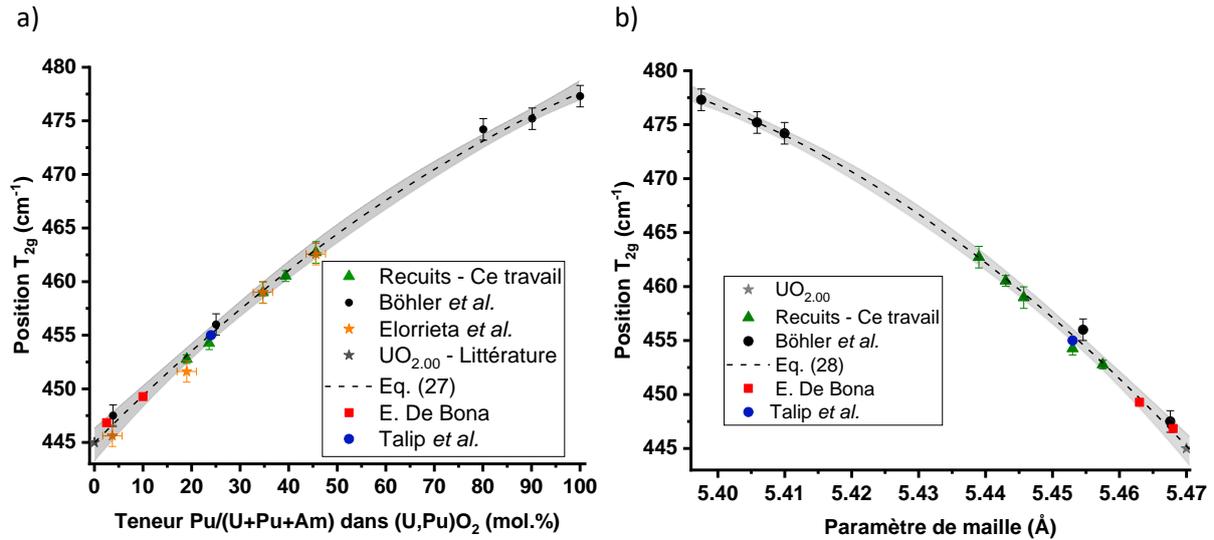


Figure 81 : position de la bande  $T_{2g}$  des spectres Raman de  $(U,Pu)O_2$  traités thermiquement (triangles verts), en fonction a) de la teneur en Pu/M en %. b) du paramètre de maille en Å [118]. Comparaison avec les données de la littérature : Böhler et al. [8] (cercles noirs) –  $UO_2$  [2,3,21–24] (étoile grise), E. De Bona [72] (carrés rouges), Talip et al. [10] (points bleus), Elorrieta et al. [7] (étoiles oranges). En l'absence de mesure de leur paramètre de maille par DRX, les données relatives aux échantillons étudiés par Elorrieta et al. [7] n'ont pas été prises en compte dans l'affinement.

Les figures représentant les positions de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la teneur Pu/M et du paramètre de maille sont représentées en Figure 81. Les points peuvent être affinés avec un polynôme de second degré. Néanmoins, en fonction du logiciel utilisé (Excel, OriginLab ou Kaleidagraph) et donc de la méthode de minimisation associée, les coefficients des polynômes n'étaient pas identiques. Ceci révèle donc un problème de solution non univoque dans le processus d'affinement. Cependant, les graphes inverses, représentant la teneur en Pu/M et le paramètre de maille en fonction de la position de la bande  $T_{2g}$ , peuvent être affinés par des fonctions racines, Eq. (25) et Eq. (26) respectivement, dont les coefficients étaient identiques. Par conséquent, les équations Eq. (27) et Eq. (28) des fonctions polynomiales correspondant aux Figure 81a et b, n'ont pas été déterminées d'un affinement direct des points expérimentaux mais à partir des équations Eq. (25) et Eq. (26).

$$\%Pu = k_1 \times \sqrt{k_2 - \omega} + k_3 \quad \text{Eq. (25)}$$

$$a = h_1 \times \sqrt{h_2 - \omega} + h_3 \quad \text{Eq. (26)}$$

$$\omega = A \times \%Pu^2 + B \times \%Pu + C \quad \text{Eq. (27)}$$

$$\omega = A' \times a^2 + B' \times a + C' \quad \text{Eq. (28)}$$

avec  $\omega$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), la position de la bande  $T_{2g}$ ,  $\%Pu$  (%) la teneur en Pu/M des échantillons stœchiométriques et  $a$  le paramètre de maille (Å).

Les valeurs des paramètres ainsi que les incertitudes associées obtenues après affinement sont données dans le Tableau 15 :

Tableau 15 : coefficients et incertitudes associées des équations Eq. (25), Eq. (26), Eq. (27) et Eq. (28).

<b>Eq. (25)</b>	$k_1 = (-28,2 \pm 1,0) \text{ cm}^{1/2}$	$k_2 = (485,7 \pm 1,9) \text{ cm}^{-1}$	$k_3 = (180,0 \pm 8,4)$
<b>Eq. (26)</b>	$h_1 = (1,861 \pm 0,040) \times 10^{-2} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{Å}$	$h_2 = (482,1 \pm 1,0) \text{ cm}^{-1}$	$h_3 = (5,3569 \pm 0,0024) \text{ Å}$
<b>Eq. (27)</b>	$A = -1,2559 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$B = 4,5215 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$C = 4,4498 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$
<b>Eq. (28)</b>	$A' = -2,8874 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Å}^{-2}$	$B' = 3,0935 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Å}^{-1}$	$C' = -8,2376 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

La position de la bande  $T_{2g}$  dépend donc de la teneur en Pu/M selon Eq. (27) et du paramètre de maille selon l'Eq. (28). De plus, dans l'Eq. (27) donnant la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la teneur en Pu/M (cf. Figure 81a), l'ordonnée à l'origine, correspondant donc à la position pour  $UO_{2,00}$ , est égale à  $445,0 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature ( $444\text{-}445 \text{ cm}^{-1}$ ) pour  $UO_{2,00}$  [64,70,73,84,120,121]. Pour %Pu = 100% correspondant donc à  $PuO_{2,00}$ , la position de la bande  $T_{2g}$  calculée avec Eq. (27) est égale à  $477,8 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est également cohérent avec les résultats de la littérature compris entre  $476$  et  $478 \text{ cm}^{-1}$  [66,68,71,84,121].

En utilisant la loi de Vegard Eq. (6), applicable au système  $(U,Pu)O_{2,00}$ , une équation (Eq. (29)) liant la position de la bande  $T_{2g}$  à la teneur en Pu/M peut être déduite de l'équation Eq. (28).

$$\omega = h_2 - \left( \frac{5.47 - 0.00074 \times \%Pu - h_3}{h_1} \right)^2 \quad \text{Eq. (29)}$$

Où  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$  sont les coefficients déterminés pour l'Eq. (26),  $\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  est la position de la bande  $T_{2g}$  et %Pu (%) la teneur en Pu/M dans  $(U,Pu)O_{2,00}$ .

La comparaison de cette fonction (courbe rouge) avec l'équation Eq. (27) (ligne noire) est tracée Figure 82. Sur toute la gamme de teneur Pu/M, la différence de position de la bande  $T_{2g}$  entre les deux courbes n'est jamais supérieure à  $1 \text{ cm}^{-1}$ , valeur de l'incertitude instrumentale. Par conséquent, l'hypothèse de considérer tous les échantillons possédant un rapport  $1,99 < O/M < 2,01$  comme stœchiométriques est pertinente.

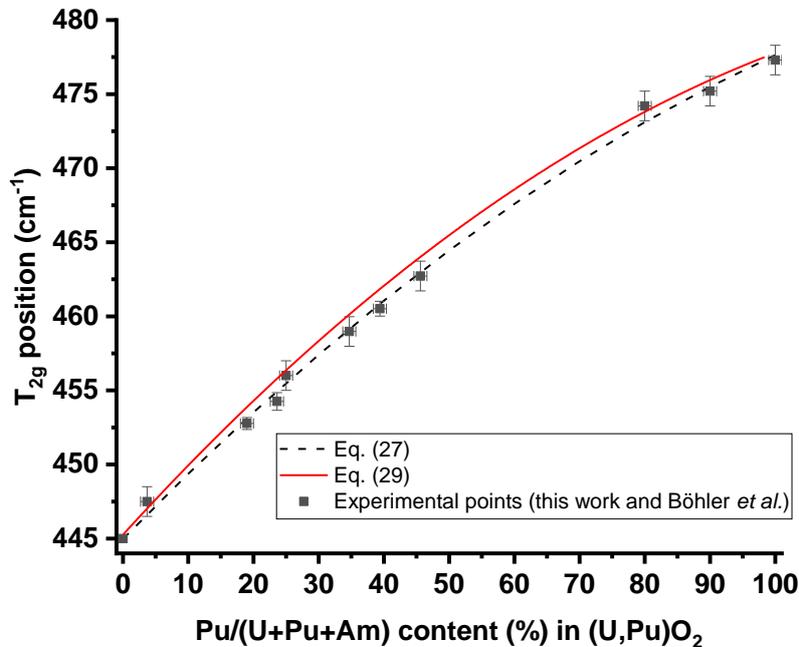


Figure 82 : comparaison entre la courbe de la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la teneur en Pu/M (mol.%) obtenue à partir de l'Eq. (27) (ligne noire en pointillés) et la courbe théorique pour  $O/M = 2,00$  obtenue via l'Eq. (29) (ligne rouge). Les points noirs correspondent aux points expérimentaux de ce travail et des études de Böhler et al. [8], E. De Bona [72] et Talip et al. [10].

Dans cette partie, l'influence de la teneur en Pu/M sur les spectres Raman a donc pu être quantifiée. En étudiant des échantillons recuits et stœchiométriques, deux équations ont pu être établies. La première exprime la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction de la teneur en Pu/M et la deuxième lie la position de la bande  $T_{2g}$  au paramètre de maille. L'étude suivante sur les échantillons bruts va mettre en évidence simultanément les effets de l'auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur la position de la bande  $T_{2g}$ .

### 3. Etude de l'influence de l'auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur la position de la bande $T_{2g}$

Jusqu'à présent, seuls deux auteurs se sont intéressés aux effets de l'auto-irradiation sur les spectres Raman de  $(U,Pu)O_2$  et aucune étude ne porte encore sur l'effet de la sous-stœchiométrie. En exploitant les données obtenues sur des échantillons bruts avec des rapports O/M compris entre 1,978 et 1,996, l'influence de ces deux facteurs sur la position de la bande  $T_{2g}$  peut être étudiée.

Dans la partie précédente, l'influence de la teneur en Pu/M a été mise en évidence pour les échantillons stœchiométriques et sans défauts induits par l'auto-irradiation. En comparant les échantillons stœchiométriques recuits avec les échantillons bruts stœchiométriques (aged-MOX34,7, aged-MOX39.4-A et aged-MOX45.6), les effets des défauts induits par l'auto-irradiation pourront être mis en évidence. Les conséquences de la sous-stœchiométrie pourront être ensuite étudiées en comparant les échantillons bruts stœchiométriques avec les échantillons bruts sous-stœchiométriques (aged-MOX23.6-A, aged-MOX23.6-B et aged-MOX39.4-B).

Les spectres Raman collectés sur les échantillons bruts sont rassemblés et comparés aux spectres des échantillons traités thermiquement dans la Figure 83. Les bandes  $T_{2g}$ ,  $T_{1uLO}$  et  $2 T_{1uLO}$  sont retrouvées sur les spectres des échantillons bruts aux mêmes positions que pour les spectres des échantillons recuits. La déconvolution des spectres par ces trois bandes permet d'obtenir leurs caractéristiques (position, largeur et intensité). Les valeurs moyennes sont résumées dans les Tableau 16 et Tableau 17.

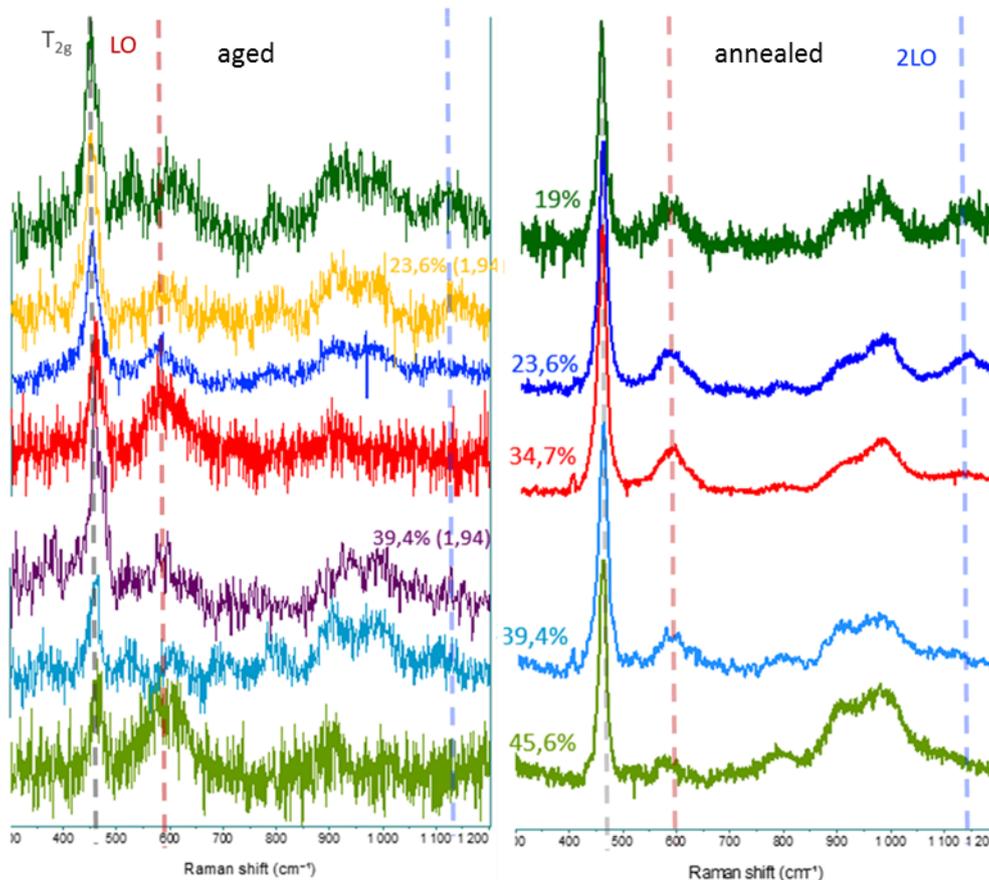


Figure 83 : spectres Raman des échantillons bruts (aged) et traités thermiquement (annealed) à différentes teneurs en Pu/M ; longueur d'onde laser utilisée 532 nm (sauf pour aged-MOX34,7 et aged-MOX45,6 : 633 nm) – réseau 1800 t/mm.

### 3.1. Largeur de la bande $T_{2g}$

Comme détaillé dans le Chapitre 1, la largeur d'une bande dépend entre autres du désordre local autour des atomes impliqués dans la vibration correspondante. Plus le désordre sera important, plus une bande sera large. Par exemple, la sous-stœchiométrie en oxygène induit un désordre local qui peut influencer sur la largeur de raie. De plus, dans les échantillons comportant du Pu, le désordre est en partie créé par la décroissance radioactive. Villa-Aleman *et al.* [86] mettent en évidence, dans un échantillon de  $^{240}\text{PuO}_2$ , une corrélation entre l'élargissement de la bande  $T_{2g}$  et le gonflement de la maille pour une durée de 2,3 ans. Ainsi, ils ont observé une augmentation de 80% de la largeur entre l'échantillon recuit et celui âgé de 2,3 ans, période durant laquelle le gonflement de la maille a atteint 95% de celui à saturation. Cette valeur a été déterminée en fonction de l'isotopie et *via* l'équation Eq. (13).

Dans notre étude, la largeur moyenne de la bande  $T_{2g}$  pour chaque teneur des échantillons bruts et recuits est notée dans le Tableau 16 ainsi que le pourcentage de gonflement de la maille en fonction de la valeur de saturation. Les valeurs de  $\lambda't$ , assimilées au taux de décroissance alpha et liées à la quantité de défauts formés par l'auto-irradiation, ont également été déterminées. La grandeur  $\lambda't$  permet de s'affranchir de l'isotopie des échantillons et autorise une comparaison entre différentes compositions chimiques. L'échantillon étudié par Villa-Aleman *et al.* a notamment atteint un  $\lambda't$  de  $2,43 \times 10^{-4}$  en 2,3 ans.

Tableau 16 : largeur moyenne de la bande  $T_{2g}$  et augmentation de la largeur due à l'auto-irradiation. Le symbole \* correspond aux échantillons bruts sous-stœchiométriques.  $\lambda't$  est la dose alpha reçue par les échantillon durant le temps  $t$ , où  $\lambda'$  est la constante de décroissance alpha comme définis par [43].

Echantillon	Défauts alpha accumulés $\lambda't$	% de saturation	Largeur moyenne de la bande $T_{2g}$ ( $cm^{-1}$ ) – aged	Largeur moyenne de la bande $T_{2g}$ ( $cm^{-1}$ ) – annealed	Augmentation de la largeur (%) induite par l'auto-irradiation
MOX19	$3,08 \times 10^{-5}$	38	31,0	17,4	78,4
MOX23.6 - A	$5,09 \times 10^{-5}$	58	26,1*	20,4	27,6*
MOX23.6 - B	$5,09 \times 10^{-5}$	58	28,2*		37,3*
MOX34.7	$8,11 \times 10^{-5}$	78	27,4	17,9	52,8
MOX39.4 - A	$6,07 \times 10^{-5}$	68	29,8	19,1	56,2
MOX39.4 - B	$6,07 \times 10^{-5}$	68	22,3*		16,9*
MOX45.6	$1,07 \times 10^{-4}$	87	22,4	16,3	37,6

La comparaison des largeurs avant et après traitement thermique indique une augmentation comprise entre 17% et 78% pour les aged-MOX23.5-A et –B et le aged-MOX39.4-B. La Figure 84 représente cette variation en fonction de  $\lambda't$ . Pour une meilleure lecture de ce graphe, les points bruts stœchiométriques (bleus) sont différenciés des points bruts sous-stœchiométriques (orange). En effet, le recuit, en plus d'éliminer les défauts dus à l'auto-irradiation, a induit l'augmentation du rapport O/M à 2,00 pour trois échantillons.

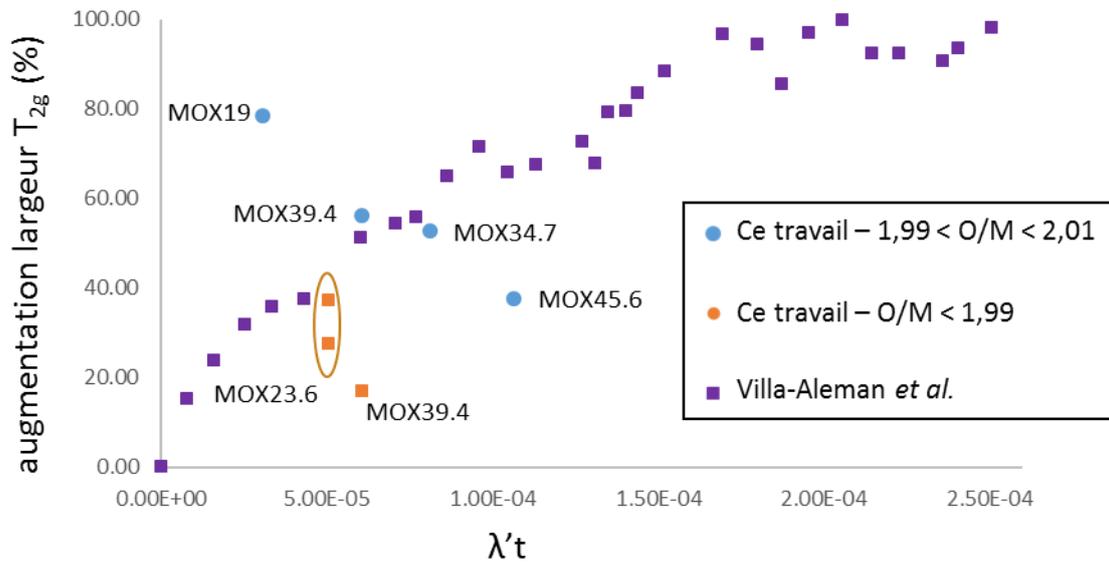


Figure 84 : augmentation de la largeur de la bande  $T_{2g}$  due à l'auto-irradiation en fonction du taux de défauts alpha accumulés. En bleu les échantillons stœchiométriques, en orange les échantillons sous-stœchiométriques et en violet les points de Villa-Aleman et al [86].

Les variations de largeur avant et après recuit observées pour les MOX ne sont pas en accord avec les résultats obtenus par Villa-Aleman. Pour les échantillons MOX, la largeur de la bande  $T_{2g}$  augmente moins fortement pour les plus hauts  $\lambda't$  alors que l'inverse est observé pour les échantillons de Villa-Aleman et al.

Pour tenter d'expliquer cette différence entre nos résultats et ceux de littérature, les valeurs brutes de la largeur pour les échantillons bruts et recuits sont tracées en fonction de  $\lambda't$  sur la Figure 85.

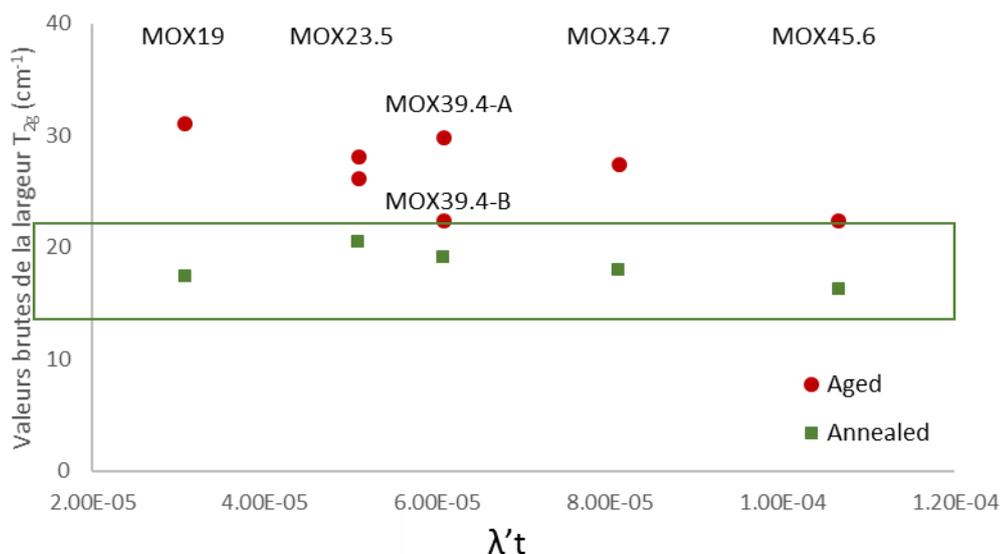


Figure 85 : valeur de la largeur de la bande  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de  $\lambda't$  des échantillons bruts (cercles rouges) et recuits (carrés verts).

Après recuit, les largeurs sont environ égales à  $20 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons. Les valeurs d'augmentation de la largeur ne dépendent donc que des échantillons bruts. La différence de largeur entre ces derniers peut être expliquée par une différence d'homogénéité de la répartition cationique. Cette dernière serait alors peu homogène dans l'échantillon MOX19 contrairement à l'échantillon MOX45.6. Les traitements thermiques corrigeraient cette différence et l'augmentation de largeur observée dans la Figure 84 ne correspondrait alors pas à l'effet de l'auto-irradiation ou de la sous-stœchiométrie. Pour pouvoir conclure sur l'effet qu'ont ces deux paramètres sur la largeur de la bande  $T_{2g}$ , des échantillons homogènes, ou à distribution cationique identique, doivent être étudiés.

### 3.2. Position de la bande $T_{2g}$

Les positions moyennes de la bande  $T_{2g}$  sont données dans le Tableau 17 et tracées en fonction de la teneur en Pu/M et du paramètre de maille dans la Figure 86.

Tableau 17 : position moyenne de la bande  $T_{2g}$  pour chaque teneur et nombre de mesures.

Teneur en Pu/M (mol.%)	Position moyenne bande $T_{2g}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) – « aged »	Nombre de mesures
MOX19	$449,3 \pm 0,8$	4
MOX23.6 – A	$452,8 \pm 1,2$	4
MOX23.6 – B	$452,5 \pm 5,4$	3
MOX34.7	$457,5 \pm 2,0$	1
MOX39.4 – A	$460,5 \pm 2,3$	5
MOX39.4 – B	$458,8 \pm 2,0$	3
MOX45.6	$462,4 \pm 1,3$	4

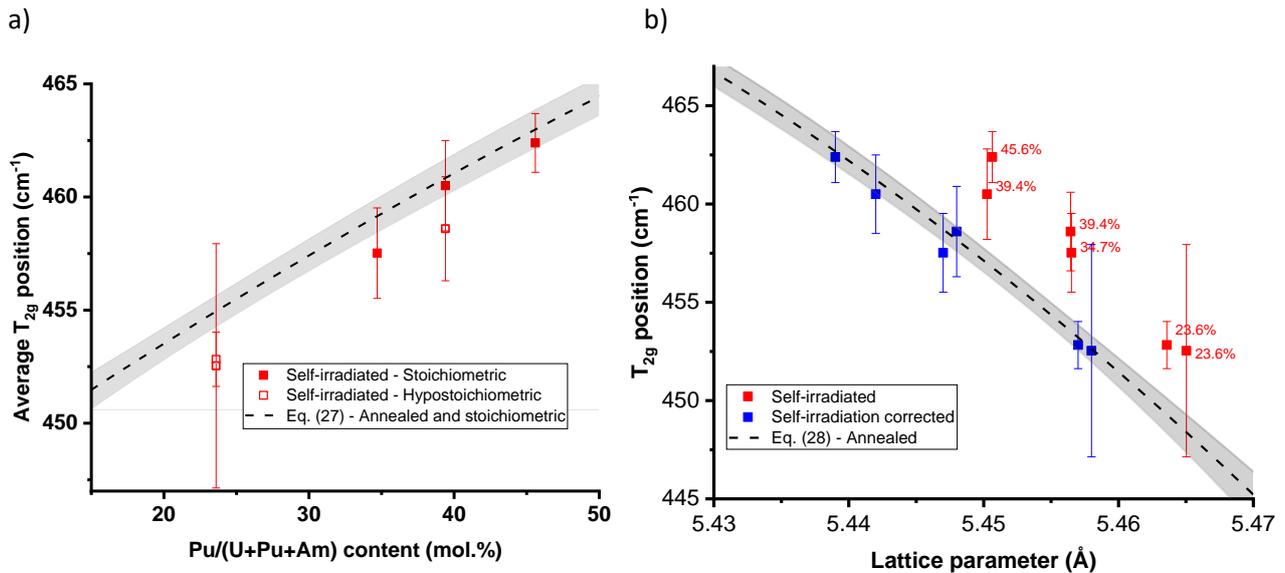


Figure 86: position de la bande  $T_{2g}$  des échantillons  $(U,Pu)O_{2-x}$  en fonction a) de la teneur en Pu/M (mol.%) et b) du paramètre de maille (brut : carrés rouges et corrigé : carrés bleus) – les fonctions polynomiales déterminées pour les échantillons recuits et stœchiométriques, Eq. (27) et Eq. (28), sont rajoutées pour référence.

Dans la Figure 86a, les échantillons bruts ont été regroupés en fonction de leur rapport O/M : carrés rouges pleins pour O/M > 1,99 et vides pour O/M < 1,99. En comparant les positions correspondantes aux échantillons bruts et stœchiométriques avec celles calculées *via* l'Eq. (27), l'influence de l'auto-irradiation sur la position de la bande  $T_{2g}$  peut être ainsi mise en évidence. Les trois points concernés, aged-MOX34,7, aged-MOX39.4-A et aged-MOX45.6, se trouvent sur le polynôme. Ainsi, pour les doses alpha considérées ici (jusqu'à  $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$ ) la présence de défauts induits par l'auto-irradiation et le gonflement de la maille n'induisent pas un déplacement de la position de la bande  $T_{2g}$ . **Le polynôme Eq. (27) peut être considéré comme valable pour tous les échantillons stœchiométriques, bruts ou traités thermiquement, jusqu'au moins  $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$  de dose alpha reçue.**

En revanche, les positions des échantillons bruts et sous-stœchiométriques en oxygène (aged-MOX23.6-A, aged-MOX23.6-B et aged-MOX39.4-B) sont inférieures à celles calculées avec l'Eq. (27). **La position de la bande  $T_{2g}$  est donc déplacée vers les basses fréquences lorsque le rapport O/M diminue.**

Ces deux conclusions peuvent être également vérifiées sur la Figure 86b où est représentée la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction du paramètre de maille. En effet, ce dernier dépendant à la fois de la teneur en Pu/M et du rapport O/M, la Figure 86b permet d'observer les tendances entre des échantillons indépendamment de ces deux variables. Sur cette figure, les positions de la bande  $T_{2g}$  correspondant aux échantillons bruts sont représentées en fonction de leurs paramètres de maille bruts (carrés rouges) et corrigés des effets de l'auto-irradiation (carré bleus) par la relation de Kato *et al.* [43] (Tableau 12). De plus, l'Eq. (28) a été ajoutée afin de vérifier la validité de cette relation pour des rapports O/M différents de 2,00.

Les points donnant la position de la bande  $T_{2g}$  en fonction des paramètres de maille bruts (carrés rouges) se trouvent systématiquement au-dessus du polynôme associé aux échantillons traités thermiquement sans tendance de variation particulière. Quand le paramètre de maille est corrigé de l'effet de l'auto-irradiation, les points expérimentaux des échantillons stœchiométriques et sous-stœchiométriques, se situent sur la même courbe que ceux des échantillons traités thermiquement et

stœchiométriques. **Cela confirme de nouveau que l'auto-irradiation n'a pas d'influence sur la position de la bande T<sub>2g</sub> pour une dose alpha maximale reçue de λ't = 1,07 x 10<sup>-4</sup>.**

L'influence de la sous-stœchiométrie sur la position de la bande T<sub>2g</sub> est également visible sur la Figure 86b. En effet, lorsque les échantillons traités et bruts ont le même rapport O/M (ex. MOX45.6), les points sont proches les uns des autres. En revanche, lorsque pour une même teneur en Pu/M les rapports O/M diffèrent (ex. MOX23.6), la position de la bande T<sub>2g</sub> est déplacée vers les basses fréquences pour l'échantillon dont le paramètre de maille est plus grand et donc dont le rapport O/M est le plus faible. De plus, la variation de la position de la bande T<sub>2g</sub> en fonction du paramètre de maille corrigé de l'auto-irradiation suit l'Eq. (28) pour des rapports O/M compris entre 1,978 et 1,999 (Tableau 12). **L'Eq. (28) est donc valide pour des paramètres de maille corrigés de l'auto-irradiation et pour des rapports O/M différents de 2,00.**

L'Eq. (26) permet de déterminer le paramètre de maille, corrigé pour les échantillons bruts, à partir de la position de la bande T<sub>2g</sub>. A partir de ce paramètre de maille, le rapport O/M peut être obtenu lorsque la teneur en Pu/M est connu, *via* Eq. (23) [48].

L'Eq. (30), obtenue en combinant **Eq. (11)** et l'Eq. (28) permet d'obtenir la position de la bande T<sub>2g</sub> suivant la teneur Pu/M et le rapport O/M.

$$\omega = \alpha + \beta \times \%Pu + \gamma \times x + \delta \times (\%Pu)^2 + \varepsilon \times x^2 + \zeta \times \%Pu \times x \quad \text{Eq. (30)}$$

avec

$$\begin{aligned} \alpha &= 4.452 \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \\ \beta &= 4.833 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma &= -2.090 \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \\ \delta &= -1.581 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon &= -2.957 \times 10^2 \text{ cm}^{-1} \\ \zeta &= 1.367 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Cette relation peut être considérée comme valide dans le domaine de teneur 0-45% puisqu'elle se base sur la relation de Duriez *et al.* Eq. (11) [13].

Comme perspectives, cette gamme pourrait également être étendue jusqu'à 100% Pu/M en considérant l'Eq. (12) proposée par Kato *et al.* utilisée pour déterminer l'écart à la stœchiométrie sur les échantillons de U<sub>1-z-y'-y''</sub>Pu<sub>z</sub>Am<sub>y'</sub>Np<sub>y''</sub>O<sub>2-x</sub> [53]. Toutefois, cette équation est fonction de la proportion d'ions M<sup>4+</sup>/M<sup>3+</sup> (avec M = Pu, Am, ou Np) dans le matériau. Par conséquent, de par le manque d'information sur les teneurs et les degrés d'oxydation de ces cations, cette relation ne sera pas considérée dans cette étude.

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \times [(r_U(1 - z - y' - y'') + r_{Pu}z + r_{Am}y' + r_{Np}y'')(1 + 0.112x) + r_a] \quad \text{Eq. (12)}$$

avec *a* (Å), le paramètre de maille, *r<sub>U</sub>*, *r<sub>Pu</sub>*, *r<sub>Am</sub>*, *r<sub>Np</sub>* et *r<sub>a</sub>* les rayons ioniques (Å) de U<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup>, Am<sup>4+</sup>, Np<sup>4+</sup> et O<sup>2-</sup> respectivement, *x* l'écart à la stœchiométrie en oxygène, *z*, *y'* et *y''* les fractions molaires de Pu<sup>4+</sup>, Am<sup>4+</sup> et Np<sup>4+</sup> respectivement.

Sur la Figure 87, les courbes obtenues en utilisant l'Eq. (30) pour des valeurs de O/M égales à 1,98 ; 1,99 et 2,00 sont tracées. Les points expérimentaux de tous les échantillons listés dans le Tableau 14, y compris ceux exclus dans l'étude II/ car non-stœchiométriques, y sont également reportés.

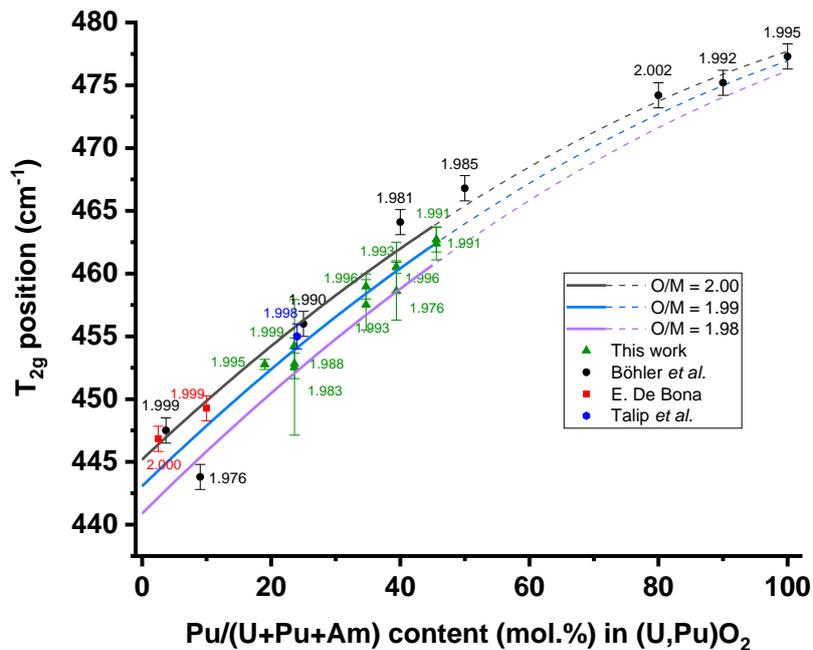


Figure 87: courbes semi-théoriques de la position de la bande  $T_{2g}$  obtenues à partir de l'Eq. (30) en fonction de la teneur en Pu/M à différents rapports O/M. Le domaine de validité, représenté par une ligne entière, a été étendu à 100 mol.% Pu/M par une ligne en pointillés. Les points expérimentaux de ce travail (triangles verts) et des études de Böhler *et al.* [8] (points noirs), de E. De Bona [72] (carrés rouges) et de Talip *et al.* [10] (points bleus) sont représentés avec leur rapport O/M respectif.

Nos points expérimentaux sont cohérents avec les courbes calculées excepté pour l'échantillon aged-MOX34.7 pour lequel le rapport O/M calculé *via* Eq. (11) est égal à 1,993 alors que sa valeur de position de la bande  $T_{2g}$  correspond plutôt à O/M = 1,985. Cette différence est probablement due aux incertitudes de mesures par spectroscopie Raman puisqu'une seule mesure a été réalisée sur cet échantillon. Les données de la littérature sont également globalement en accord avec les courbes calculées excepté pour les valeurs de Böhler *et al.* correspondant à 40 et 50% Pu/M. Pour ces dernières, des écarts de 5,3 cm<sup>-1</sup> (40%) et 3,6 cm<sup>-1</sup> (50%) vers les hautes fréquences sont observés. Une hypothèse pour expliquer cet écart pourrait être une oxydation de ces deux échantillons entre les mesures par DRX puis par spectroscopie Raman.

### 3.3. Discussion

D'après nos résultats, jusqu'à  $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$ , la position de la bande  $T_{2g}$  n'est pas impactée par l'auto-irradiation. Cela signifie que la fréquence de vibration de la cage oxygène active en Raman n'est pas modifiée par l'accumulation des défauts d'auto-irradiation. Bien que cette explication puisse sembler inattendue, il est important de noter que les effets de l'auto-irradiation et le gonflement sont étudiés ici par DRX. Cette technique analyse principalement le sous-réseau cationique de ces matériaux, là où la spectroscopie Raman sonde essentiellement les vibrations du réseau anionique avec la bande  $T_{2g}$ . Or, jusqu'à ce jour, aucune étude expérimentale sur les conséquences structurales des défauts sur le sous-réseau anionique n'est disponible. Néanmoins, des données de simulation de dynamique moléculaire [122] soutiennent notre interprétation en montrant que les défauts anioniques se restaurent beaucoup plus rapidement que les défauts cationiques. Ceci peut expliquer que l'auto-irradiation n'a pas d'impact sur les vibrations de la cage oxygène détectées par la spectroscopie Raman, aux doses reçues par les échantillons étudiés ici. L'étude [122] met de plus en évidence les effets séparés de l'auto-irradiation sur les sous-réseaux cationiques et anioniques.

Pourtant, les études de E. De Bona [72] et Talip *et al.* [9,10] mettent en évidence un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences pour leurs échantillons de (U,Pu)O<sub>2</sub> et l'apparition d'une

asymétrie. Ces deux auteurs l'attribuent à de nouvelles bandes Raman de faible intensité autour de  $400\text{ cm}^{-1}$  pour De Bona et à environ  $465\text{ cm}^{-1}$  pour Talip *et al.*

Pour expliquer ces différences entre nos résultats et ceux de la littérature, deux paramètres sont à considérer.

Dans un premier temps, il est à noter la différence de longueur d'onde du laser utilisé pour les analyses, E. De Bona [72] :  $647\text{ nm}$  ; ce travail et Talip *et al.* [10] :  $532\text{ nm}$ .

Dans le cas de E. De Bona, il est possible que la bande à  $400\text{ cm}^{-1}$  soit résonnante dans ces conditions. Elle apparaît alors comme un épaulement et l'asymétrie de la bande  $T_{2g}$  qui en résulte conduit à un déplacement apparent de  $4\text{ cm}^{-1}$  vers les basses fréquences. Avec un laser de  $532\text{ nm}$ , l'asymétrie vers les basses fréquences n'est pas observée et par conséquent le déplacement non plus.

Dans le cas de Talip *et al.* [10], les auteurs démontrent qu'il est possible d'affiner le spectre Raman de l'échantillon brut de deux manières différentes : l'un considérant un domaine monophasique  $\text{MO}_{2+x}$  avec une seule bande  $T_{2g}$  à  $454\text{ cm}^{-1}$ , le deuxième considérant un domaine biphasique  $\text{MO}_{2+x} + \text{M}_4\text{O}_9$  avec la bande  $T_{2g}$  positionnée à  $452\text{ cm}^{-1}$  et une bande à  $465\text{ cm}^{-1}$  comme représenté en Figure 88. Sachant que la bande  $T_{2g}$  est située à  $455\text{ cm}^{-1}$  pour le même échantillon recuit, en considérant la solution a), le déplacement observé entre l'échantillon traité thermiquement et le brut ne serait alors que  $1\text{ cm}^{-1}$ , soit compris dans l'incertitude de mesure. Le déplacement de la bande  $T_{2g}$  de  $-3\text{ cm}^{-1}$  annoncé par les auteurs résulte alors de leur interprétation à considérer un domaine biphasique.

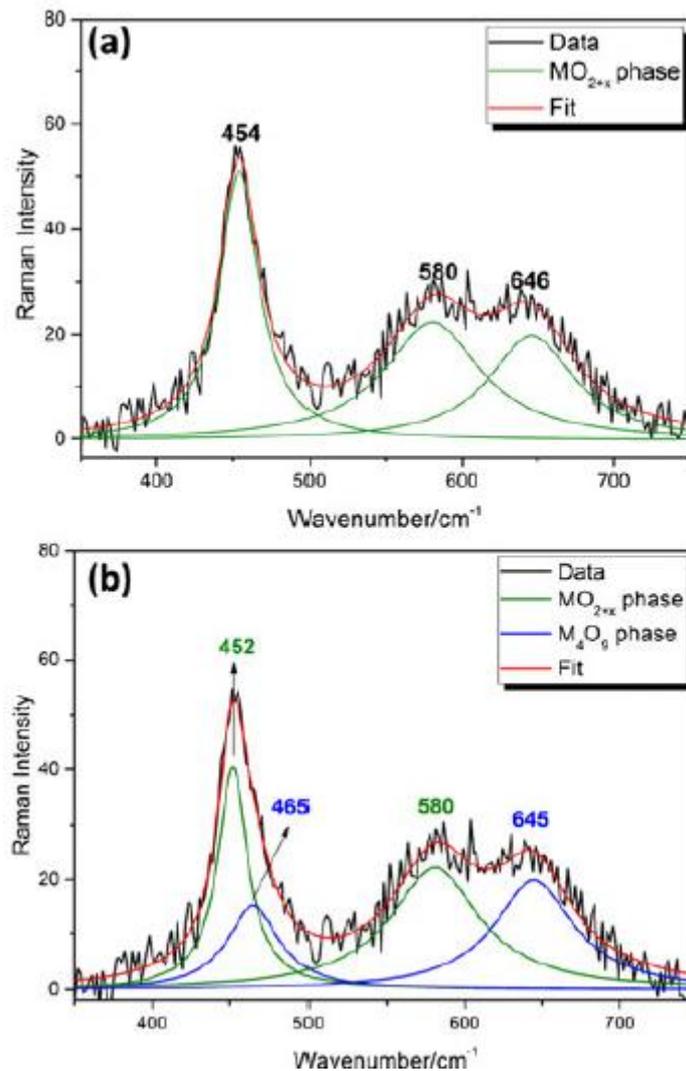


Figure 88 : déconvolution d'un spectre Raman de  $U_{0.76}Pu_{0.24}O_2$  auto-irradié pendant 30 ans à température ambiante et sous air a) considérant une seule phase  $MO_{2+x}$  b) considérant un domaine biphasique  $MO_{2+x} + M_4O_9$  [10].

Dans un second temps, il est intéressant de comparer la quantité de défauts créés par la radioactivité sur nos échantillons et ceux analysés dans la littérature. La dose alpha reçue par les échantillons a été quantifiée par les auteurs en calculant leur dpa, mais dans ce travail, comme expliqué dans le Chapitre 1 § 2.3.2.2, nous utilisons la valeur  $\lambda't$  correspondant au taux de décroissance alpha [43]. Cette correspondance permet ainsi la comparaison de tous les échantillons. Les valeurs calculées pour nos échantillons et ceux de E. De Bona et Talip *et al.* sont rassemblées dans le Tableau 18. Les déplacements de la bande  $T_{2g}$  en fonction du taux de décroissance alpha sont représentés en Figure 89.

Tableau 18 : valeurs de  $\lambda't$  des échantillons étudiés dans ce travail et des études de E. De Bona [72] et Talip et al. [10].

Echantillon	Défauts alpha accumulés $\lambda't$
MOX19	$3,08 \times 10^{-5}$
MOX23.6 – A	$5,09 \times 10^{-5}$
MOX23.6 – B	$5,09 \times 10^{-5}$
MOX34.7	$8,11 \times 10^{-5}$
MOX39.4 – A	$6,07 \times 10^{-5}$
MOX39.4 – B	$6,07 \times 10^{-5}$
MOX45.6	$1,07 \times 10^{-4}$
E. De Bona – 2,5% Pu	$1,7 \times 10^{-4}$
E. De Bona – 10% Pu	$6,8 \times 10^{-4}$
Talip et al.	$5,4 \times 10^{-4}$

Les échantillons étudiés par Talip et al. et E. De Bona avaient reçu une plus forte dose alpha que les échantillons bruts étudiés dans ce chapitre (maximum  $1,07 \times 10^{-4}$  pour nos échantillons contre minimum  $1,7 \times 10^{-4}$  pour les échantillons de la littérature).

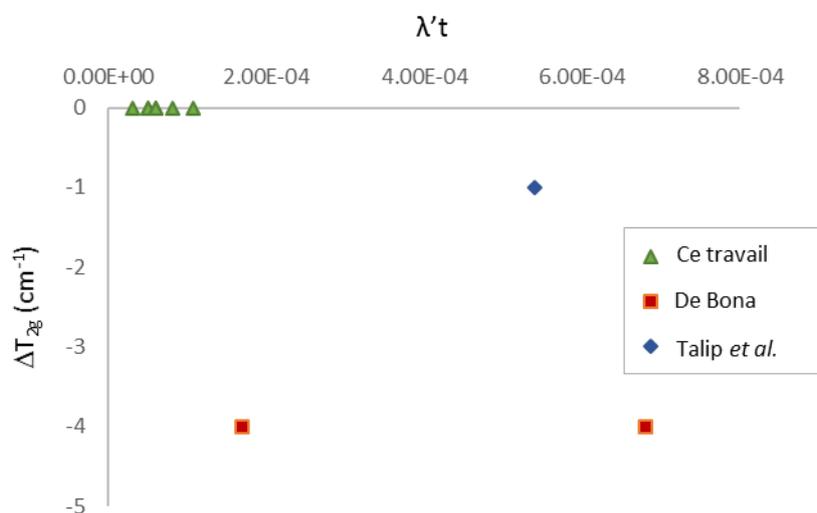


Figure 89 : déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences en fonction du taux de décroissance alpha. Ce travail (triangles verts), De Bona [72] (carrés rouges) et Talip et al. [10] (points bleus).

La Figure 89 semble corroborer l'hypothèse d'un déplacement apparent due à la résonance d'une bande à  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec un laser de  $647 \text{ nm}$ . Cependant, il est également possible que le déplacement ne se produise qu'à partir de  $\lambda't > 1,07 \times 10^{-4}$ .

#### 4. Conclusion

L'objectif de cette étude était de dissocier les effets de l'auto-irradiation, la teneur en Pu/M et la sous-stœchiométrie en oxygène, facteurs impactant le paramètre de maille, sur la position de la bande  $T_{2g}$ . La comparaison entre des échantillons stœchiométriques bruts et recuits a permis de mettre en évidence que l'auto-irradiation, pour la dose alpha reçue par nos échantillons ( $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$ ), n'a pas d'influence sur la position de la bande  $T_{2g}$ .

De plus, une relation qui lie la position de la bande  $T_{2g}$  à la teneur en Pu/M a été déterminée pour les échantillons stœchiométriques ( $1,99 < O/M < 2,00$ ), recuits ou bruts. Grâce à cette équation, il est désormais possible d'obtenir la teneur locale en Pu/M si l'échantillon est stœchiométrique en oxygène. Une comparaison des spectres Raman entre les échantillons stœchiométriques et sous-stœchiométriques en oxygène a permis de mettre en évidence un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers

les basses fréquences avec la diminution du rapport O/M, comme cela avait été observé dans la littérature pour  $\text{CeO}_{2-x}$  [77].

Par ailleurs, une corrélation entre la position de la bande  $T_{2g}$  et le paramètre de maille, corrigé de l'auto-irradiation des échantillons bruts, a également été établie.

Ainsi, à partir de cette équation, si la teneur locale en Pu/M est connue, la position de la bande  $T_{2g}$  peut donc être utilisée pour déterminer la stœchiométrie en oxygène *via* la relation de Duriez *et al.* Eq. (23).

Cette étude ne nous a cependant pas permis de dissocier les effets de l'auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur l'ensemble du spectre Raman, autres que la position de la bande  $T_{2g}$ . Il reste en effet à identifier quelle nature de défauts induit une variation spectrale, et notamment sur la largeur de la bande  $T_{2g}$  qui n'a pas pu être étudiée. Le chapitre suivant va donc s'intéresser à l'identification des défauts dus à l'auto-irradiation et à la sous-stœchiométrie dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  et la dissociation de leurs effets respectifs sur les spectres Raman.



## Rappels pour le Chapitre 4

### Echantillons utilisés (Tableau 7, chapitre 2) :

Ph24 irr            Ph29 irr

### Résultats précédents :

- Pas d'impact de l'auto-irradiation sur la position  $T_{2g}$  jusqu'à  $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$
- Détermination de la teneur en Pu/(U+Pu) pour les échantillons dont  $1,99 < O/M < 2,00$  à partir de la position de la bande  $T_{2g}$  par la relation :

$$\text{Eq. (25)} : \%Pu = k_1 \times \sqrt{k_2 - \omega} + k_3$$

$$\text{et Eq. (27)} \quad \omega = A \times \%Pu^2 + B \times \%Pu + C$$

$$\text{où } k_1 = (-28,2 \pm 1,0) \text{ cm}^{1/2} \quad k_2 = (485,7 \pm 1,9) \text{ cm}^{-1} \quad k_3 = (180,0 \pm 8,4)$$

$$A = -1,2559 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \quad B = 4,5215 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad C = 4,4498 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

- Détermination du paramètre de maille à partir de la position de la bande  $T_{2g}$  par la relation :

$$\text{Eq. (26)} : a = h_1 \times \sqrt{h_2 - \omega} + h_3$$

$$\text{et Eq. (28)} \quad \omega = A' \times a^2 + B' \times a + C'$$

$$\text{où } h_1 = (1,861 \pm 0,040) \times 10^{-2} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{\AA} \quad h_2 = (482,1 \pm 1,0) \text{ cm}^{-1} \quad h_3 = (5,3569 \pm 0,0024) \text{\AA}$$

$$A' = -2,8874 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2} \quad B' = 3,0935 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1} \quad C' = -8,2376 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

- Détermination du rapport O/M à partir de la position de la bande  $T_{2g}$  quand Pu/(U+Pu) connu

### Equations utilisées :

- Relation de Duriez *et al.*  $a(\text{\AA}) = 5,470 - 0,074 y + 0,32 x$  Eq. (11)

- $\frac{O}{M} = 2 - \left( \frac{a - 5,470 + 0,074y}{0,32} \right)$  Eq. (23)

- $a_0 = \frac{a}{1 + A_2 \times (1 - e^{B_2 \lambda' t})}$  Eq. (24)

# Chapitre 4 – Identification de l’impact des défauts d’auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur les spectres Raman

## 1. Introduction

Comme le détaille le Chapitre 1, l’auto-irradiation et la sous-stœchiométrie en oxygène sont créateurs de défauts microstructuraux dans les matériaux  $(U,Pu)O_{2-x}$ . Les distorsions de symétrie locale que ces défauts engendrent amènent à des variations des spectres Raman et notamment à l’apparition de nouvelles bandes. L’attribution de ces bandes à une nature de défauts est donc une étape primordiale pour caractériser le taux d’endommagement et le rapport O/M d’un échantillon de  $(U,Pu)O_{2-x}$  par spectroscopie Raman. C’est l’objectif principal de ce chapitre.

Pour cette étude, des pastilles de  $(U,Pu)O_2$  stockées pendant plus de 20 ans ont été sélectionnées. Une partie a ensuite été traitée thermiquement afin d’obtenir au total trois types d’échantillons par teneur en plutonium :

- exempts de défauts,
- comportant seulement des défauts dus à la sous-stœchiométrie,
- comportant des défauts d’auto-irradiation et de sous-stœchiométrie. Cette dernière ne peut en effet être contrôlée sur des échantillons bruts.

Outre la spectroscopie Raman, cette étude couple les résultats de plusieurs caractérisations :

- la diffraction des rayons X et la microsonde électronique. Elles permettent d’obtenir les données de base d’un matériau  $(U,Pu)O_{2-x}$ , à savoir la teneur moyenne en  $Pu/(U+Pu)$ , le nombre et la nature des phases qui le composent, et le rapport O/M.
- la spectroscopie d’absorption X (XAS) plus précisément la High Energy Resolution Fluorescence Detection-X-ray Absorption Near the Edge Structure, et la Extended X-ray Absorption Fine Structure (HERFD-XANES et EXAFS), afin de déterminer le degré d’oxydation et l’ordre local autour des cations et ainsi identifier la nature des défauts.

## 2. Préparation des échantillons exempts de défauts, sous-stœchiométriques ou auto-irradiés

### 2.1. Sélection et préparation des échantillons

Les échantillons auxquels j’ai eu accès sur l’installation ATALANTE du CEA Marcoule étaient des pastilles frittées de  $(U,Pu)O_{2-x}$ , fabriquées dans les années 1990 pour les cœurs des réacteurs Phénix et Super-Phénix. Pour répondre aux spécificités demandées pour les RNR, les combustibles ont été fabriqués avec un rapport O/M inférieur à 2,00. Les pastilles ont ensuite été stockées dans leur gaine jusqu’en 2014 puis en boîte à gants sous azote afin de prévenir leur oxydation.

Deux teneurs ont été sélectionnées : 24 mol.% et 29 mol.%  $Pu/(U+Pu)$ , car représentatives des teneurs envisagée pour les futurs RNR, et sont nommées dans la suite de ce document Ph24 et Ph29 respectivement.

Les pastilles ont été mises en forme selon le procédé de métallurgie des poudres COCA (CObroyage Cadarache) à partir précurseurs  $UO_2$  et  $PuO_2$ , et pour Ph24 avec un ajout de chamotte correspondant

aux résidus de fabrication d'anciennes pastilles (U,Pu)O<sub>2</sub> [123]. Les caractéristiques détaillées sont regroupées dans le Tableau 7 du Chapitre 2.

Depuis plus de 20 ans d'auto-irradiation, les pastilles Ph24 et Ph29 ont accumulé des défauts engendrés par la décroissance radioactive des différents isotopes du plutonium et de l'américium. Compte-tenu des doses reçues, le gonflement du paramètre de maille a atteint la valeur à saturation soit 0,29% [43]. La caractérisation de ces pastilles brutes de fabrication, appelées « Ph24/29-irr » dans la suite du document, va permettre d'identifier la nature des défauts et leurs conséquences sur les spectres Raman. La conclusion du Chapitre 3, i.e. que l'auto-irradiation ne modifierait pas la position de la bande T<sub>2g</sub>, pourra ainsi être vérifiée pour des doses alpha accumulées plus importantes (jusqu'à  $\lambda't = 4,2 \times 10^{-4}$  alors que  $\lambda't$  maximum atteint au Chapitre 3 était de  $1,07 \times 10^{-4}$ ).

Des références exemptes de défauts sont nécessaires pour identifier les variations spectrales induites par ces derniers. Cela implique d'étudier des échantillons récemment recuits - dans ce travail moins de 4 mois après le traitement thermique - et avec un rapport O/M égal à 2,00. Ainsi, des pastilles des deux mêmes lots Ph24 et Ph29 ont été traitées thermiquement à 1973 K pendant 24h sous Ar sec<sup>1</sup>. Comme montré par Kato *et al.* [43], cette température permet de restaurer les réseaux cationiques et anioniques. Comme illustré par la Figure 90 représentant les courbes de potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M, ces conditions amènent à obtenir des rapports O/M proches de 1,99. Le dispositif utilisé ne permettait cependant pas d'obtenir des conditions plus oxydantes.

Les pastilles recuites dans ces conditions sont appelées Ph24/29 Ar et sont divisées en deux lots : un premier lot qui sera analysé tel que, et le deuxième qui est utilisé pour obtenir des pastilles sous-stœchiométriques. Pour ce faire, un traitement thermique (TT) supplémentaire de 24h à 1973 K sous Ar/H<sub>2</sub> (5%) sec a été appliqué<sup>2</sup>. Elles seront appelées Ph24/29 H<sub>2</sub>. Comme illustré par la Figure 90, les conditions de TT utilisées permettent d'obtenir un rapport O/M de 1,885 et 1,862 pour Ph24 H<sub>2</sub> et Ph29 H<sub>2</sub> respectivement lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

---

<sup>1</sup> Dans ces conditions et en considérant 0,1 ppm de H<sub>2</sub>, 0,1 ppm de O<sub>2</sub> et 0,5 ppm H<sub>2</sub>O d'impuretés (informations données par le fournisseur), le potentiel d'oxygène a été estimé à  $\mu_{O_2} = -367 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Dans ces conditions et en considérant les mêmes impuretés que précédemment, le potentiel d'oxygène atteint est estimé à  $\mu_{O_2} = -577 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

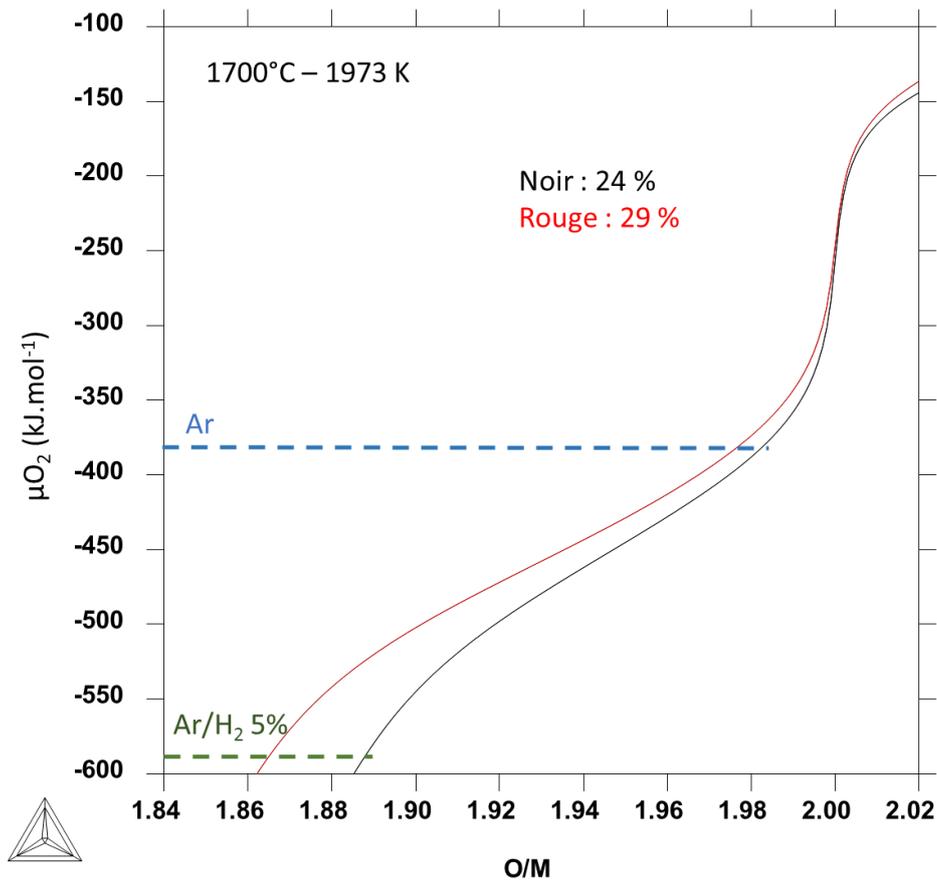


Figure 90 : courbes de potentiel chimique de  $O_2$  ( $\mu_{O_2}$  en  $kJ.mol^{-1}$ ) en fonction du rapport  $O/M$  à 1973K obtenues par le logiciel Thermocalc via la méthode Calphad et la TAF-ID [104], en noir pour Ph24 et rouge pour Ph29. Les potentiels d'oxygène atteints à l'équilibre thermodynamique dans les conditions des recuits sont indiqués par les lignes vertes et bleues.

L'ensemble des traitements réalisés sur les pastilles Ph24 et Ph29 est résumé dans la Figure 91.

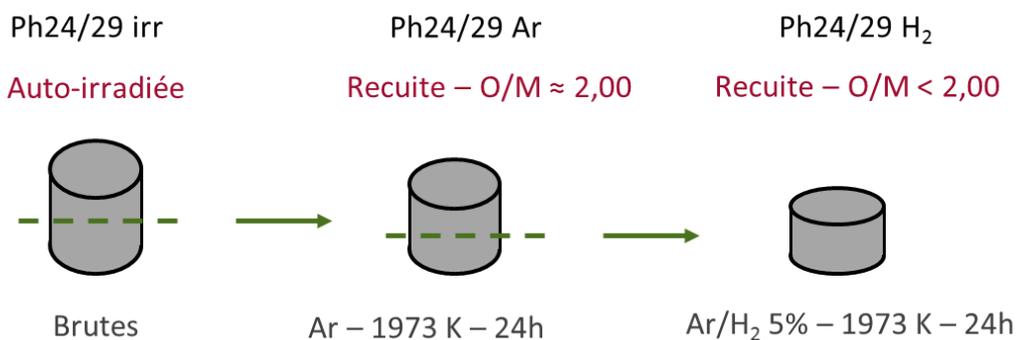


Figure 91 : schéma des traitements appliqués aux pastilles Ph24 et Ph29.

Bien que les courbes de potentiels d'oxygène en fonction du rapport  $O/M$  de la Figure 90 aident à estimer la stœchiométrie des échantillons lors du plateau à 1700°C. Toutefois, comme le rapport  $O/M$  d'un échantillon se fixe lors du refroidissement, la détermination des valeurs à l'issue des traitements thermiques est primordiale notamment pour identifier les défauts présents dans les matériaux.

## 2.2. Caractérisations préliminaires des pastilles brutes et recuites.

La détermination du rapport O/M *via* la relation de Duriez *et al.* Eq. (23) [48], comme expliqué dans le Chapitre 3, se base sur deux variables : le paramètre de maille et la teneur en Pu/(U+Pu). Ces données doivent donc être quantifiées exactement pour chaque échantillon, ce qui est l'objet de cette partie.

### 2.2.1. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus, dont deux exemples sont représentés sur la Figure 92, ont été affinés par la méthode de Rietveld. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 19.

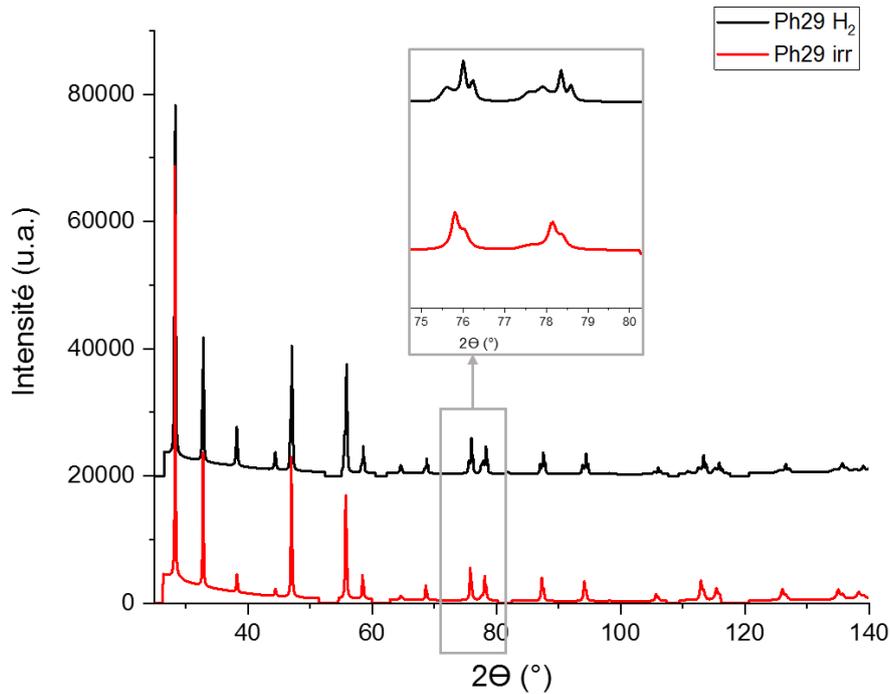


Figure 92 : diffractogrammes des échantillons Ph29 irr et Ph29 H<sub>2</sub> collecté entre 10° à 140°. Un agrandissement entre 75° et 80° est représenté afin de visualiser la présence de deux phases.

Tableau 19 : proportion et paramètre de maille des phases présentes dans les échantillons de Ph24 et Ph29. (maj pour majoritaire et min pour minoritaire).

Echantillon	Proportion des phases	Paramètre de maille mesuré ( $\pm 0,001 \text{ \AA}$ )
Ph24 irr	Maj	5,473
	Min	5,483
Ph24 Ar	maj - 86%	5,456
	min - 14%	5,470
Ph24 H <sub>2</sub>	maj - 57%	5,456
	min - 43%	5,474
Ph29 irr	Maj	5,471
	Min	5,482
Ph29 Ar	maj - 89%	5,454
	min - 11%	5,470
Ph29 H <sub>2</sub>	maj - 61%	5,454
	min - 39%	5,479

Chacun des échantillons analysés est biphasique. Cependant, dans les échantillons Ph24 et Ph29 irr, comme illustré par la Figure 92, les pics de la phase minoritaire qui correspondent aux faibles épaulements situés à plus bas angles que ceux de la phase principale ne sont pas suffisamment distincts pour pouvoir quantifier les proportions de chaque phase.

La présence de deux phases dans les matériaux peut provenir de plusieurs sources : soit il s'agit de phases de différentes compositions chimiques, inhérentes au procédé de fabrication, soit les conditions d'élaboration du matériau correspondent à un domaine biphasique du diagramme de phases tel que la lacune de miscibilité. Les teneurs en Pu/(U+Pu) et les rapports O/M des différentes phases détectées par DRX n'étant pas connues, il est nécessaire d'utiliser la microsonde électronique. Le couplage des résultats DRX et microsonde permettra de plus une quantification exacte du rapport O/M.

### 2.2.2. Microsonde électronique

Les cartographies de la teneur en Pu/(U+Pu) obtenues pour les trois échantillons Ph29 sont présentées sur la Figure 93. La distribution de la teneur sur l'ensemble de chaque cartographie a été affinée par une fonction gaussienne, comme illustré sur la Figure 94 pour l'échantillon Ph29 irr. La position du pic indique la concentration molaire de Pu de la phase matricielle. La Figure 94b montre la variation de la distribution de la concentration de Pu en fonction des traitements thermiques réalisés sur les échantillons.

L'ensemble des données pour Ph29 Ar, Ph29 H<sub>2</sub> et Ph24 est représenté en annexe 1.

Ph29 irr – 1024x1024  $\mu\text{m}^2$

Ph29 Ar – 1024x1024  $\mu\text{m}^2$

Ph29 H<sub>2</sub> – 1024x1024  $\mu\text{m}^2$

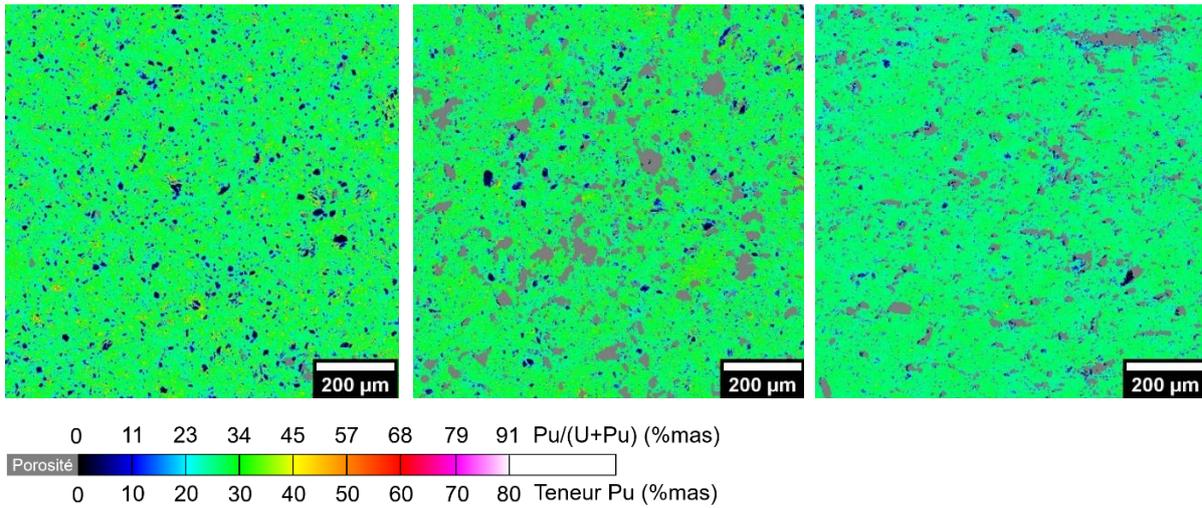
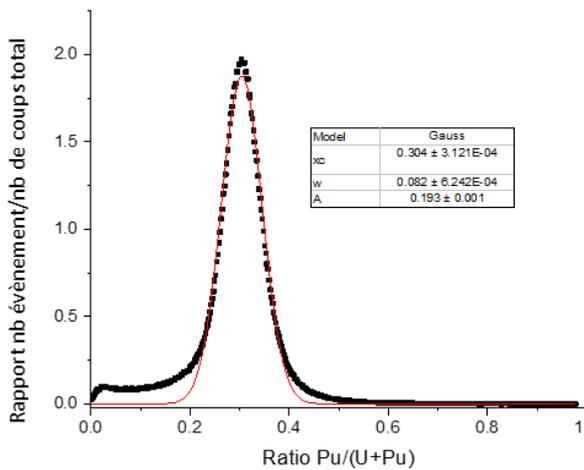


Figure 93 : cartographies des teneurs en Pu/(U+Pu) selon l'échelle de couleur indiquée en dessous des figures. Les zones grises correspondent aux porosités.

a)



b)

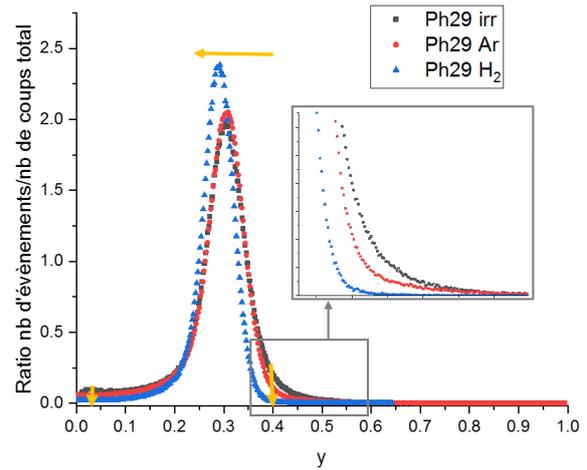


Figure 94 : a) distribution de la fraction molaire de Pu ( $y$ ) de Ph29 irr. Le pic principal est affiné par une fonction gaussienne. b) variation de la distribution de  $y$  en fonction des traitements thermiques. Les zones de porosités où  $y = 0$  ne sont pas prises en compte dans la représentation. Un agrandissement autour des teneurs 35% et 60% est également représenté.

La pastille brute présente des amas uranifères, comme le montre le plateau observé entre 0 et 17% Pu/(U+Pu), et une distribution large de 8,2% centrée autour d'une valeur moyenne de 30,4% Pu/(U+Pu). Une faible proportion de phases plus riches en Pu, entre 40 et 50% Pu/(U+Pu), est également observée. La quantification des phases uranifères rassemblées dans Tableau 20 est réalisée en calculant le rapport de l'aire sous la courbe des teneurs comprises entre 0% et 17% Pu/(U+Pu).

Les distributions de la teneur en Pu/(U+Pu) après les différents traitements thermiques illustrent l'homogénéisation de la répartition cationique induite par les recuits. En effet, après un traitement thermique de 24 heures à 1973 K, les points correspondant aux phases plutonifères, entre 40 et 50%, ont disparu, le plateau des phases uranifères a diminué et la largeur de la distribution s'est donc affinée à 7,8%. La teneur moyenne de la phase matricielle reste égale à 30,4%. En parallèle, les porosités deviennent de taille plus importante. Après le second recuit à 1973 K sous Ar/H<sub>2</sub> durant 24 heures, la

distribution s'est encore affinée à 6,3% et les amas uranifères ont totalement disparu. La valeur moyenne de la teneur en Pu/(U+Pu) est 28,9%. Les proportions des phases uranifères déterminées sont regroupées dans le Tableau 20.

La même méthode d'affinement a été appliquée sur les cartographies de Ph24, comme représenté en annexe 1. La présence de phases uranifères, quantifiées entre 0 et 15% Pu/(U+Pu), et leur diffusion progressive dans la matrice après les deux recuits sont également observées. Les teneurs moyennes en Pu/(U+Pu) de la phase matricielle et la proportion de phases uranifères sont notées dans le Tableau 20.

### 2.2.3. Détermination des rapports O/M

Les analyses par DRX et microsonde électronique ont permis de déterminer le paramètre de maille et la teneur en Pu/(U+Pu) des phases en présence. Pour rappel, tous les échantillons ont été trouvés biphasiques. Lorsque les pourcentages des phases uranifères déterminés par microsonde correspondent aux pourcentages des phases minoritaires détectées en DRX, la phase minoritaire est attribuée à une phase uranifère. C'est le cas pour les échantillons Ph29 irr, Ph29 Ar, Ph24 irr et Ph24 Ar. Lorsqu'une seule teneur est déterminée en microsonde électronique, cas de Ph24 H<sub>2</sub> et Ph29 H<sub>2</sub>, cela signifie que les deux phases observées en DRX ont le même rapport Pu/(U+Pu) et donc que le matériau se situe dans le domaine de la lacune de miscibilité. C'est donc la teneur de la phase matricielle qui est utilisée pour calculer le rapport O/M des deux phases.

Pour les échantillons bruts, il est nécessaire au préalable de corriger l'augmentation du paramètre de maille dû au gonflement induit par l'auto-irradiation. Cette correction est réalisée en utilisant la relation de Kato *et al.* [43] comme détaillé dans le Chapitre 3.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 20.

Tableau 20 : rapports O/M des phases présentes dans les échantillons de Ph24 et Ph29.

Echantillon	Proportion de phases (DRX)	Teneur en Pu/(U+Pu) des phases ( $\pm 1,0\%$ ) (microsonde)	Largeur du pic gaussien (microsonde)	Pourcentage phases uranifères (microsonde)	Paramètre de maille / corrigés de l'auto-irradiation selon Kato ( $\pm 0,001 \text{ \AA}$ )	Rapport O/M ( $\pm 0,004$ )
Ph24 irr	maj	25,0%	11,8%	16%	5,473/5,457	1,983
	min	0%			5,483	-
Ph24 Ar	maj - 86%	24,5%	7,7%	14%	5,456	1,986
	min - 14%	0%			5,470	2,000
Ph24 H <sub>2</sub>	maj - 57%	23,6%	5,2%	6%	5,456	1,988
	min - 43%	23,6%			5,474	1,932
Ph29 irr	maj	30,4%	8,2%	8%	5,471/5,455	1,980
	min	0%			5,482	-
Ph29 Ar	maj - 89%	30,4%	7,6%	7%	5,454	1,978
	min - 11%	0%			5,470	2,000
Ph29 H <sub>2</sub>	maj - 61%	28,9%	6,3%	4%	5,454	1,983
	min - 39%	28,9%			5,479	1,905

Comme le montrent les valeurs des rapports O/M, tous les échantillons sont sous-stœchiométriques. Le traitement thermique sous Ar sec dans les conditions les plus oxydantes que le dispositif permettait n'a pas suffi à obtenir un rapport O/M final égal à 2,00. De plus, les échantillons Ph29 H<sub>2</sub> et Ph24 H<sub>2</sub> se

trouvent dans la lacune de miscibilité et sont donc composés d'une phase (U,Pu)O<sub>2-x</sub> réduite (O/M < 1,932) et une phase proche de la stœchiométrie avec O/M > 1,983.

Pour les échantillons Ph29 irr et Ph24 irr, le fait que le paramètre de maille de la phase uranifère soit supérieur à celui de l'UO<sub>2,00</sub> (5,470 Å) exclut une sur-stœchiométrie qui entraînerait une diminution du paramètre de maille [26]. Ces valeurs élevées pourraient être la conséquence de la décroissance alpha du Pu environnant.

D'après les valeurs des rapports O/M, comme développé dans le Chapitre 1, les échantillons Ph24 Ar, Ph24 H<sub>2</sub>, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub> présentent des défauts lacunaires induits par la sous-stœchiométrie et à une probable distorsion locale de la symétrie due aux différences de rayons ioniques entre An<sup>3+</sup> et An<sup>4+</sup>. Les échantillons Ph24 irr et Ph29 irr comportent en plus des défauts induits par l'auto-irradiation tels que les paires de Frenkel, des dislocations, des bulles de He, *etc.*

Les analyses par spectroscopie d'absorption X, détaillées dans la partie suivante, vont nous permettre d'étudier ces hypothèses en sondant l'environnement local des cations.

### 3. Identification des défauts par spectroscopie d'absorption X

Pour les analyses par spectroscopie d'absorption X, les échantillons ont été préparés selon la méthode détaillée dans le Chapitre 2, à partir de la poudre analysée par DRX à ATALANTE.

#### 3.1. Détermination des rapports O/M par XANES

Afin de quantifier la proportion de chaque ion, Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>/U<sup>5+</sup> et Am<sup>3+</sup>/Am<sup>4+</sup>, des spectres de références collectés sur des composés avec des valences connues aux seuils M<sub>4</sub> de U et L<sub>3</sub> de Pu et de Am, sont nécessaires. Ainsi, pour U, les références utilisées sont :

- UO<sub>2</sub> pour l'ion U<sup>4+</sup> [124]
- U<sub>4</sub>O<sub>9</sub> qui se compose d'un mélange de U<sup>4+</sup> et U<sup>5+</sup> [124]
- U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> qui se compose de U<sup>5+</sup> et U<sup>6+</sup> [124]
- β-UO<sub>3</sub> pour l'ion U<sup>6+</sup> pur [125]

Ces spectres de références sont représentés sur la Figure 95 et les positions (maxima) correspondant aux espèces U<sup>4+</sup>, U<sup>5+</sup> et U<sup>6+</sup> sont rassemblées dans le Tableau 21 :

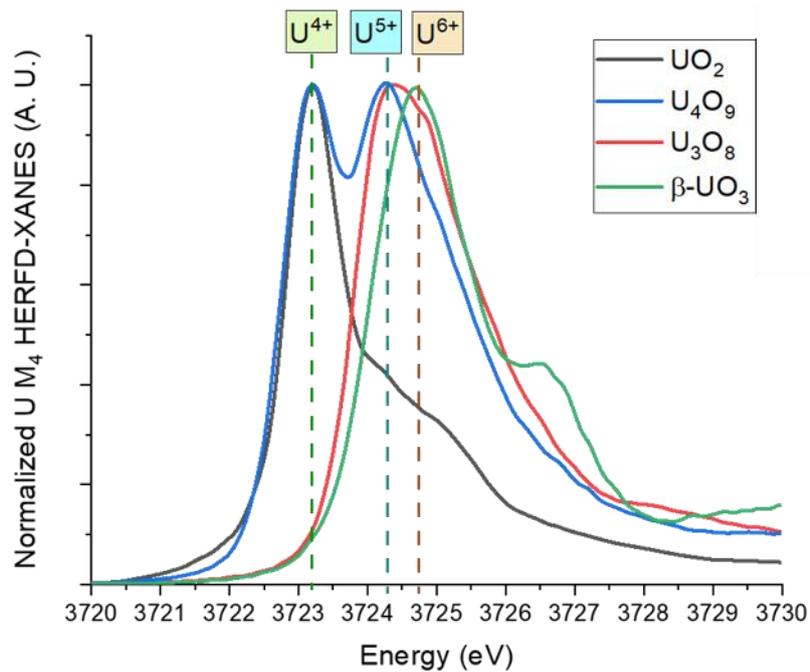


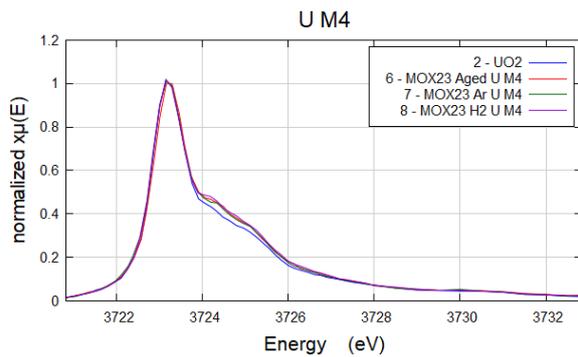
Figure 95 : spectres au seuil M4 HERFD-XANES de l'uranium mesurés sur  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  and  $\beta\text{-UO}_3$ . Les épaulements visibles du côté haute énergie du pic principal sont dus à des effets de champ cristallin.

Tableau 21 : maximum des spectres d'absorption rayons X des ions  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{5+}$  et  $\text{U}^{6+}$ .

$\text{U}^{4+}$	$\text{U}^{5+}$	$\text{U}^{6+}$
$(3723,2 \pm 0,1)$ eV	$(3724,3 \pm 0,1)$ eV	$(3724,7 \pm 0,1)$ eV

Les spectres U-M<sub>4</sub> HERFD-XANES des échantillons Ph24 et Ph29 sont représentés sur la Figure 96 et les contributions relatives à  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{5+}$  et  $\text{U}^{6+}$  obtenues par combinaison linéaire des spectres de référence et le rapport O/U associé sont donnés dans le Tableau 22. Tous les échantillons sont donc composés d'un mélange de  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{U}^{5+}$ . Leurs rapports O/U sont donc tous supérieurs à 2,00.

a)



b)

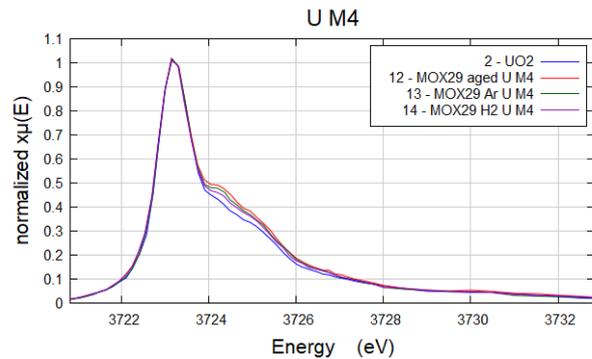


Figure 96 : spectres M4 HERFD-XANES des trois échantillons Ph24 a) et Ph29 b). Le spectre de  $UO_2$  est ajouté pour référence.

Tableau 22 : proportion des ions  $U^{4+}$ ,  $U^{5+}$  et  $U^{6+}$  dans les échantillons Ph24 et Ph29. Les rapports O/U sont déterminés à partir de ces proportions.

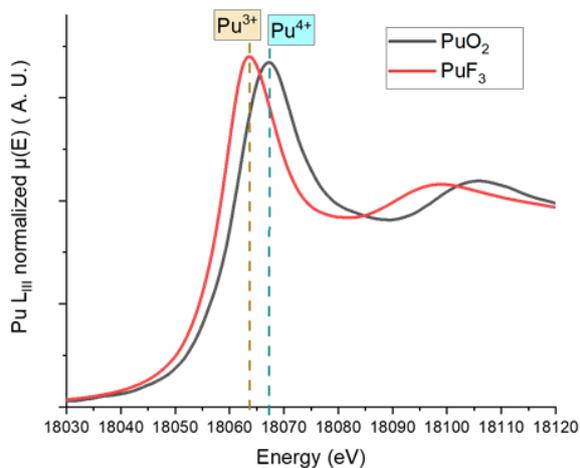
	$U^{4+}$ contribution (%)	$U^{5+}$ contribution (%)	$U^{6+}$ contribution (%)	O/U
Ph24 irr	96,7	3,3	0,0	2,017
Ph24 Ar	97,2	2,8	0,0	2,014
Ph24 H <sub>2</sub>	95,1	3,9	0,0	2,020
Ph29 irr	94,7	5,3	0,0	2,027
Ph29 Ar	96,2	3,8	0,0	2,019
Ph29 H <sub>2</sub>	97,3	2,7	0,0	2,014

La même méthode d'analyse ne peut être utilisée pour les spectres Pu-M<sub>4</sub> HERFD-XANES car la littérature ne dispose pas à ce jour de spectres de référence d'un composé uniquement Pu<sup>3+</sup> au seuil M<sub>4</sub>.

Afin de quantifier la proportion de Pu<sup>3+</sup> dans les échantillons, ce sont donc les seuils L<sub>3</sub> qui seront considérés. La référence pour Pu<sup>4+</sup> est PuO<sub>2</sub>, et un spectre de PuF<sub>3</sub>, issu de la littérature [114], sert de référence pour Pu<sup>3+</sup>. Ces deux spectres sont représentés Figure 97a.

Une combinaison linéaire des spectres Pu-L<sub>3</sub> avec les deux références est réalisée pour quantifier le rapport Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup>, comme illustré en Figure 97b avec l'exemple de Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub>. Les spectres des échantillons de Ph24 sont représentés en annexe 2. Le rapport O/Pu peut ainsi être déterminé et les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 23. Tous les échantillons sont composés d'un mélange de Pu<sup>3+</sup>/Pu<sup>4+</sup> impliquant donc que les rapports O/Pu sont tous inférieurs à 2,00.

a)



b)

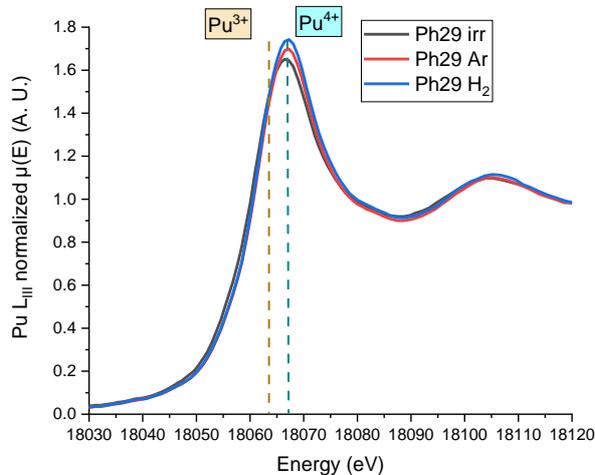


Figure 97 : spectres Pu L<sub>3</sub> XANES a) de PuO<sub>2</sub> et PuF<sub>3</sub> b) et spectres de Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub>.

Tableau 23 : proportion des ions Pu<sup>3+</sup> et Pu<sup>4+</sup> dans les échantillons Ph24 et Ph29. Les rapports O/Pu sont déterminés à partir de ces proportions.

Echantillon	Contribution de Pu <sup>4+</sup> (%)	Contribution de Pu <sup>3+</sup> (%)	O/Pu
Ph24 irr	76,8	23,2	1,884
Ph24 Ar	94,1	5,9	1,971
Ph24 H <sub>2</sub>	84,4	15,6	1,992
Ph29 irr	74,7	25,3	1,874
Ph29 Ar	92,4	7,6	1,962
Ph29 H <sub>2</sub>	94,7	5,3	1,974

Puisque chaque échantillon contient une proportion de Pu<sup>3+</sup>, la contribution de ces ions sur les spectres Pu-M<sub>4</sub> HERFD-XANES peut être observée en comparant les spectres de la référence PuO<sub>2</sub>, représentant donc Pu<sup>4+</sup> pur, avec les spectres de Ph24 et Ph29.

Sur le spectre de PuO<sub>2</sub>, représenté sur la Figure 98, en plus de la raie blanche à (3968,3 ± 0,1) eV, un second pic à (3970,0 ± 0,1) eV est observé. Sur les spectres de Ph24 et Ph29, la contribution du Pu<sup>3+</sup> se remarque par l'apparition d'un épaulement à ~3966 eV et la diminution en intensité du pic à 3970 eV.

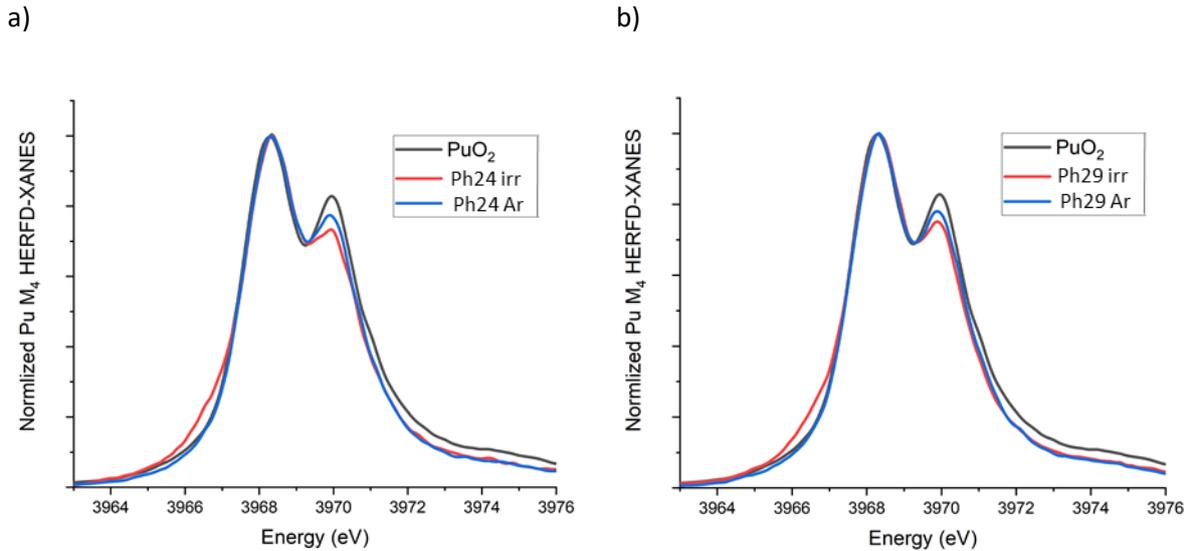


Figure 98: spectre Pu-M<sub>4</sub> HERFD-XANES de PuO<sub>2</sub> comparé aux spectres de a) Ph24 irr et Ph24 Ar et b) Ph29 irr et Ph29 Ar.

Enfin, le degré d'oxydation de l'américium formé par la décroissance radioactive du <sup>241</sup>Pu présent dans nos échantillons à hauteur de 0,7%, a également été analysé. Les références sont AmO<sub>2</sub> pour Am<sup>4+</sup> et U<sub>0,90</sub>Am<sub>0,10</sub>O<sub>2,00</sub> pour Am<sup>3+</sup> [83], dans lequel l'américium est 100% sous sa forme trivalente. L'étude des seuils Am-L<sub>3</sub> a permis, de quantifier les rapports O/Am (Tableau 24), comme illustré sur la Figure 99b pour les échantillons Ph29. Les spectres correspondant à Ph24 sont représentés en annexe 2. La totalité de l'américium présent est au degré d'oxydation +3, les rapports O/Am sont donc égaux à 1,5.

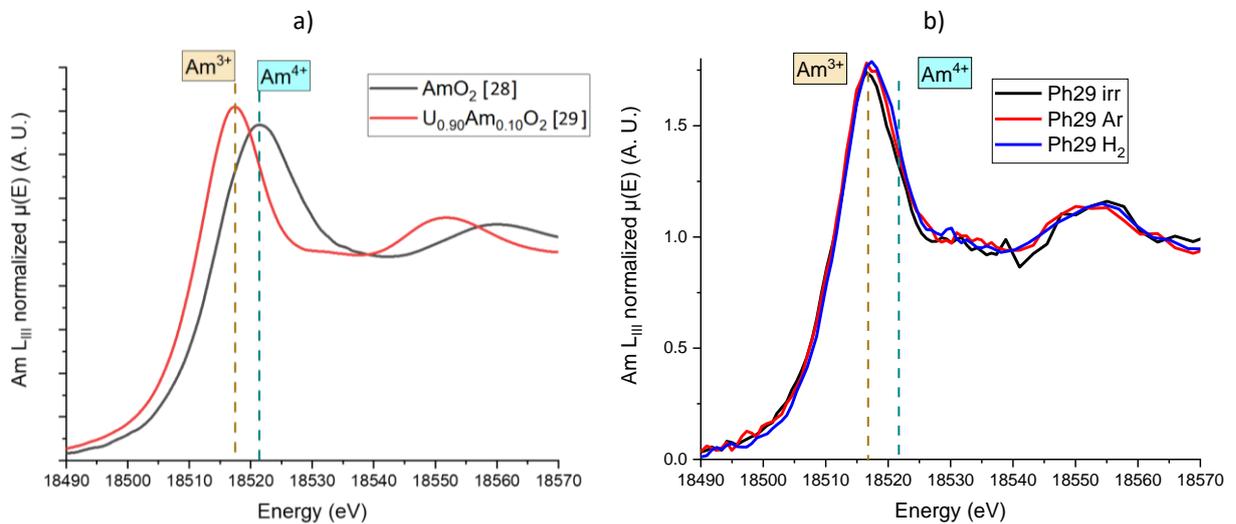


Figure 99 : spectres Am- L<sub>3</sub> XANES de a) AmO<sub>2</sub> et U<sub>0,90</sub>Am<sub>0,10</sub>O<sub>2</sub> et b) de Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub>.

En réunissant l'ensemble de ces résultats, les rapports O/M ont pu être déterminés. Ces derniers prennent en compte la contribution des phases uranifères en plus de celle de la phase matricielle contrairement aux valeurs déterminées par DRX et microsonde. Leurs valeurs sont données dans le Tableau 24.

Tableau 24 : rapports O/U, O/Pu et O/Am et rapport O/M des échantillons Ph24 et Ph29. Les teneurs de U et Pu correspondent à la teneur globale de l'échantillon puisque la technique ne distingue pas les différentes phases. La teneur en Am est calculée à partir des données isotopiques et du temps de décroissance de l'échantillon. Les rapports O/M obtenus suite aux analyses DRX et microsonde sont également rappelés. maj pour majoritaire et min pour minoritaire.

Echantillon	Uranium		Plutonium		Américium		O/M (± 0,01) XAS	O/M (± 0,001) de la phase matricielle DRX
	Teneur (mol. %)	O/U	Teneur (mol. %)	O/Pu	Teneur (mol. %)	O/Am		
Ph24 irr	75,9	2,02	23,6	1,88	0,5	1,50	1,98	1,983
Ph24 Ar	75,9	2,01	23,6	1,97	0,5	1,50	2,00	1,986
Ph24 H <sub>2</sub>	75,9	2,02	23,6	1,92	0,5	1,50	1,99	Lacune de miscibilité : maj : 1,988 min : 1,932
Ph29 irr	70,9	2,03	28,4	1,87	0,7	1,50	1,98	1,980
Ph29 Ar	70,9	2,02	28,4	1,96	0,7	1,50	2,00	1,978
Ph29 H <sub>2</sub>	70,9	2,02	28,4	1,97	0,7	1,50	2,00	Lacune de miscibilité : maj : 1,983 min : 1,905

Les rapports O/M des échantillons bruts sont en accord avec ceux déterminés par DRX bien que les phases uranifères présentes à 16% et 8% respectivement dans Ph24 irr et Ph29 irr soient considérées dans les rapports déterminés par XAS. En revanche, la totalité des échantillons recuits a un rapport O/M > 1,99, contrairement aux résultats précédents qui indiquaient une sous-stœchiométrie. La préparation des échantillons et plus précisément leur stockage sous air lors du transport et des mesures a provoqué leur réoxydation. Les matériaux utilisés dans les porte-échantillons présentent une faible perméabilité à l'air. Les défauts de l'auto-irradiation semblent toutefois stabiliser la sous-stœchiométrie puisque les échantillons bruts ont conservé un rapport O/M égal à 1,98.

De plus, contrairement à ce qui était attendu, même lorsque les échantillons sont stœchiométriques, de faibles proportions de U<sup>5+</sup> et Am<sup>3+</sup>/Pu<sup>3+</sup> sont présentes. Un rapport O/M = 2,00 ne signifie donc pas une totalité d'ions tétravalents.

Les échantillons analysés par XAS se regroupent donc en deux catégories : ceux comportant des défauts dus à l'auto-irradiation et à la sous-stœchiométrie et ceux qui n'en comportent pas.

### 3.2. Détermination des longueurs des liaisons U-O et Pu-O par EXAFS

Les spectres EXAFS ont été mesurés aux seuils U-L<sub>3</sub> et Pu-L<sub>2</sub> sur l'ensemble des échantillons ainsi que sur les références UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. Les transformées de Fourier correspondantes sont ensuite analysées. Celles issues des spectres de Ph24 irr, Ph24 Ar, Ph29 irr et Ph29 Ar sont représentées avec les références sur la Figure 100 pour le seuil U-L<sub>3</sub> et sur la Figure 101 pour le seuil Pu-L<sub>2</sub>. Sur les spectres des références, deux pics principaux sont observés à environ 1,9 Å et 3,8 Å. Ils sont caractéristiques de la structure fluorine de UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. Le premier pic correspond à la première sphère de coordination constituée de 8 oxygènes et le second à la deuxième sphère de coordination constituée de 12 cations. La contribution de la troisième sphère de coordination, composée de 24 oxygènes, représente une faible contribution dans le second pic.

Les transformées de Fourier des échantillons Ph24 et Ph29 peuvent être affinées en utilisant le même modèle de la structure fluorine. Les longueurs des liaisons sont ainsi déterminées à partir des affinements et sont regroupées dans le Tableau 25 pour l'ensemble des échantillons.

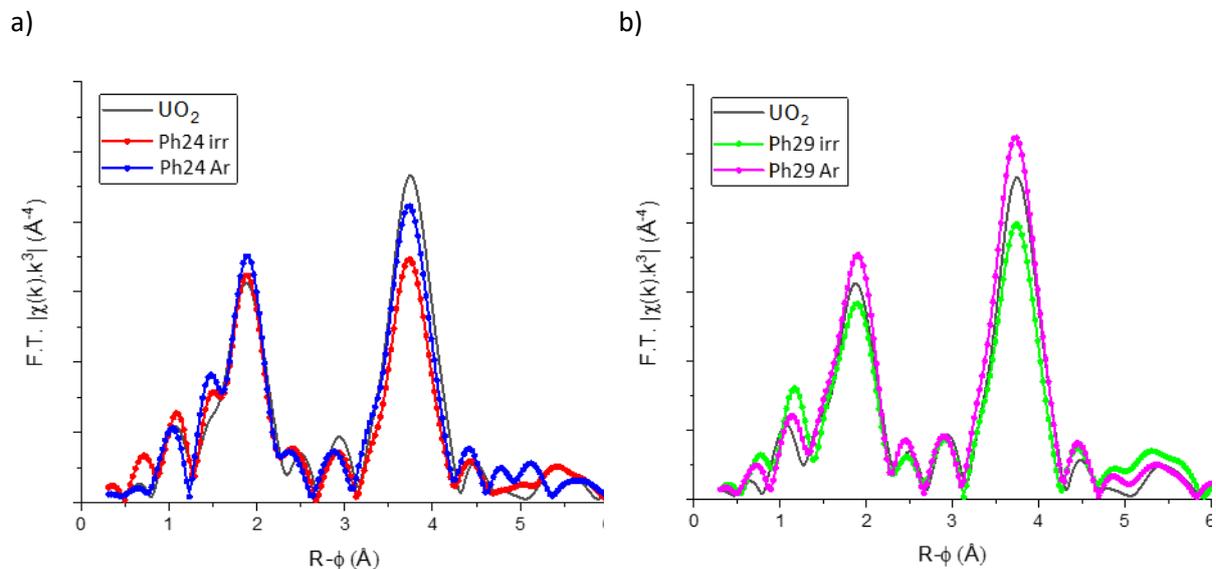


Figure 100 : transformée de Fourier des acquisitions au seuil U-L<sub>3</sub> EXAFS (multiplié par  $k^3$ ) de  $UO_2$  comparé à a) Ph24 et b) Ph29.

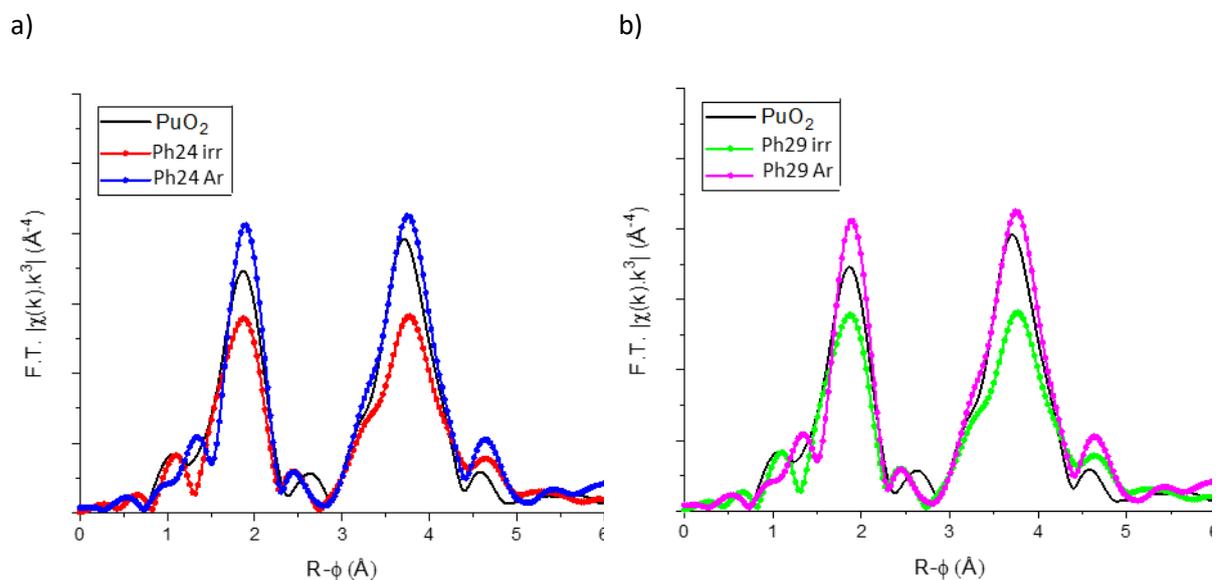


Figure 101 : transformée de Fourier des acquisitions au seuil Pu-L<sub>2</sub> EXAFS (multiplié par  $k^3$ ) de  $UO_2$  comparé à a) Ph24 et b) Ph29.

Tableau 25 : données structurales obtenues à partir des affinements des spectres EXAFS (\*les distances R XRD sont calculées par transformée de Fourier des acquisitions au seuil U-L<sub>3</sub> EXAFS (multiplié par k<sup>3</sup>) de UO<sub>2</sub> comparé à a) Ph29 et b) Ph24 via la relation de Duriez et al. [48] qui donne le paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie et à la teneur Pu/(U+Pu)).

Echantillon	Seuil	Sphère de coordination	R (Å)	R XRD* (Å)
Ph24 irr	U-L <sub>3</sub>	O1	2,347 (5)	2,370
		U/Pu	3,861 (5)	3,870
		O2	4,52 (1)	4,538
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,335 (5)	2,370
		U/Pu	3,851 (5)	3,870
		O2	4,46 (1)	4,538
Ph24 Ar	U-L <sub>3</sub>	O1	2,347 (5)	2,359
		U/Pu	3,858 (5)	3,853
		O2	4,50 (1)	4,518
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,343 (5)	2,359
		U/Pu	3,859 (5)	3,853
		O2	4,46 (1)	4,518
Ph24 H <sub>2</sub>	U-L <sub>3</sub>	O1	2,350 (5)	2,361
		U/Pu	3,862 (5)	3,855
		O2	4,513 (1)	4,520
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,342 (5)	2,361
		U/Pu	3,868 (5)	3,855
		O2	4,480 (1)	4,520
Ph29 irr	U-L <sub>3</sub>	O1	2,349 (5)	2,369
		U/Pu	3,866 (5)	3,869
		O2	4,53 (1)	4,536
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,340 (5)	2,369
		U/Pu	3,861 (5)	3,869
		O2	4,47 (1)	4,536
Ph29 Ar	U-L <sub>3</sub>	O1	2,347 (5)	2,359
		U/Pu	3,856 (5)	3,853
		O2	4,50 (1)	4,518
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,333 (5)	2,359
		U/Pu	3,852 (5)	3,853
		O2	4,46 (1)	4,518
Ph29 H <sub>2</sub>	U-L <sub>3</sub>	O1	2,347 (5)	2,359
		U/Pu	3,855 (5)	3,853
		O2	4,500 (1)	4,518
	Pu-L <sub>2</sub>	O1	2,334 (5)	2,359
		U/Pu	3,855 (5)	3,853
		O2	4,470 (1)	4,518

Aucune distance supplémentaire n'a dû être ajoutée, ce qui signifierait que les échantillons ne comportent pas de cuboctaèdres d'oxygènes excédentaires. Cependant, le signal/bruit des spectres du seuil Pu-L<sub>2</sub> n'était pas optimal et l'absence de défauts d'oxygène ne peut pas être totalement exclue.

Les distances « R XRD » pour les échantillons bruts ont été déterminées à partir du paramètre de maille obtenu par DRX. Pour les échantillons recuits, comme une réoxydation s'est produite lors du stockage sous air, les paramètres de maille considérés sont ceux calculés à partir de la relation de Duriez *et al.* [48] pour les teneurs Pu/(U+Pu) et les rapports O/M notés dans le Tableau 24.

Les distances M-M et M-O sont tracées pour chaque échantillon sur la Figure 102 et la Figure 103 respectivement.

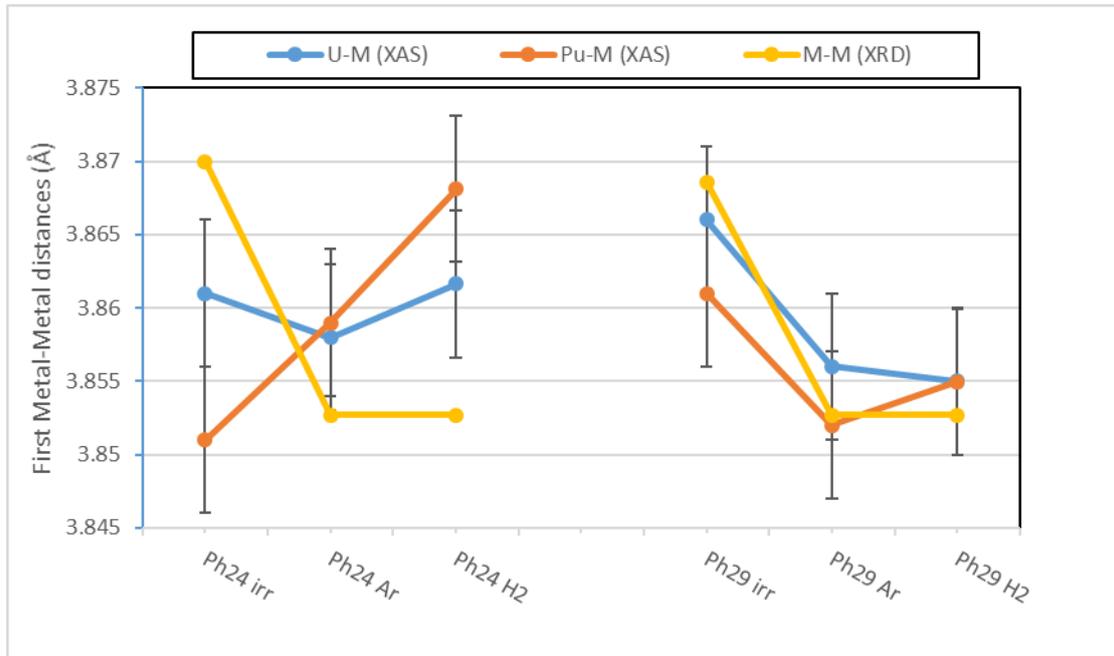


Figure 102 : distances M-M de la première sphère de coordination comparées aux distances calculées à partir de la DRX.

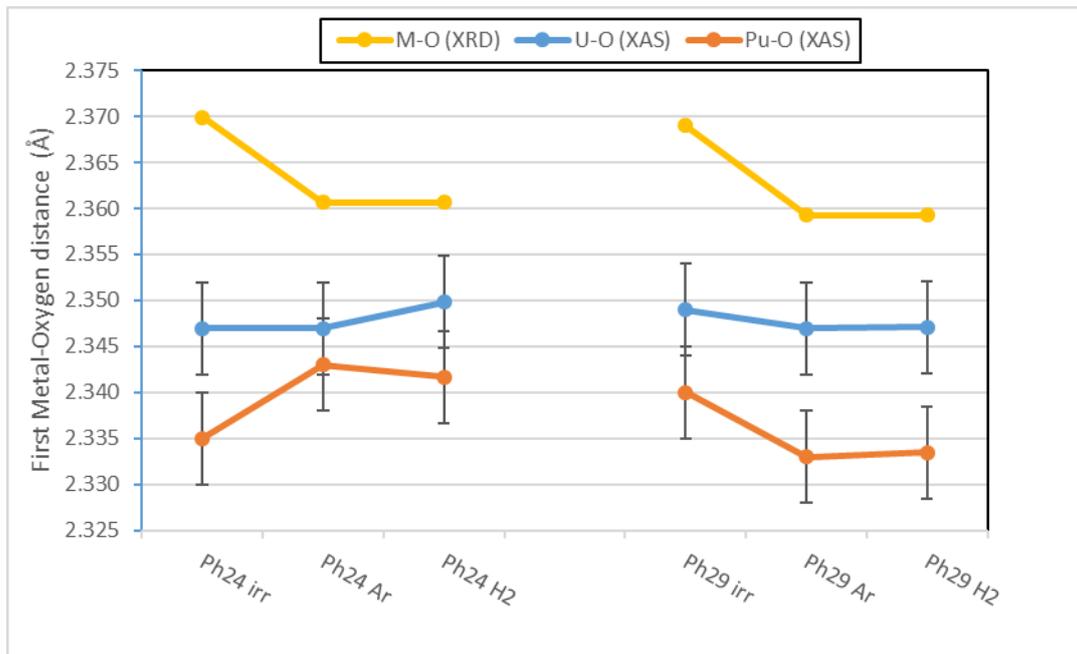


Figure 103 : distances M-O de la première sphère de coordination comparées aux distances calculées à partir de la DRX.

Les distances O-U sont constantes entre tous les échantillons ne variant qu'au maximum de 0,005 Å et sont systématiquement plus courtes que les distances U/Pu-O calculées à partir des paramètres de maille (XRD). Ainsi, l'impact de la teneur en Pu/(U+Pu) semble donc négligeable entre 24% et 29% Pu/(U+Pu). Ceci s'accorde avec la régularité des rapports O/U calculés dans le Tableau 24.

De plus, les distances Pu-O sont toujours différentes des U-O ce qui induit obligatoirement des distorsions de symétrie locale et celles-ci sont présentes dans tous les échantillons (U,Pu)O<sub>2</sub> étudiés dans ce chapitre.

Par ailleurs, les distances U-O sont relativement constantes entre les échantillons bruts et ceux traités thermiquement. La présence des défauts dus à l'auto-irradiation n'impacte donc pas ces liaisons. Les variations de la distance Pu-O entre les échantillons brut et recuits ne suivent pas la même tendance entre Ph24 et Ph29.

Pour les distances M-Pu/U, les données DRX et XAS sont en bon accord, à l'incertitude expérimentale près.

#### 4. Association des variations des spectres Raman à la nature des défauts

Les études par DRX, microsonde électronique et XAS ont permis d'identifier les effets des traitements thermiques sur les échantillons (homogénéisation de la répartition cationique, recuit des défauts, sous-stœchiométrie). L'analyse de ces mêmes échantillons par spectroscopie Raman va permettre de proposer des hypothèses pour expliquer les variations spectrales observées.

Dans cette partie, la méthode de caractérisation par microscopie Raman sera détaillée ainsi que les spectres associés pour chaque échantillon. Les variations des caractéristiques des bandes principales seront étudiées une à une pour comprendre l'influence des défauts sur les spectres Raman.

Pour ces mesures, les échantillons étudiés sont les pastilles enrobées et polies déjà observées par microsonde électronique. Bien que l'analyse de la poudre utilisée en DRX ou XAS nous aurait assuré d'analyser les mêmes échantillons, ce type de mesures ne permet pas la réalisation de cartographies. De plus, en s'assurant d'une surface plane, le signal Raman est plus intense ce qui permet d'utiliser des temps de mesure compatibles avec l'analyse de surfaces représentatives ( $>100 \mu\text{m}^2$ ).

##### 4.1. Analyses des échantillons

Les analyses par microsonde électronique ont démontré une inhomogénéité de la répartition cationique à l'échelle du micromètre ainsi qu'un pourcentage non négligeable de phases uranifères contenant entre 0 et 15-17% de Pu/(U+Pu) pour les échantillons Ph24 irr, Ph24 Ar, Ph29 irr et Ph29 Ar. Afin de s'affranchir de cette hétérogénéité, qui engendrerait une variation des spectres Raman notamment de la position de la bande  $T_{2g}$  (cf. Chapitre 3), plusieurs cartographies Raman par échantillon ont été réalisées, soit sous forme de ligne parcourant diamétralement la pastille, soit en 2D. L'ensemble des spectres a été moyenné pour chaque échantillon. Pour identifier les points correspondant aux zones uranifères et soustraire leur contribution des spectres moyens, une comparaison des spectres entre un amas  $\text{UO}_2$ , un point à 16% Pu/(U+Pu) et un point de la matrice a été réalisée sur la Figure 104.

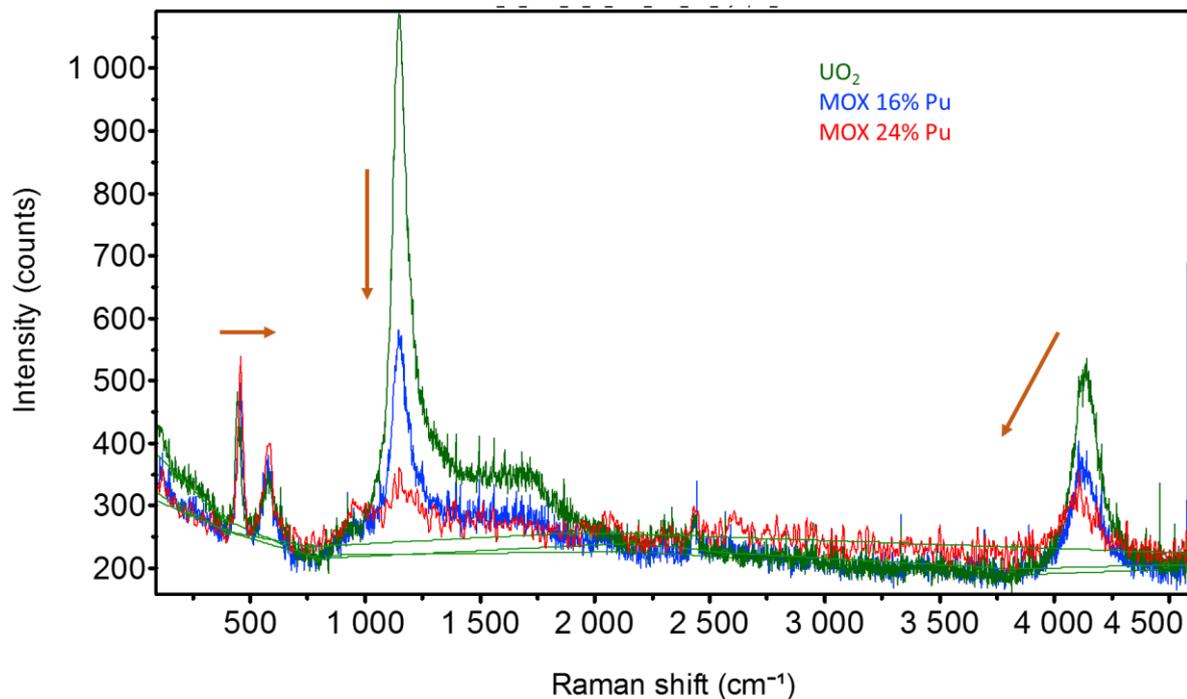


Figure 104 : spectres Raman d'échantillons (U,Pu)O<sub>2</sub> à différentes teneurs Pu : 0%, 16% et 24%. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100).

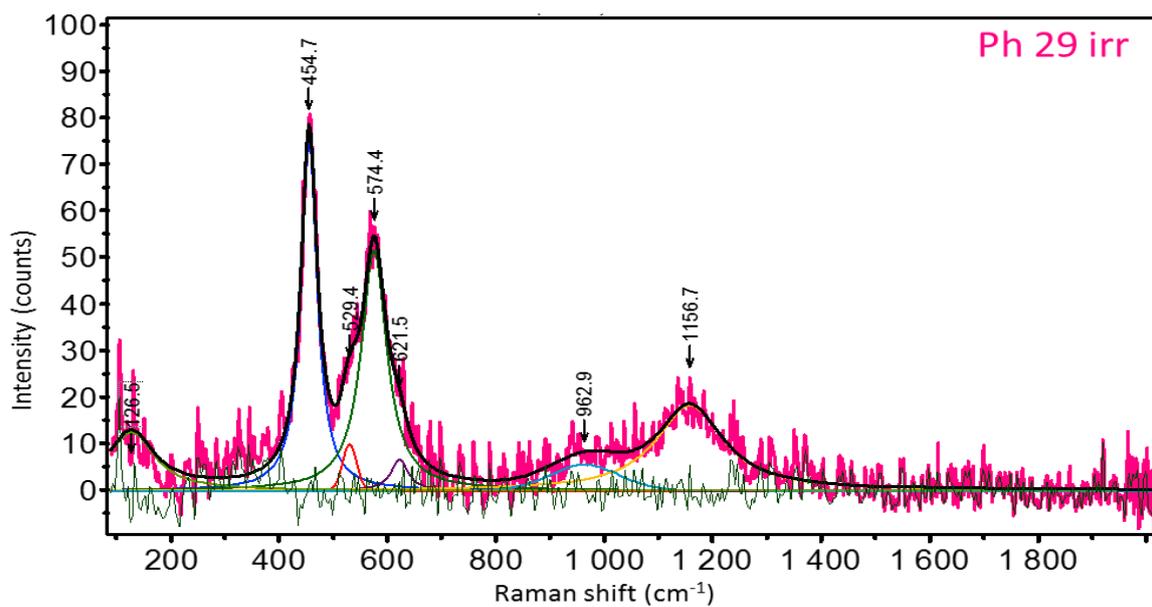
Dans UO<sub>2</sub>, un effet de résonance entraîne une forte intensité de la bande 2 T<sub>1u</sub>LO, positionnée à environ 1150 cm<sup>-1</sup>. Avec l'ajout de Pu dans la maille les conditions de résonance disparaissent et l'intensité de la bande 2 T<sub>1u</sub>LO diminue. Une autre bande, visible à environ 4100 cm<sup>-1</sup>, suit cette même tendance et se déplace en plus vers les basses fréquences avec l'augmentation de la teneur en Pu/(U+Pu). Cette bande n'est pas référencée dans la littérature et correspond probablement à une transition électronique. Enfin, une augmentation de l'intensité de la ligne de base entre 100 et 400 cm<sup>-1</sup> est également visible dans le spectre de UO<sub>2</sub>.

Afin de ne pas prendre en compte les phases uranifères (de 0 à 17% Pu/(U+Pu)) présentes dans les échantillons, les spectres comportant une bande 2 T<sub>1u</sub>LO dont l'intensité relative à la ligne de base dépasse 500 cm<sup>-1</sup>, sont supprimés.

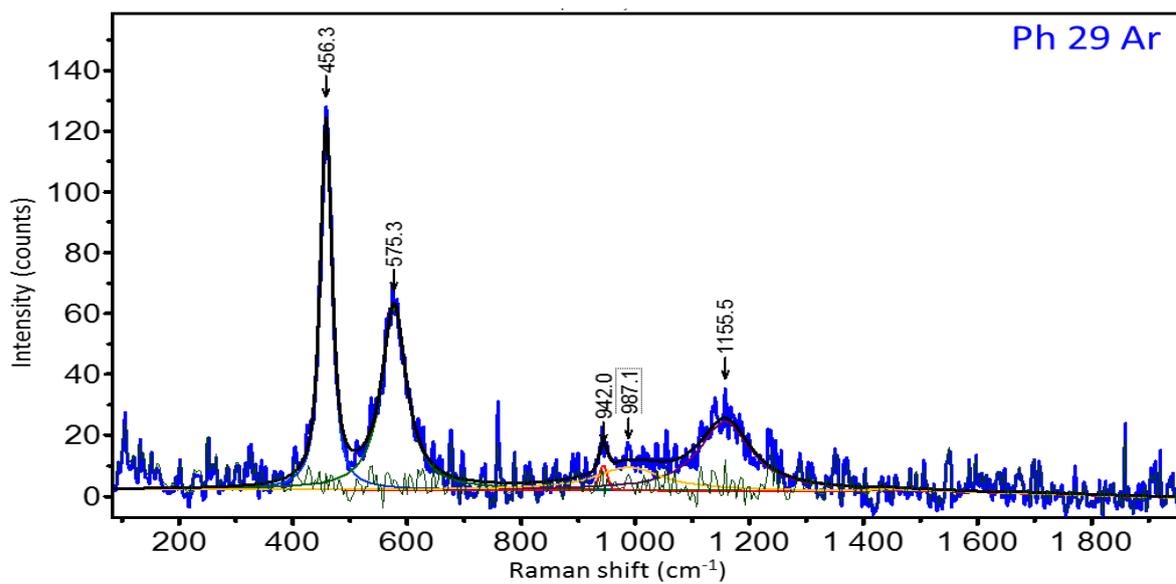
Comme dans le Chapitre 3, chaque spectre moyen a été déconvolué en utilisant un minimum de bandes. Une attention particulière a été portée à la zone entre 500 cm<sup>-1</sup> et 650 cm<sup>-1</sup> où sont situées les bandes dites de défauts U1, T<sub>1u</sub>LO et U3 puisque celles-ci ne sont pas toujours présentes simultanément sur les spectres de (U,Pu)O<sub>2</sub>. La bande T<sub>1u</sub>LO est observée pour tout spectre de (U,Pu)O<sub>2</sub> alors que U1 n'a été observée qu'après auto-irradiation. La bande U3 est visible pour des échantillons auto-irradiés ou sur-stœchiométriques. Le choix du nombre de bandes utilisées pour affiner les spectres a donc été déterminé par la valeur de  $\chi^2$ , donnée par le logiciel Labspec, qui tend à être minimisée lorsque l'affinement s'améliore. Si cette valeur diminue de plus de 0,1 entre un spectre affiné par trois bandes de défauts et avec une seule bande, alors le triplet est conservé.

Les spectres moyens des cartographies réalisés sur les Ph29 sont représentés sur la Figure 105 et sont issus de 3249 spectres au minimum. De plus, deux types de spectres ont été détectés sur Ph29 H<sub>2</sub>, et ont été associés à un domaine biphasique. Ils sont représentés sur la Figure 105c et d et notés Ph29 H<sub>2</sub> – 1 pour la phase 1 et Ph29 H<sub>2</sub> – 2 pour la phase 2.

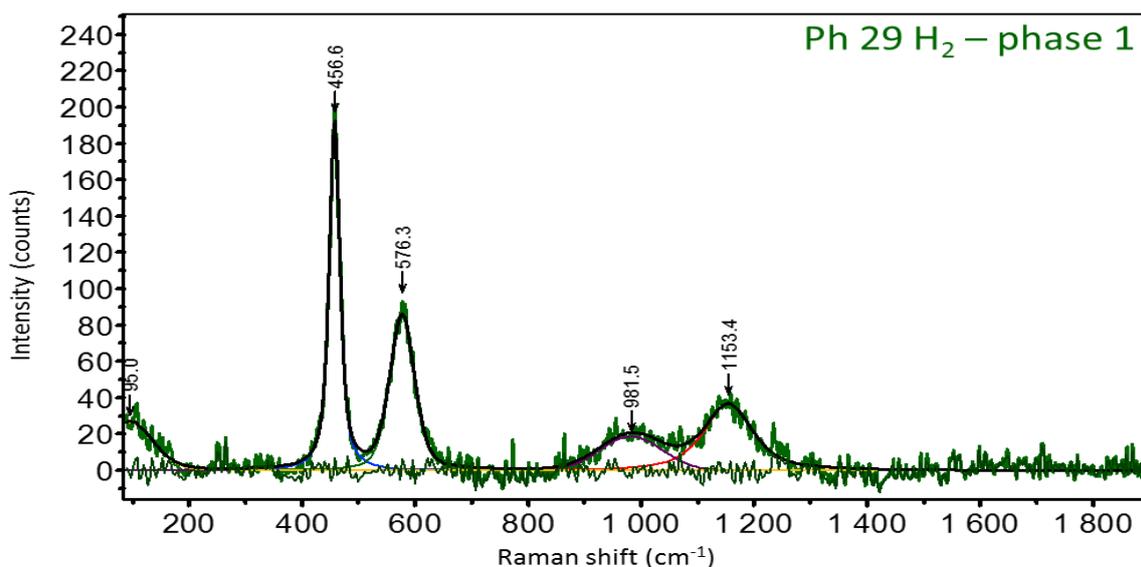
a)



b)



c)



d)

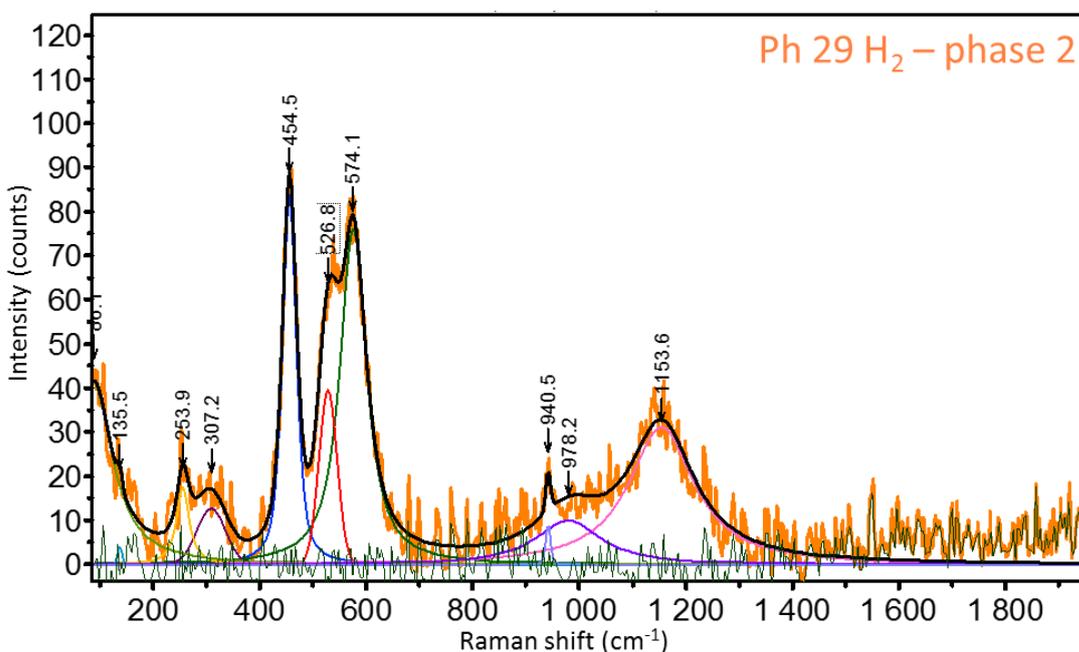


Figure 105 : spectre moyen de a) Ph29 irr, b) Ph29 Ar, c) Ph29 H<sub>2</sub> - 1, correspondant à une des deux phases identifiée et d) Ph29 H<sub>2</sub> - 2 correspondant à la deuxième phase identifiée. (532 nm - 1200 t/mm - Obj x100).

Afin de pouvoir comparer les spectres moyens entre eux, les résultantes de leurs affinements sont représentées sur la Figure 106. Cette représentation permet notamment d'éliminer le bruit spectral et de visualiser les variations des bandes en fonction des recuits.

De plus, afin de s'affranchir de l'impact des différences de conditions d'acquisition (temps d'acquisition, accumulation des spectres, puissance laser...), les spectres ont été normalisés par leur intensité totale.

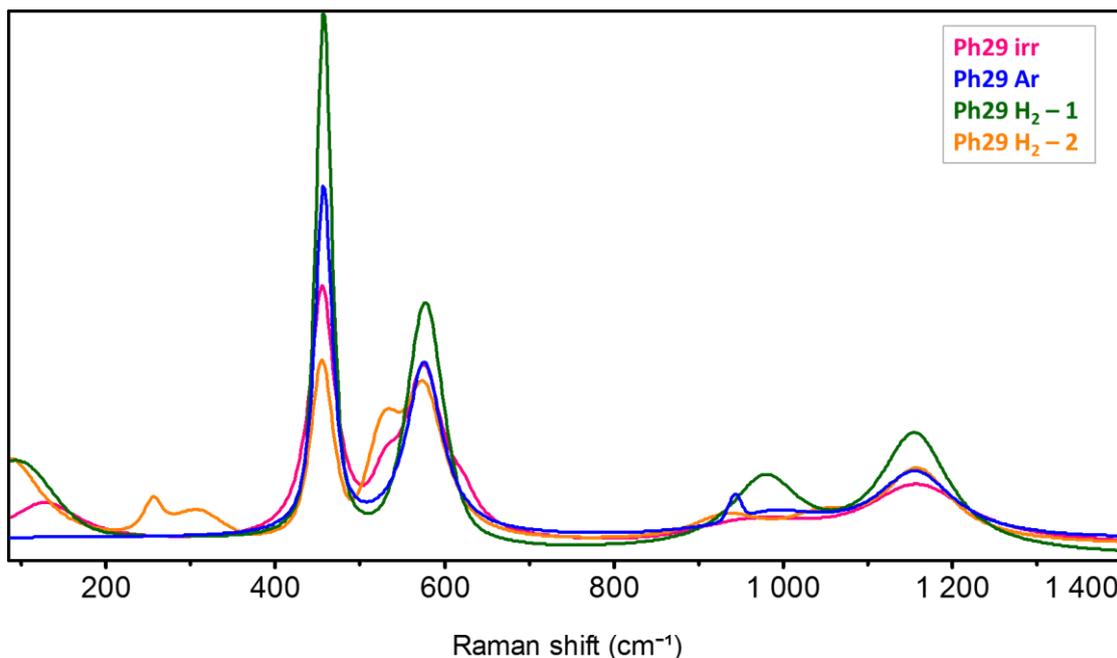
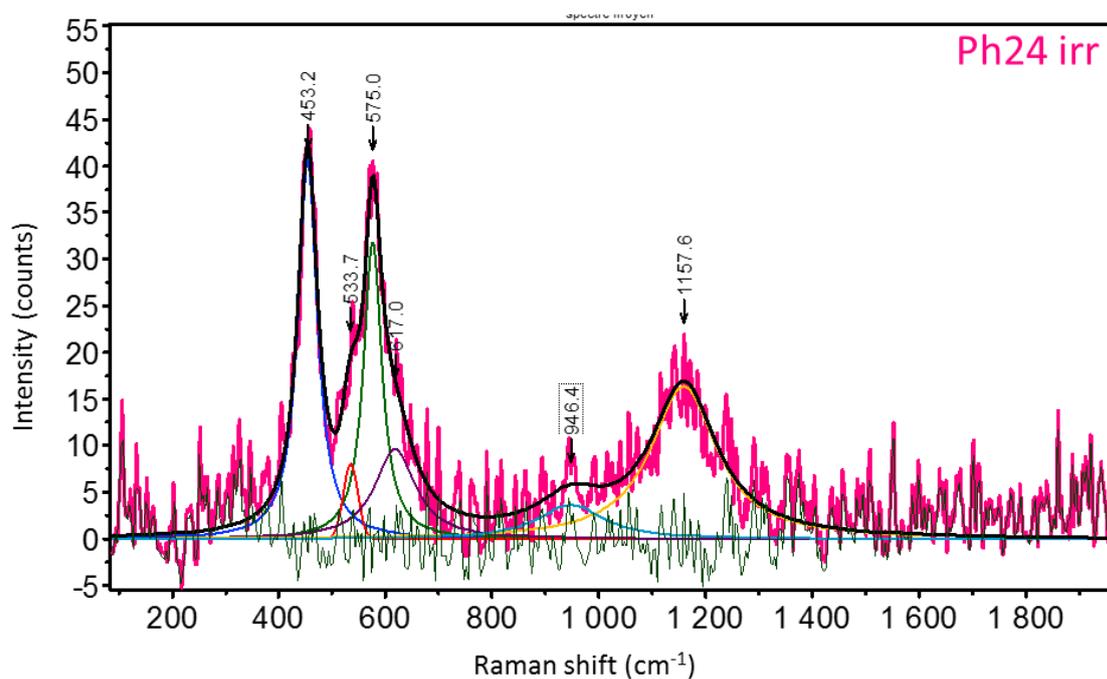


Figure 106 : comparaison des affinements des spectres moyens de Ph29 irr, Ph29 Ar, Ph29 H<sub>2</sub>-1 et Ph29 H<sub>2</sub>-2. Les spectres sont normalisés par leur intensité intégrée et représentés entre 87 et 1400 cm<sup>-1</sup>.

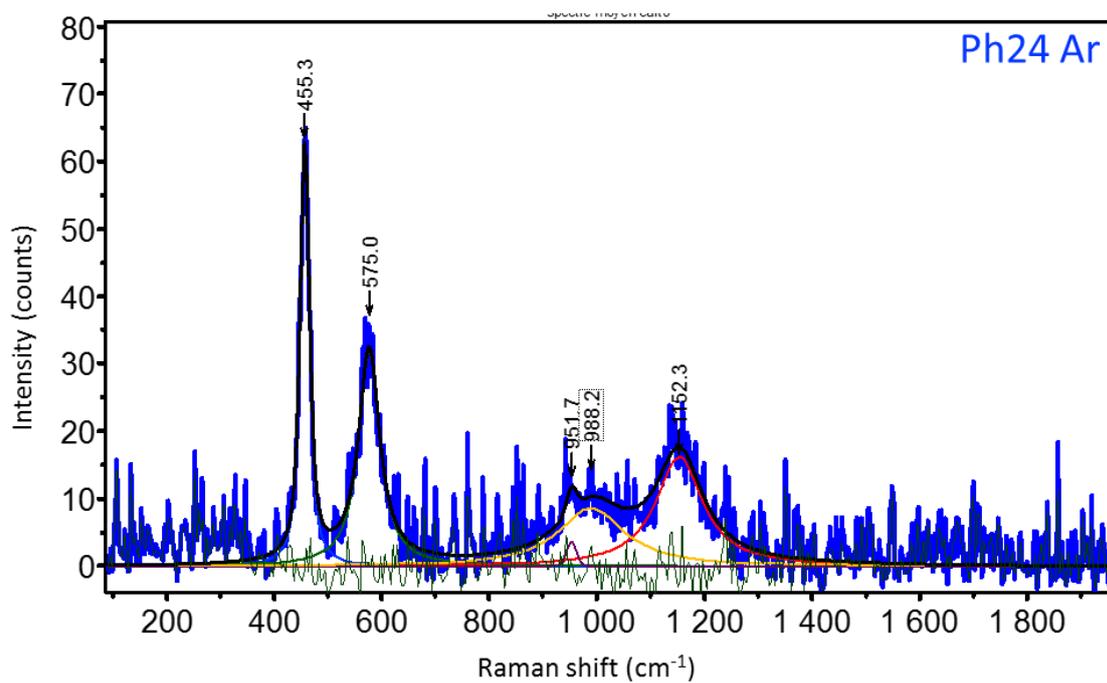
Les bandes T<sub>2g</sub>, T<sub>1u</sub>LO et 2 T<sub>1u</sub>LO sont retrouvées sur les quatre spectres avec des intensités toutefois différentes. Le spectre de Ph29 irr est le seul présentant la bande U3 (~630 cm<sup>-1</sup>), et la bande U1 (~530 cm<sup>-1</sup>) est visible sur les spectres de Ph29 irr et Ph29 H<sub>2</sub> - 2. Par ailleurs, ce dernier se distingue des autres spectres avec la présence de deux bandes entre 200 et 400 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres moyens des cartographies réalisées sur Ph 24 sont représentés sur la Figure 107.

a)



b)



c)

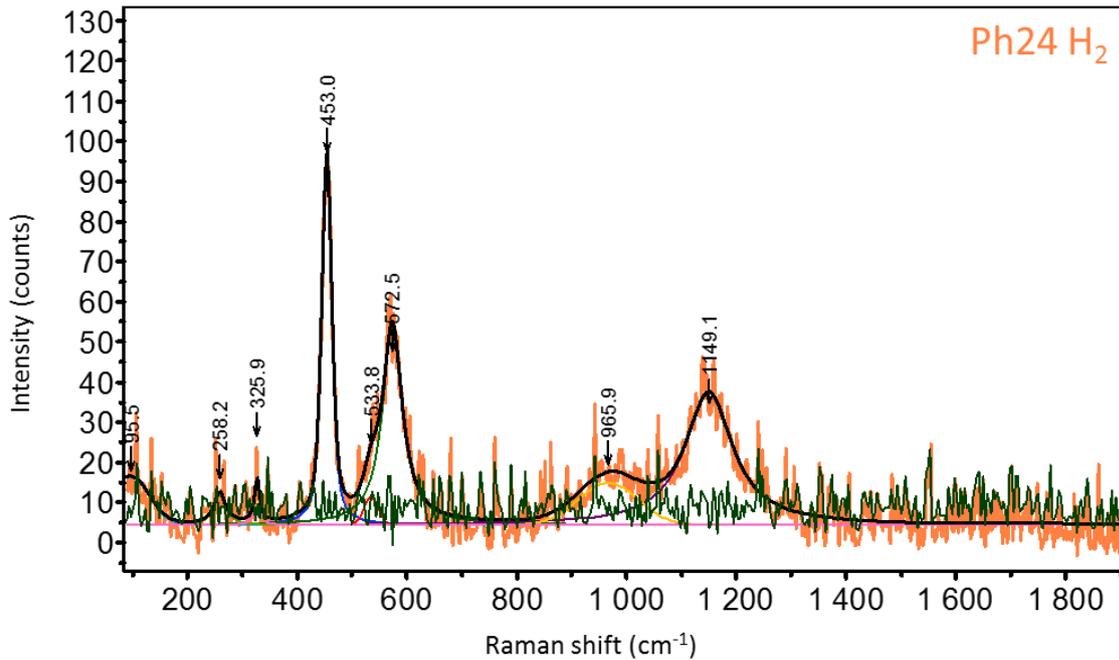


Figure 107 : spectres moyens de a) Ph24 irr b) Ph24 Ar et c) Ph24 H<sub>2</sub>. ( 532 nm – 1200 t/mm – obj x100).

Comme pour Ph29, les résultantes des affinements des spectres de Ph24, normalisées par l'intensité totale, sont représentées sur la Figure 108.

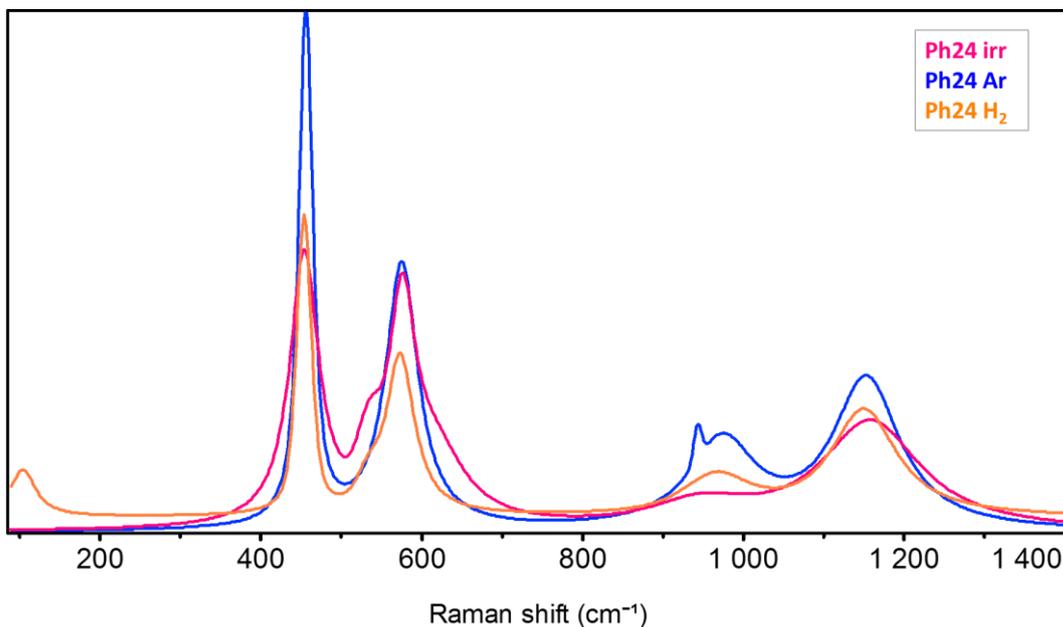


Figure 108 : résultante des affinements des spectres Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H<sub>2</sub>. . Les spectres sont normalisés par leur intensité intégrée et représentés entre 87 et 1400 cm<sup>-1</sup>.

Les mêmes observations sont faites sur Ph24 : les bandes T<sub>2g</sub>, T<sub>1u</sub>LO et 2 T<sub>1u</sub>LO sont présentes sur les trois spectres mais avec des intensités toutefois différentes. Le spectre de Ph24 irr est le seul présentant le triplet des bandes de défauts mais U1 est également visible sur le spectre de Ph24 H<sub>2</sub>. Cependant, par rapport à Ph29 H<sub>2</sub>, le spectre d'une deuxième phase avec la présence de bandes entre 200 et 400 cm<sup>-1</sup> n'a pas été détecté pour Ph24 H<sub>2</sub>.

L'ensemble des caractéristiques des bandes (position, largeur et intensité) est étudié dans la suite de cette partie pour déterminer les variations spectrales induites par les traitements thermiques et les variations des rapports O/M.

#### 4.2. Détermination du rapport O/M avec la position de la bande $T_{2g}$

A partir de l'équation Eq. (26) déterminée dans le Chapitre 3, le paramètre de maille de chaque échantillon a été déterminé en utilisant la position de la bande  $T_{2g}$ . Ces valeurs associées à la teneur en Pu/(U+Pu), issue des analyses par microsonde électronique, permettent de calculer le rapport O/M *via* la relation de Duriez *et al.* Eq. (23) [48]. Pour rappel, le paramètre de maille des échantillons bruts obtenu *via* la relation Eq. (24) étant la valeur corrigée de la contribution du gonflement induit par l'auto-irradiation, il est utilisé directement pour calculer le rapport O/M. L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 26.

Tableau 26 : rapports O/M des échantillons analysés par spectroscopie Raman.

Echantillon	Position $T_{2g}$ (cm <sup>-1</sup> )	Paramètre de maille déterminé <i>via</i> Eq. (26) ( $\pm 0,001$ )	Teneur en Pu/(U+Pu) de la matrice	Rapport O/M <i>via</i> Eq. (23) ( $\pm 0,004$ )	Rapport O/M ( $\pm 0,004$ ) – DRX	Rapport O/M moyen ( $\pm 0,01$ ) – XAS
Ph 24 irr	452,9	5,457	25,0%	1,981	1,983	1,98
Ph 24 Ar	455,3	5,453	24,5%	1,995	1,986	2,00
Ph 24 H <sub>2</sub>	453,2	5,457	23,6%	1,984	Lacune de miscibilité : maj : 1,988 min : 1,932	1,99
Ph29 irr	454,7	5,454	30,4%	1,980	1,980	1,98
Ph29 Ar	456,3	5,451	30,4%	1,989	1,978	2,00
Ph29 H <sub>2</sub> – phase 1	456,6	5,451	28,7%	1,993	Lacune de miscibilité : maj : 1,983 min : 1,905	2,00
Ph29 H <sub>2</sub> – phase 2	454,5	5,455	28,7%	1,981		

Les échantillons Ph24 H<sub>2</sub>, Ph24 irr, Ph29 Ar et Ph29 irr sont sous-stœchiométriques avec un rapport O/M inférieur à 1,989. L'échantillon recuit Ph24 Ar est proche de la stœchiométrie avec un rapport O/M égal à 1,995.

Enfin, pour l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub>, deux groupes de spectres Raman correspondant à des compositions (U,Pu)O<sub>2-x</sub> ont été détectés. Ainsi la présence de deux phases est mise évidence. Pour la première, la position de la bande  $T_{2g}$  indique un rapport O/M égal à 1,993. La deuxième phase est sous-stœchiométrique avec un rapport O/M égal à 1,981.

Les rapports O/M obtenus par Raman peuvent être comparés avec ceux déterminés par DRX puisque la distinction entre les phases matricielles et uranifères a été faite dans les deux cas. Les rapports O/M issus des mesures XAS sont quant à eux une moyenne incluant ces deux phases. Néanmoins, la préparation des échantillons pour les analyses par spectroscopie Raman diffère de celle pour les mesures DRX et XAS notamment par une étape de polissage sous eau. Une modification de la surface de l'échantillon est alors possible et une différence des rapports O/M n'implique pas forcément un désaccord de quantification de cette valeur entre les techniques.

Les rapports O/M des échantillons bruts sont en accord entre les trois techniques d'analyse. Cette observation confirme dans un premier temps que la position de la bande  $T_{2g}$  permet d'obtenir un

paramètre de maille sans contribution du gonflement et donc que l'auto-irradiation ne provoque pas le déplacement de cette bande.

La stœchiométrie calculée pour les échantillons recuits ne correspond pas à celle déterminée par DRX ou par XAS. Les rapports O/M obtenus par Raman ont des valeurs situées entre celles déterminées par DRX et par XAS. Cela peut être expliqué par une oxydation des échantillons lors du polissage qui reste cependant moindre que celle entraînée par le transport sous air des échantillons vers le synchrotron SOLEIL. Ainsi, même si le rapport O/M de Ph24 H<sub>2</sub> et Ph29 H<sub>2</sub> augmente par rapport à la valeur obtenue par DRX, ces échantillons restent sous-stœchiométriques. L'échantillon Ph29 H<sub>2</sub> est par ailleurs analysé biphasique aussi bien par DRX que Raman.

L'échantillon Ph24 Ar ainsi qu'une des deux phases détectées dans Ph29 H<sub>2</sub>, la phase Ph29 H<sub>2</sub> - 1, ont été déterminés comme étant stœchiométriques par spectroscopie Raman et leur rapport O/M correspond à ceux obtenus par XAS. La corrélation des résultats XAS et Raman est donc possible. Ces échantillons serviront de référence pour observer l'influence des défauts sur les spectres.

Enfin, ces nouvelles données Raman et DRX peuvent être utilisées pour vérifier la relation Eq. (28) déterminée au Chapitre 3. Dans cette optique, les positions des bandes T<sub>2g</sub> des spectres sont tracées en fonction des paramètres de maille obtenus par DRX sur la Figure 109. Le polynôme de la relation Eq. (28) est également tracé.

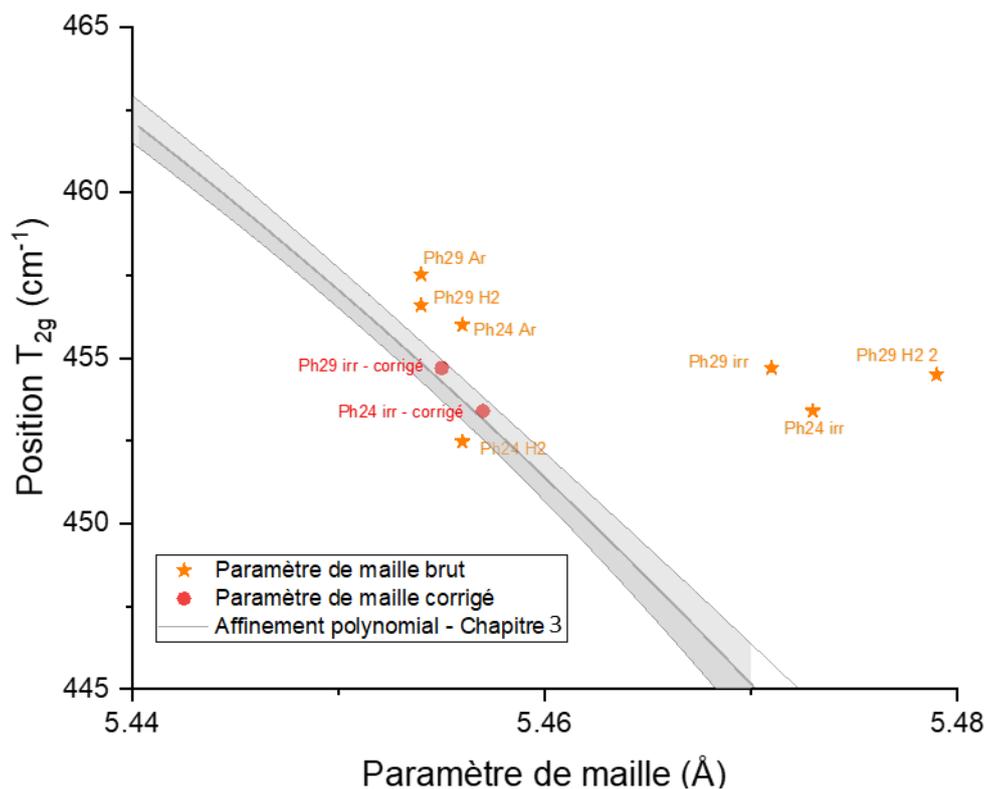


Figure 109 : position de la bande T<sub>2g</sub> (cm<sup>-1</sup>) en fonction du paramètre de maille (Å) déterminé par DRX (Tableau 20). La ligne grise correspond à la relation Eq. (28) déterminée dans le Chapitre 3.

Comme attendu, les points des échantillons recuits ne coïncident pas avec la fonction polynomiale. En effet, puisque les échantillons analysés par spectroscopie Raman se sont réoxydés, les paramètres de maille obtenus par DRX ne correspondent pas. En revanche, les points des deux échantillons bruts avec un paramètre de maille corrigé de l'auto-irradiation se trouvent dans les bandes d'incertitudes du polynôme. Ainsi, l'hypothèse de l'absence d'influence de l'auto-irradiation sur la position de la bande T<sub>2g</sub> faite au Chapitre 3 est vérifiée ici pour un taux de décroissance alpha beaucoup plus important ( $\lambda't_{\max} = 4,2 \times 10^{-4} - \lambda't_{\max}(\text{chapitre 3}) = 1,07 \times 10^{-4}$ ).

### 4.3. Variations des spectres autres que la position de la bande $T_{2g}$

Les caractéristiques des bandes principales, soit celles déjà observées dans la littérature,  $T_{2g}$ , U1,  $T_{1uLO}$ , U3 et  $2 T_{1uLO}$ , vont être étudiées dans cette partie. Un parallèle entre les résultats Raman et XAS pourra être fait mais ne concernera que les échantillons dont le rapport O/M est similaire entre les deux techniques, soit : Ph29 irr, Ph24 irr, Ph29 H<sub>2</sub> - 1 et Ph24 Ar. Pour les autres échantillons, recuits et sous-stœchiométriques en Raman, les défauts considérés seront ceux décrits dans la littérature : les lacunes d'oxygène et la différence de rayons ioniques  $An^{3+}/An^{4+}$  (cf. Chapitre 1).

#### 4.3.1. Position et intensité des bandes

Les positions des bandes principales autres que la bande  $T_{2g}$  sont regroupées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : positions des bandes U1,  $T_{1uLO}$ , U3 et  $2 T_{1uLO}$  en  $cm^{-1}$ .

	Ph29 irr	Ph29 Ar	Ph29 H <sub>2</sub> - 1	Ph29 H <sub>2</sub> - 2	Ph24 irr	Ph24 Ar	Ph24 H <sub>2</sub>
U1	529,4			526,8	533,7		533,8
$T_{1uLO}$	574,4	575,3	576,3	574,1	575,0	575,0	572,5
U3	621,5				617,0		
$2 T_{1uLO}$	1156,7	1155,5	1153,4	1153,6	1157,6	1152,3	1149,1

Outre les modes  $T_{2g}$  et  $2 T_{1uLO}$  caractéristiques d'une structure fluorine, le pic  $T_{1uLO}$  est la seule bande présente dans chaque spectre moyen et sa position reste constante à  $(575,0 \pm 1,6) cm^{-1}$  et est située à la moitié de la position de la bande  $2 T_{1uLO}$  à  $(1150 \pm 7) cm^{-1}$ . Cette observation indique que la fréquence de cette vibration ne dépend pas de la composition chimique ni du paramètre de maille. Les résultats de XAS ont démontré que dans chaque échantillon, les distances O-U et O-Pu étaient différentes. Ceci entraîne obligatoirement une distorsion locale de la maille qui peut être à l'origine de la brisure de symétrie locale liée à l'apparition de cette bande.

La bande U1, observée dans les spectres des échantillons bruts mais également de Ph29 H<sub>2</sub> - 2 et Ph24 H<sub>2</sub>, est située à environ  $530 cm^{-1}$ . Elle semble être associée à des défauts créés à la fois par la sous-stœchiométrie et peut-être par l'auto-irradiation. En outre, cette bande a été attribuée à la présence de lacunes d'oxygène dans le réseau par de nombreux auteurs [80–82,126], et celles-ci sont effectivement formées par une sous-stœchiométrie et l'auto-irradiation dans les  $(U,Pu)O_2$  (cf. Chapitre 1).

La bande U3 n'est visible que sur les échantillons bruts. Elle est située, comme dans la littérature à environ  $620 cm^{-1}$  [12,71,82]. Elle est habituellement attribuée à la présence de clusters de défauts oxygène (interstitiels + lacunes). Or ces derniers n'ont pas été observés par XAS à travers de nouvelles distances U/Pu-O. Ceci signifie que ces défauts sont en quantité trop faible dans ces échantillons pour être détectés par XAS mais suffisante pour être visibles par spectroscopie Raman.

Comme observé dans la littérature, les spectres des échantillons bruts présentent donc le triplet U1,  $T_{1uLO}$  et U3. Après recuit, lorsque le rapport O/M est égal ou supérieur à 1,989, la seule bande de défauts présente est la bande  $T_{1uLO}$ . La bande U1 n'est visible, après recuit, que pour  $O/M \leq 1,984$ , ce qui permet de supposer qu'elle est liée à la sous-stœchiométrie en oxygène. La bande U3 n'apparaît plus après recuit, ce qui conforte son attribution aux clusters de défauts oxygène [12].

Une bande à  $945 cm^{-1}$  est toujours présente sur les spectres parfois recouverte par une bande plus large à environ  $980 cm^{-1}$ . Dans la littérature, une bande à  $954 cm^{-1}$  avait été observée mais son attribution n'a pas encore été arrêtée entre le mode  $2TO_2$  au point X de la zone de Brillouin et l'harmonique  $2 T_{2g}$  [66].

Enfin, le spectre Ph29 H<sub>2</sub> – 2 présente quatre bandes intenses entre 100 et 350 cm<sup>-1</sup>, jamais observées pour (U,Pu)O<sub>2</sub> dans la littérature.

Pour pouvoir comparer les intensités des bandes d'un même spectre ou leurs variations en fonction des traitements thermiques appliqués, il est nécessaire de les normaliser par une valeur de référence pouvant quantifier la qualité du spectre. Comme l'intensité de chaque bande est susceptible de changer avec la variation de concentration de défauts, aucune d'entre elle ne peut servir d'étalon interne. Pour pouvoir néanmoins comparer les spectres, nous avons alors décidé de normaliser, comme précédemment, par l'intensité intégrée. Ainsi, les différences de conditions d'acquisition (temps d'acquisition, accumulation des spectres, puissance laser...) n'interviennent pas dans la comparaison. La Figure 110 représente la variation des intensités normalisées des bandes T<sub>2g</sub>, T<sub>1u</sub>LO, U1, U3 et 2 T<sub>1u</sub>LO.

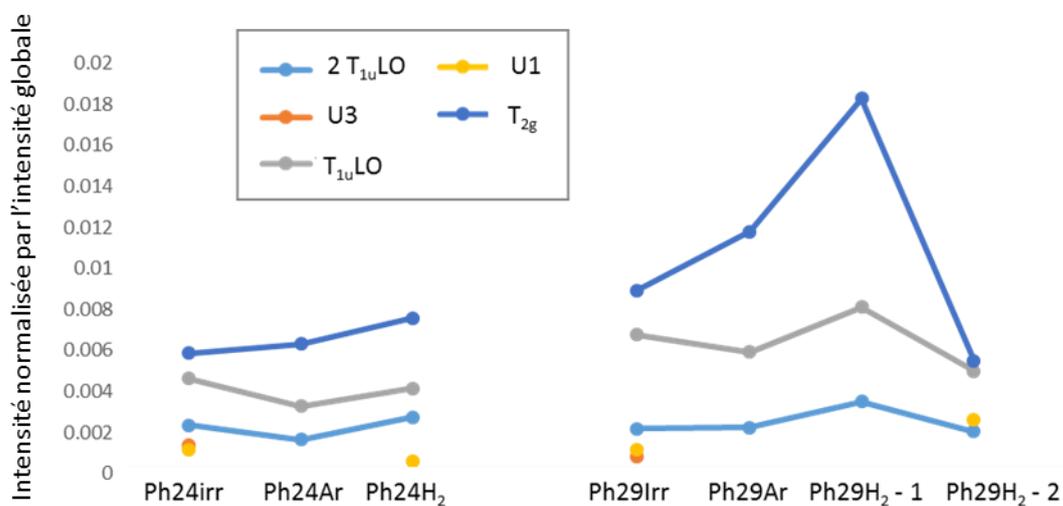


Figure 110 : intensités des bandes T<sub>2g</sub>, U1, T<sub>1u</sub>LO, U3 et 2 T<sub>1u</sub>LO normalisées par l'intensité intégrée des spectres moyens des échantillons Ph24 et Ph29.

Entre les spectres des Ph24 irr, Ar, H<sub>2</sub> ou Ph29 irr, Ar, H<sub>2</sub>-1 l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> augmente. Cette augmentation serait induite par l'élimination des défauts dus à l'auto-irradiation, l'homogénéisation cationique et l'augmentation du rapport O/M qui se rapproche de la stœchiométrie.

L'intensité de la bande T<sub>1u</sub>LO varie peu et mais diminue néanmoins entre les échantillons bruts et recuits sous Ar, ce qui est en accord avec une diminution de la concentration de défauts. L'intensité ré-augmente pour les échantillons recuits sous Ar/H<sub>2</sub>, même pour Ph29 H<sub>2</sub> – 1 pourtant stœchiométrique en oxygène. La bande 2 T<sub>1u</sub>LO suit la même tendance que son premier ordre.

Pour l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub> – 2 qui présente un O/M = 1,981, l'intensité des bandes T<sub>2g</sub>, T<sub>1u</sub>LO et 2 T<sub>1u</sub>LO diminue fortement, notamment la bande T<sub>2g</sub> qui s'affaiblit de moitié. Cette dernière, qui correspond à la vibration de la cage d'oxygènes autour des cations, perd donc en intensité avec la présence des défauts induits par la sous-stœchiométrie. Ces derniers incorporent des lacunes d'oxygène et, en toute logique, impacte directement le sous-réseau O réduisant ainsi le nombre de cubes non fautés autour des cations.

L'intensité de la bande U1 en revanche augmente.

Dans les deux compositions, les bandes U1 et U3 dans les échantillons bruts Ph24 irr et Ph29 irr ont toujours la même intensité. Celle-ci peut être liée à la concentration de défauts auxquels les bandes sont associées ce qui signifierait que les deux types de défauts sont liés, tels des paires de Frenkel. La bande U3 étant attribuée aux clusters d'oxygène, la bande U1, par compensation, serait liée aux déformations induites par la présence de lacunes d'oxygène comme déjà proposé dans la littérature. Considérant cette attribution, la bande U1 ne correspondrait pas à la vibration du défaut mais à un mode de vibration de la matrice normalement inactif en Raman qui devient autorisé par la brisure de symétrie.

#### 4.3.2. Largeur des bandes

La largeur des bandes, qui est représentative du désordre, peut dépendre de la composition chimique. Une comparaison des valeurs absolues des largeurs entre les échantillons Ph24 et Ph29 ne serait donc pas pertinente. L'analyse qui suit ne s'intéressera qu'aux variations entre échantillons de même composition et aux effets de l'élimination des défauts.

Les bandes considérées sur la Figure 111 sont les bandes  $T_{2g}$ , U1 et  $T_{1u}LO$ . La bande  $2 T_{1u}LO$ , de second ordre donc très large ( $\geq 100 \text{ cm}^{-1}$ ), et la bande U3, présente seulement sur un spectre de chaque échantillon, ne seront pas étudiées ici.

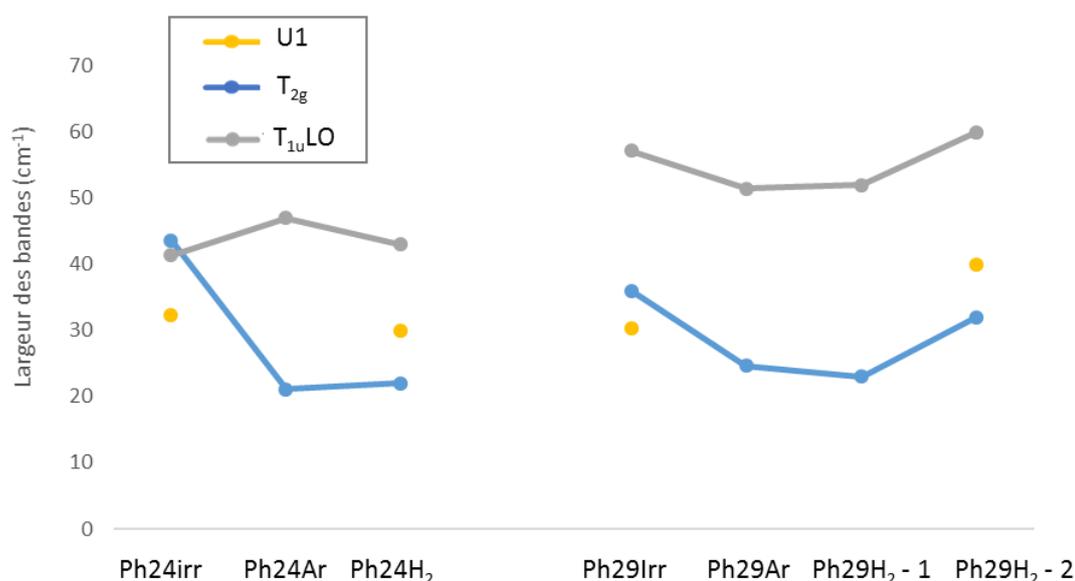


Figure 111 : largeurs ( $\text{cm}^{-1}$ ) des bandes  $T_{2g}$ , U1 et  $T_{1u}LO$  des spectres moyens des échantillons Ph24 et Ph29. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100).

La largeur de la bande  $T_{2g}$  diminue avec l'élimination des défauts de l'auto-irradiation et de l'écart à la stœchiométrie comme observé en comparant Ph29 irr/Ph29 Ar et Ph24 irr/Ph24 Ar. Le passage du rapport O/M d'environ 1,98 à 1,99 entre Ph24 H<sub>2</sub>/Ph24 Ar et Ph29 Ar/Ph29 H<sub>2</sub> - 1 n'impacte pas la largeur de la bande. En revanche, l'effet de la sous-stœchiométrie est visible entre Ph29 H<sub>2</sub> - 1 et Ph29 H<sub>2</sub> - 2 avec un élargissement de la bande  $T_{2g}$ .

Pour les échantillons Ph29, la largeur de la bande  $T_{1u}LO$  semble suivre la tendance de la bande  $T_{2g}$  avec cependant une amplitude de variation plus faible. Pour les échantillons Ph24, la largeur reste constante.

La largeur de la bande U1 reste constante entre Ph24 irr et Ph24 H<sub>2</sub> et augmente entre Ph29 irr et Ph29 H<sub>2</sub> - 2. Cette variation ne semble donc pas liée à la différence de rapport O/M entre les échantillons bruts et recuits sous Ar/H<sub>2</sub>. En effet entre Ph24 irr et Ph24 H<sub>2</sub>, la différence du rapport O/M est de

0,003 et la largeur de la bande U1 reste constante alors qu'entre Ph29 irr et Ph29 H<sub>2</sub> - 2, le rapport O/M varie de 0,001 et la largeur augmente fortement.

#### 4.3.3. Cas particulier de Ph29 H<sub>2</sub> - 2

Après cette analyse des caractéristiques de chaque bande, l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub> - 2 ne semble pas suivre les variations attendues et apparaît comme une exception. En effet, pour cet échantillon seulement, il a été observé que :

- L'intensité de la bande T<sub>2g</sub> diminuait fortement par rapport aux autres bandes.
- La largeur de la bande T<sub>2g</sub> augmentait alors qu'elle diminue avec les recuits.
- Quatre bandes situées entre 100 et 350 cm<sup>-1</sup> étaient présentes.
- La bande U1 était plus intense que sur les spectres des autres échantillons ayant le même rapport O/M.

Une discussion plus poussée doit donc être menée.

Tout d'abord, nous pouvons comparer son spectre avec celui de Ph29 irr de même composition et de rapports O/M proches : 1,980 pour Ph29 irr et 1,981 pour Ph29 H<sub>2</sub> - 2. Le spectre de Ph24 H<sub>2</sub> sera aussi utilisé dans la comparaison car le rapport O/M associé est 1,984, donc proche de celui de Ph29 H<sub>2</sub> - 2, et le traitement thermique appliqué est le même.

Si les spectres de Ph24 H<sub>2</sub> et Ph29 irr sont relativement semblables, sans prendre en compte la présence de la bande U3 déjà expliquée, le spectre de Ph29 H<sub>2</sub> - 2 est drastiquement différent (Figure 105). Tout d'abord, l'intensité de la bande U1 est très importante, quasiment identique à celle de T<sub>1u</sub>LO, et celle de la bande T<sub>2g</sub>, exceptionnellement basse. Des bandes intenses à 86, 136, 254 et 307 cm<sup>-1</sup> sont visibles et n'apparaissent pas ou peu sur les deux autres spectres. La valeur du rapport O/M ne semble pas expliquer leur présence ainsi que les autres différences observées puisqu'alors, les spectres de Ph24 H<sub>2</sub> et Ph29 irr devraient montrer des similitudes.

Les bandes positionnées à 86, 136, 254 et 307 cm<sup>-1</sup> n'ont jamais été observées sur des spectres de (U,Pu)O<sub>2</sub>. En revanche, elles semblent être présentes sur les spectres de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenus dans le Chapitre 2.

Une des hypothèses proposées ici est que la détermination du rapport O/M à partir de la bande T<sub>2g</sub> ne correspond pas au rapport O/M réellement observé. En effet, si le matériau est effectivement biphasé en raison de la lacune de miscibilité, alors la phase réduite devrait avoir un rapport O/M beaucoup plus bas, comme l'indiquent les résultats DRX. Il est alors possible, que le déplacement de la bande T<sub>2g</sub> en fonction du paramètre de maille atteigne une limite. L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène, et les déformations dans le réseau cristallin qu'elles engendrent, seraient alors responsables de l'augmentation de l'intensité de la bande U1 et de l'apparition des bandes entre 86 et 307 cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, ces bandes apparaissent légèrement sur le spectre de Ph24 H<sub>2</sub> mais sont invisibles pour Ph29 irr. Les défauts générés par l'auto-irradiation provoquent peut-être, par cascades de déplacement d'atomes, l'élimination des lacunes créées par la sous-stœchiométrie.

Si cette hypothèse est confirmée, le rapport O/M inférieur à 1,98 pourrait alors être déterminé par l'intensité de la bande U1 et de celles entre 86 cm<sup>-1</sup> et 307 cm<sup>-1</sup>. La relation déterminée dans le Chapitre 1 reste cependant valable pour O/M ≥ 1,98 puisque les analyses DRX et Raman sont en accord pour l'échantillon Ph29 irr.

## 5. Conclusion

Une étude à l'échelle globale de six échantillons de teneurs Pu/(U+Pu), rapports O/M et concentrations en défauts différents a été réalisée par DRX, microsonde électronique, XAS et spectroscopie Raman. Les caractérisations préliminaires par DRX et microsonde électronique ont permis de quantifier le nombre de phases présentes dans les échantillons, leurs teneurs Pu/(U+Pu) respectives et de calculer leurs rapports O/M. Il a ainsi été démontré que la répartition cationique des échantillons bruts n'était pas homogène à l'échelle du micromètre puisque des amas UO<sub>2</sub> et des phases uranifères et plutonifères étaient présents en plus de la phase (U,Pu)O<sub>2</sub>. Les traitements thermiques ont permis l'homogénéisation de l'échantillon et donc des teneurs.

La détermination des rapports O/M a montré que tous les échantillons étaient sous-stœchiométriques en oxygène. Les pastilles recuites sous Ar/H<sub>2</sub> 5% présentent même un domaine biphasique correspondant à la lacune de miscibilité.

Les échantillons ont ensuite été étudiés par XAS pour identifier les défauts présents. Cependant, le transport des échantillons et la réalisation des expériences sous air a provoqué la réoxydation des échantillons recuits. Le rapport O/M des échantillons bruts étant resté égal à 1,98, il a été supposé que l'auto-irradiation stabilisait la sous-stœchiométrie. Les analyses ont de plus démontré que, quel soit le rapport O/M étudié ici (1,98 ou 2,00), des ions Pu<sup>3+</sup> et U<sup>5+</sup> étaient présents en plus de Pu<sup>4+</sup> et U<sup>4+</sup>. Enfin, les mesures EXAFS ont montré des différences des longueurs U-O et Pu-O pour chaque échantillon ce qui implique des distorsions locales du réseau. L'analyse des spectres n'a pas mis en évidence la présence de clusters de défauts oxygène mais ces derniers peuvent être toutefois présents en faible concentration.

La position de la bande T<sub>2g</sub> des spectres Raman a été utilisée pour déterminer la stœchiométrie des échantillons analysés *via* la relation déterminée au Chapitre 3. Les rapports O/M obtenus révèlent que le polissage effectué lors de la préparation des pastilles provoquait une légère réoxydation. Cette dernière n'a cependant pas lieu sur les échantillons bruts, puisque les rapports O/M restent identiques, confirmant que l'auto-irradiation stabilise la sous-stœchiométrie. De plus, la concordance des valeurs des rapports O/M entre Raman et DRX permet de valider la relation Eq. (28) pour un taux d'endommagement alpha beaucoup plus important que celui étudié dans le Chapitre 3 ( $\lambda't = 4,2 \times 10^{-4}$  -  $\lambda't_{\max}$  (chapitre 3) =  $1,07 \times 10^{-4}$ ).

Par ailleurs, la ré-oxxydation des échantillons lors du polissage à des rapports O/M proches de 2,00 pour Ph24 Ar et Ph29 H<sub>2</sub> - 1 a permis de faire une corrélation des résultats Raman et XAS obtenus sur les échantillons Ph24 irr, Ph29 irr, Ph24 Ar et Ph29 H<sub>2</sub> - 1. Les variations spectrales peuvent alors être attribuées à des défauts :

- Pour les échantillons recuits et stœchiométriques, une seule bande de défaut, T<sub>1u</sub>LO est présente. Son apparition est probablement due à la déformation de la symétrie locale engendrée par une différence des distances U-O et Pu-O.
- La bande U3 n'étant présente que sur les spectres des échantillons bruts, son attribution aux clusters de défauts oxygène reste valide.
- La bande U1 semble être associée à des défauts présents par la sous-stœchiométrie et l'auto-irradiation. Dans ce dernier cas, la concentration de ces défauts apparaît comme liée à celle des clusters de défauts oxygène. Il pourrait alors s'agir des déformations induites par la présence de lacunes d'oxygène. Mais cette explication n'est pas en accord avec la littérature.

Le cas particulier de Ph29 H<sub>2</sub> - 2, dont les caractéristiques des bandes ne suivent pas les tendances des autres échantillons amène à supposer que le rapport O/M déterminé par Raman est surestimé. Il est

alors possible que le déplacement de la bande  $T_{2g}$  dû à l'augmentation du paramètre de maille atteigne une limite. L'accumulation de lacunes d'oxygène provoque alors la forte diminution de l'intensité de la bande  $T_{2g}$ , l'augmentation de sa largeur, l'apparition de quatre bandes situées à 86, 136, 254 et  $307\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'augmentation de l'intensité de la bande U1. Une étude plus approfondie doit être réalisée pour confirmer cette hypothèse. Afin de s'assurer de la similitude des rapports O/M entre DRX et Raman, il serait intéressant d'observer un échantillon ayant suivi le même processus de préparation.

Cette étude nous a donc permis de dissocier les effets de l'auto-irradiation et de la sous-stœchiométrie sur l'ensemble du spectre Raman, autres que la position de la bande  $T_{2g}$ , et les différents types de défauts ont été associés à une variation spectrale. Toutes ces observations ont été réalisées à l'échelle macroscopique. Le chapitre suivant va donc s'intéresser à la caractérisation de ces propriétés et leurs variations au sein même d'un échantillon et à l'échelle des grains de céramique ( $\mu\text{m}$ ). L'interdépendance de la teneur en Pu/(U+Pu), de la stœchiométrie en oxygène et la présence de défauts sera notamment étudiée.

## Rappels pour le Chapitre 5

### Echantillons utilisés (Chapitre 4 §2.1) :

Ph29 irr    Ph29 Ar    Ph29 H<sub>2</sub>

### Résultats précédents :

- Pas d'impact de l'auto-irradiation sur la position T<sub>2g</sub> jusqu'à λ't = 1,07 x 10<sup>-4</sup>
- Détermination de la teneur en Pu/(U+Pu) pour les échantillons dont 1,99 < O/M < 2,00
- Détermination du paramètre de maille à partir de la position de la bande T<sub>2g</sub> → Rapport O/M quand Pu/(U+Pu) connu
- Validation des Eq. (26) et Eq. (28) pour λ't = 4,2 x 10<sup>-4</sup>
- Distances U-O et Pu-O toujours différentes → présence de la bande T<sub>1u</sub>LO sur tous les spectres
- Ph29 H<sub>2</sub> biphasique : deux types de spectre Raman dont celui de la phase 2 présente des bandes non répertoriées dans la littérature sur (U,Pu)O<sub>2</sub> à 86, 136, 254 et 307 cm<sup>-1</sup>
- Développement d'une méthodologie de couplage des données microsonde et Raman pour l'analyse d'une même zone (Chapitre 2 §8)

### Equations utilisées :

- Eq. (25) : %Pu = k<sub>1</sub> × √(k<sub>2</sub> - ω) + k<sub>3</sub>
- Eq. (27) : ω = A × %Pu<sup>2</sup> + B × %Pu + C
- Eq. (26) : a = h<sub>1</sub> × √(h<sub>2</sub> - ω) + h<sub>3</sub>
- Eq. (28) ω = A' × a<sup>2</sup> + B' × a + C'

où

k <sub>1</sub> = (-28,2 ± 1,0) cm <sup>1/2</sup>	k <sub>2</sub> = (485,7 ± 1,9) cm <sup>-1</sup>	k <sub>3</sub> = (180,0 ± 8,4)
A = -1,2559 x 10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup>	B = 4,5215 x 10 <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	C = 4,4498 x 10 <sup>2</sup> cm <sup>-1</sup>
h <sub>1</sub> = (1,861 ± 0,040) x 10 <sup>-2</sup> cm <sup>1/2</sup> .Å	h <sub>2</sub> = (482,1 ± 1,0) cm <sup>-1</sup>	h <sub>3</sub> = (5,3569 ± 0,0024) Å
A' = -2,8874 x 10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup> .Å <sup>2</sup>	B' = 3,0935 x 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup> .Å <sup>-1</sup>	C' = -8,2376 x 10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup>

- Relation de Duriez *et al.*    a(Å) = 5,470 - 0,074 y + 0,32 x    Eq. (11)

- $$\frac{O}{M} = 2 - \left( \frac{a - 5,470 + 0,074y}{0,32} \right) \quad \text{Eq. (23)}$$

# Chapitre 5 : Application pour la caractérisation et l'imagerie des variations de la teneur en Pu/M, de la stœchiométrie en oxygène et de la répartition des défauts structuraux par cartographies Raman sur des pastilles de $(U,Pu)O_{2-x}$

## 1. Introduction

Les deux chapitres précédents ont consisté à mettre en évidence l'influence des variations microstructurales sur les spectres Raman sur la base de caractérisations à l'échelle macroscopique. Dans le Tableau 28 sont résumées les modifications de propriétés structurales auxquelles une variation de caractéristiques des bandes Raman est reliée dans le cas d'un échantillon  $(U,Pu)O_{2-x}$ .

*Tableau 28 : propriétés microstructurales et bandes Raman associées.*

Bande Raman	Caractéristique	Propriété structurale/microstructurale
$T_{2g}$	Position	Paramètre de maille = teneur Pu/(U+Pu) et/ou rapport O/M > 1,98
$T_{2g}$	Intensité	Qualité du spectre / O/M < 1,98
$T_{2g}$	Largeur	Défauts induits par auto-irradiation / Sous-stœchiométrie
$T_{1u}LO$	Intensité	Tous types de défauts
U1	Intensité	Défauts induits par auto-irradiation / Sous-stœchiométrie
U3	Intensité	Défauts induits par auto-irradiation / Sur-stœchiométrie
2 $T_{1u}LO$	Intensité	Teneur Pu/(U+Pu)
4 Bandes < 400 $cm^{-1}$	Intensité	Sous-stœchiométrie avec O/M < 1,98

L'étude de l'ensemble des caractéristiques des bandes Raman listées dans le Tableau 28 informe donc à la fois sur la teneur en Pu/(U+Pu), le rapport O/M et la présence de défauts structuraux.

Lorsque le spectromètre Raman est couplé à un microscope, ces propriétés peuvent être obtenues à une échelle déterminée par le grossissement de l'objectif optique utilisé. Par exemple, en utilisant un grossissement de x100, la surface du spot laser est de l'ordre du  $\mu m^2$ . Ainsi, l'outil de cartographie Raman consiste à sélectionner une zone à la surface d'un échantillon solide, à la diviser par un maillage et à collecter des spectres en chaque point. L'ensemble des spectres, qui ont une dimension spectrale et deux dimensions spatiales, constitue les données hyperspectrales qui sont ensuite traitées selon la méthodologie détaillée dans le Chapitre 2. L'imagerie consiste ensuite à considérer une caractéristique d'une bande du Tableau 28 et à associer une couleur à chaque valeur de celle-ci. Ainsi, la variation de la ou des propriétés microstructurales associées pourra donc être imagée.

Les échantillons de Ph29, étudiés à l'échelle macroscopique dans le Chapitre 4, et dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 29, seront analysés ici en suivant la méthodologie décrite afin de déterminer les variations de propriétés à l'échelle du grain, donc du micromètre, dans ce chapitre.

Tableau 29 : caractéristiques des échantillons Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub> étudiés dans le Chapitre 4.

Echantillon	Traitement thermique	Teneur Pu matrice (mol.%)	Proportion des phases uranifères	Rapport O/M - Raman
Ph29 irr	-	30,4	8%	1,980
Ph29 Ar	1973 K – 24h – Ar	30,4	7%	1,989
Ph29 H <sub>2</sub>	1973 K	28,9	4%	phase 1 : 1,993
	1) 24h – Ar 2) 24h – Ar/H <sub>2</sub> 5%			phase 2 : 1,981

La première étape est la quantification de la teneur en Pu/(U+Pu) locale. Pour cela, une cartographie de la position de la bande T<sub>2g</sub> est utilisée. La relation Eq. (25), déterminée pour les (U,Pu)O<sub>2,00</sub> sera ensuite appliquée pour obtenir en chaque pixel la teneur en Pu/(U+Pu) et ainsi tracer une cartographie de la répartition cationique. Elle sera comparée à celle obtenue par microsonde électronique sur la même zone.

La méthodologie des cartographies sera ainsi validée et permettra la caractérisation d'échantillons sous-stœchiométriques et la détermination locale du rapport O/M. Enfin, les caractéristiques des autres bandes, corrélées aux propriétés microstructurales dans le Tableau 28, seront également étudiées.

## 2. Détermination locale de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M

Comme démontré dans le Chapitre 3, pour un échantillon stœchiométrique la position de la bande T<sub>2g</sub> est directement liée à la teneur en Pu/(U+Pu) par la relation Eq. (25). Elle peut donc être imagée par microscopie Raman. Afin de valider cette hypothèse les résultats doivent être cependant comparés à une autre méthode de quantification élémentaire locale telle que la microsonde électronique. Cependant, comme les échantillons Ph29 (Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub>) étudiés dans le Chapitre 4 sont tous sous-stœchiométriques, un échantillon possédant un rapport O/M ≈ 2,00 a été spécifiquement préparé à cet effet. La première partie rassemble les conditions de préparation et les résultats de sa caractérisation préliminaire. Dans la seconde partie, les résultats de comparaison entre les quantifications locales de la teneur en Pu/(U+Pu) obtenues par spectroscopie Raman et microsonde électronique sont détaillées.

### 2.1. Préparation d'un échantillon stœchiométrique

Pour préparer un échantillon stœchiométrique en oxygène, un nouveau dispositif de traitement thermique permettant un meilleur contrôle de l'atmosphère de recuit a pu être utilisé. Ainsi, une pastille du lot Ph29 irr a été recuite 8 heures à 1673 K dans les conditions les plus oxydantes possibles atteignables par le dispositif pour atteindre la stœchiométrie : Ar/H<sub>2</sub> 5% humidifié avec 1800 vpm d'H<sub>2</sub>O. Ces conditions permettent, d'une part de recuire les défauts induits par l'auto-irradiation [58] et, d'autre part d'atteindre un potentiel d'oxygène de  $\mu_{O_2} = -401 \text{ kJ.mol}^{-1}$  durant le plateau à 1673 K. Comme le montre la Figure 112, représentant la variation du potentiel d'oxygène en fonction du rapport O/M à 1673 K calculée par le logiciel Thermocalc basé sur la méthode Calphad et en utilisant la base de données TAF-ID [104], un rapport O/M proche de 2,00 serait atteint dans ces conditions. L'échantillon obtenu après ce recuit est nommé Ph29 H<sub>2</sub>O.

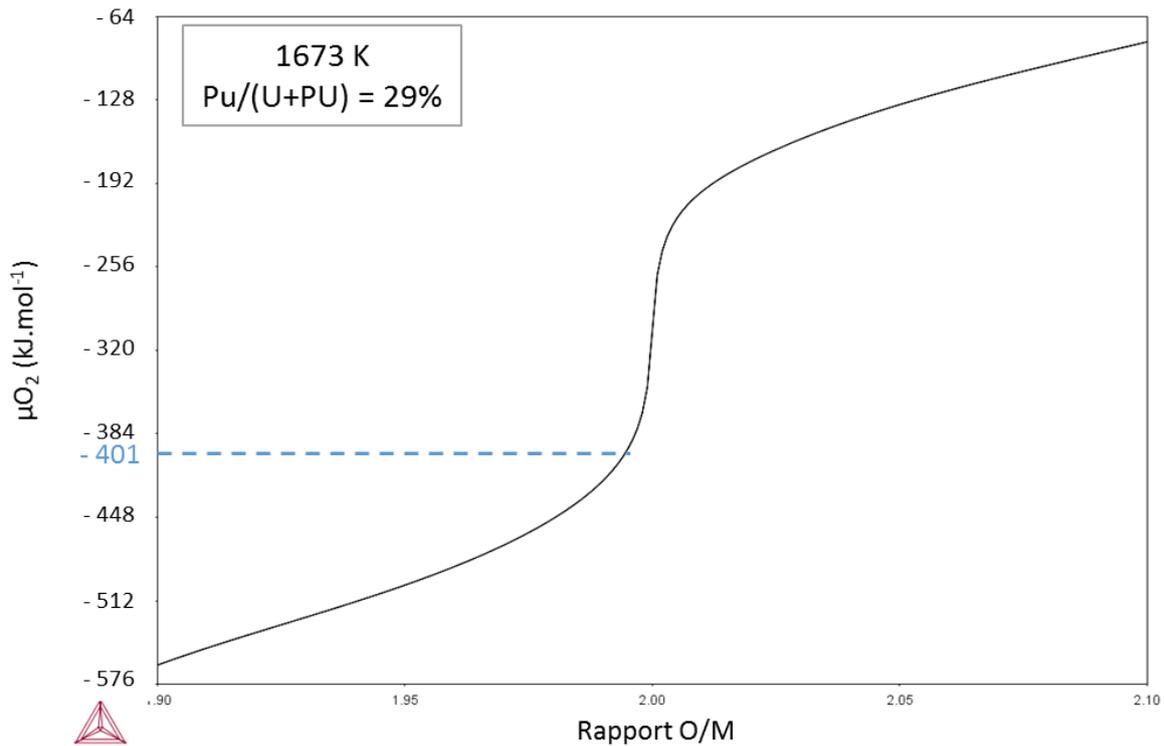


Figure 112 : courbe de potentiel d'oxygène  $\mu_{O_2}$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) à  $1400^\circ\text{C}$ - $1673\text{ K}$  en fonction du rapport O/M pour un échantillon  $U_{0,71}Pu_{0,29}O_2$ , calculé par le logiciel Thermocalc.

Le diffractogramme enregistré sur un fragment de cet échantillon indique la présence de deux phases, dont les paramètres de maille sont  $(5,447 \pm 0,001)$  Å pour la phase présente à plus de  $\sim 85\%$ , et  $(5,468 \pm 0,001)$  Å pour la phase minoritaire.

Des analyses par microsonde électronique ont permis d'identifier des zones correspondant aux deux phases identifiées par DRX et de quantifier leurs teneurs en Pu/(U+Pu). La phase majoritaire,  $(U,Pu)O_2$ , comporte 30,4 mol.% de Pu/(U+Pu) et la phase minoritaire correspond à  $UO_2$ . Le rapport O/M de la phase majoritaire, calculé *via* la relation de Duriez Eq. (23) [48], est égal à  $2,002 \pm 0,004$ . La différence observée entre le rapport O/M estimé par la courbe de la Figure 112 et le résultat expérimental provient certainement du fait que la stœchiométrie d'un échantillon se fixe lors du refroidissement. Le système étant alors hors équilibre, la valeur du rapport O/M final ne peut être obtenue qu'expérimentalement. L'échantillon Ph29  $H_2O$  peut toutefois être considéré comme stœchiométrique en oxygène. La relation Eq. (25) déterminée au Chapitre 3 et qui lie la position de la bande  $T_{2g}$  à la teneur en Pu/(U+Pu) peut donc être utilisée.

## 2.2. Comparaison de la microscopie Raman et de la microsonde électronique

### 2.2.1. Quantification locale de la teneur Pu/(U+Pu)

Les mesures et cartographies par Raman de l'échantillon de Ph29  $H_2O$  ont été réalisées 30 jours après le traitement thermique. Une zone 2D a été sélectionnée et un spectre Raman a été mesuré tous les micromètres. Le spectre Raman moyen de la zone est représenté sur la Figure 113. L'affinement de l'ensemble des données a nécessité l'utilisation de six bandes :  $T_{2g}$ , U1,  $T_{1u}LO$ , U3, la bande située à environ  $975\text{ cm}^{-1}$  et 2  $T_{1u}LO$ .

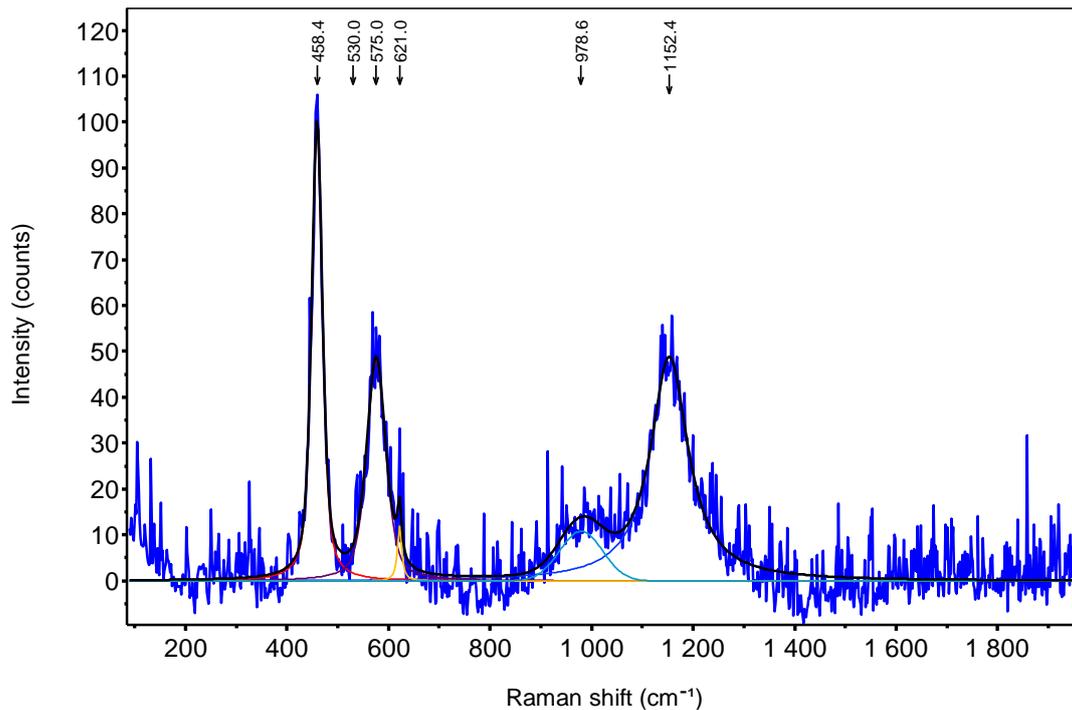


Figure 113 : spectre moyen de la cartographie réalisée sur Ph29 H<sub>2</sub>O (532 nm, 1200 t/mm, moyenne de 3111 spectres – temps d’acquisition : 30 s – objectif x100.

La cartographie de variation de la position de la bande T<sub>2g</sub> est représentée sur la Figure 114a. La matrice de position de la bande T<sub>2g</sub> a ensuite été convertie en teneur en Pu/(U+Pu) *via* la relation Eq. (25). La répartition cationique obtenue est représentée en Figure 114b en utilisant le même code couleur utilisé pour la position de la bande T<sub>2g</sub> en Figure 114a.

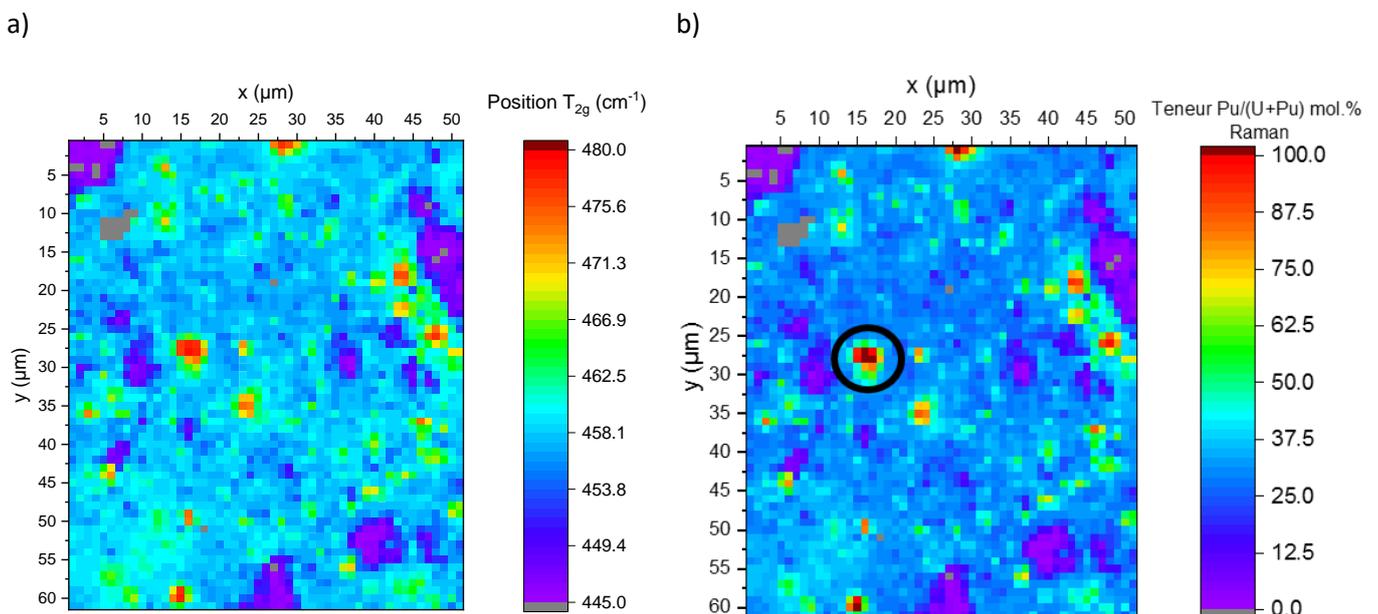


Figure 114 : a) cartographie Raman de la position de la bande T<sub>2g</sub>, (532 nm - 1200 t/mm - 61x51 μm<sup>2</sup> - 30s x 1 – Obj x100), b) convertie en teneur Pu/(U+Pu) *via* la relation Eq. (25). En gris, les spectres supprimés pour artefacts/signaux parasites (voir méthodologie Chapitre 2 - Matériels et Méthode).

La cartographie de la teneur en Pu/(U+Pu) révèle la présence d'amas UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>, visibles en violet et rouge respectivement, au milieu de la matrice en bleu. La distribution de la teneur en Pu/(U+Pu) extraite de la zone analysée est représentée sur la Figure 115.

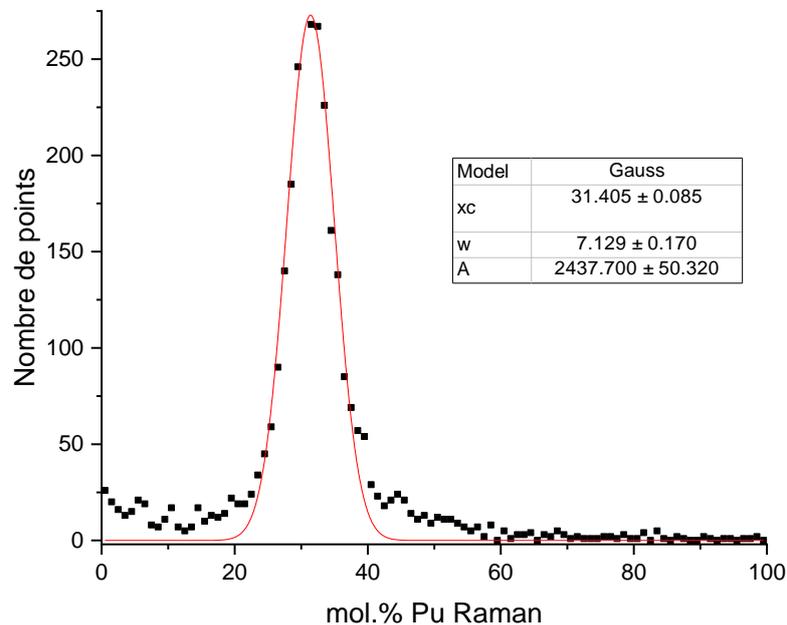


Figure 115 : distribution de la répartition cationique dans la cartographie réalisée sur Ph29 H<sub>2</sub>O.

Le pic principal de la distribution correspond à la teneur en Pu/(U+Pu) de la majorité des points, soit la matrice. Il est affiné par une fonction gaussienne centrée à 31 mol.% correspondant donc à la teneur en Pu/(U+Pu) de la matrice.

Ces résultats sont comparés Figure 116 à la cartographie élémentaire obtenue par microsonde électronique sur la même zone (la méthodologie de cette inter-comparaison de données entre microscopie Raman et microsonde électronique est détaillée dans le Chapitre 2 - Matériels et Méthodes).

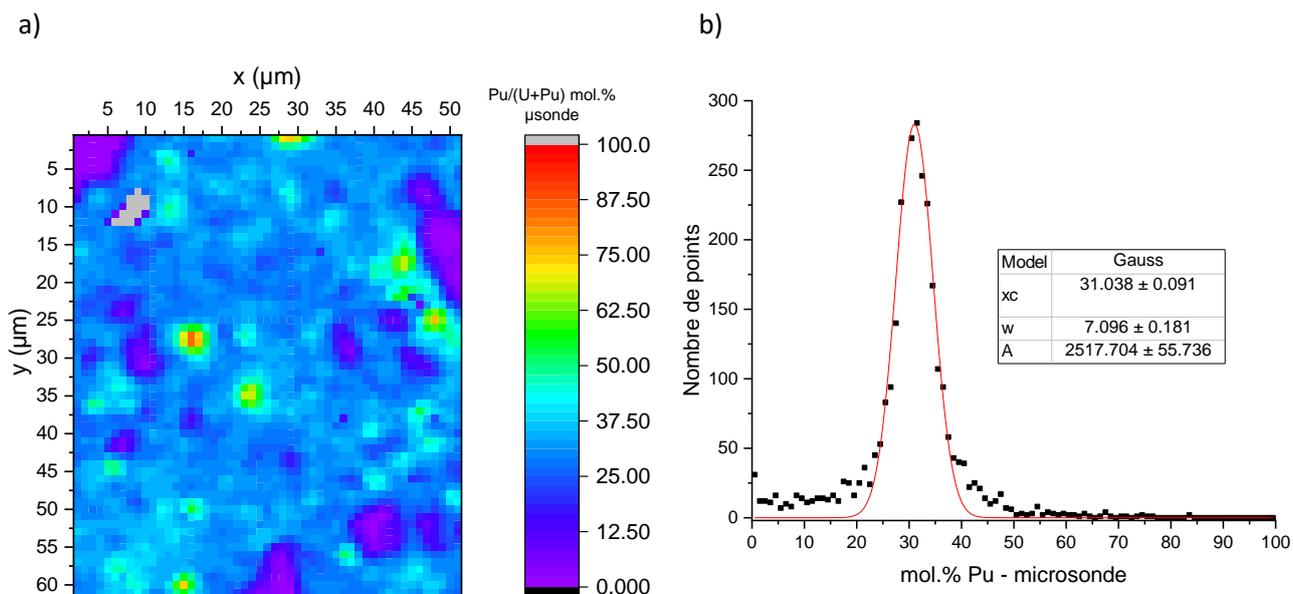


Figure 116 : a) cartographie Pu obtenue par microsonde électronique sur Ph29 H<sub>2</sub>O. En gris, les porosités. b) distribution de la répartition cationique de la cartographie Pu obtenue par microsonde électronique.

Les cartographies de la teneur en Pu/(U+Pu) et les courbes de distributions associées obtenues par spectroscopie Raman et microsonde électronique sont très similaires comme cela peut être vu sur la Figure 117.

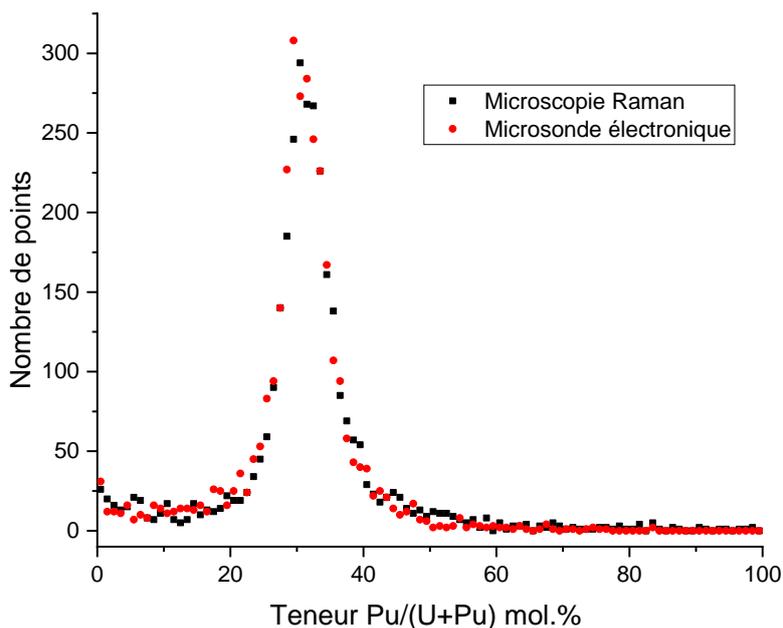


Figure 117 : distributions des teneurs en Pu/(U+Pu) déterminées à partir des cartographies par microsonde électronique (cercles rouges) et par microscopie Raman (carrées noirs).

Tout d'abord, avec des positions des maxima de distributions cationiques centrées à 31 mol.% (cf. Figure 116b la teneur de la matrice est donc identique avec les deux techniques. Ensuite, en comparant les Figure 114b et Figure 116a, il peut être remarqué que les amas uranifères et plutonifères sont situés aux mêmes coordonnées. En revanche, les teneurs maximales détectées dans les amas plutonifères diffèrent. En effet, le maximum détecté par microsonde est 84% alors qu'à partir de la microscopie Raman, le maximum est à 105%. Ces teneurs supérieures à 100% s'expliquent par l'incertitude instrumentale de 1 cm<sup>-1</sup> qui implique une variation de 4% pour les fortes teneurs en Pu/(U+Pu). Le

spectre Raman du point correspondant à ce maximum et entouré en noir sur la Figure 114b, est représenté sur la Figure 118.

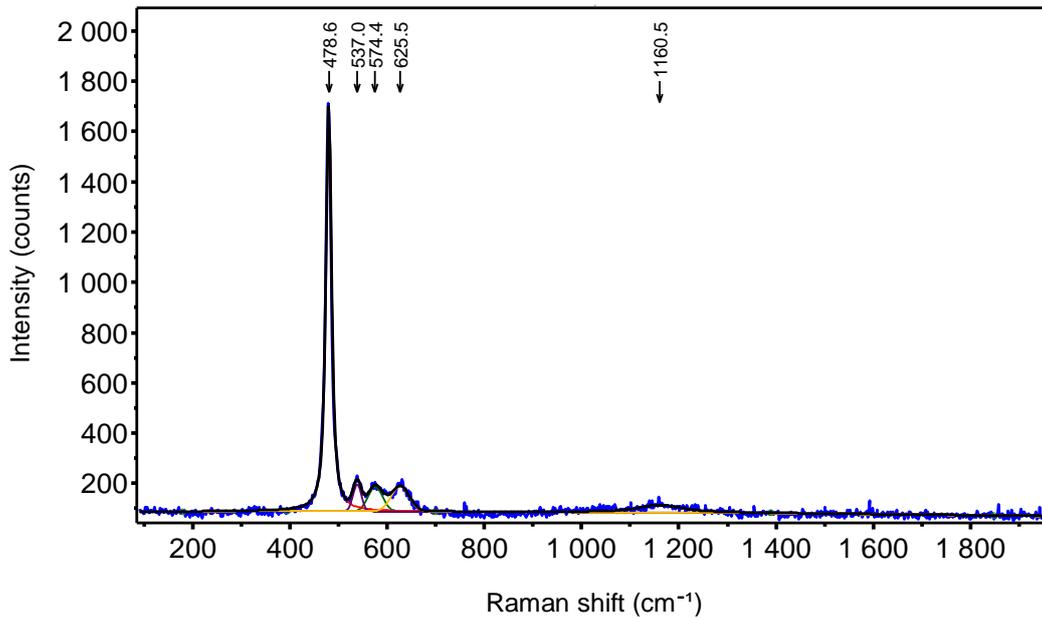


Figure 118 : spectre Raman du point de la cartographie de  $\text{Pu}_{29}\text{H}_2\text{O}$  estimée à 105 mol.% (532 nm - 1200 t/mm – 30s x 1 – Obj x100).

La position de la bande  $T_{2g}$  est située à  $478,6\text{ cm}^{-1}$  démontrant qu'il s'agit bien d'un amas  $\text{PuO}_2$  exempt d'uranium. Le triplet de bandes de défauts est également visible, et ceci un mois après le recuit. Harker *et al.* [127] avaient également observé ce triplet sur le spectre collecté sur un échantillon de  $\text{PuO}_2$ , 1 jour après un traitement thermique de 2 heures à 1073 K sous air. Dans la même étude, la disparition de la bande U1 à environ  $548\text{ cm}^{-1}$  avait cependant été observée après 31 jours de stockage. Il est important de noter que leur analyse avait été réalisée avec un laser rouge à 633 nm. Si la bande U1 est en conditions de résonance avec un laser à 532 nm cela pourrait expliquer son observation sur nos spectres après plus de 30 jours contrairement aux analyses de Harker *et al.* [127].

Afin de visualiser l'ensemble des différences entre les deux cartographies, une soustraction en chaque point des teneurs obtenues par microsonde avec celles obtenues par Raman est représentée sur la Figure 119a. La Figure 119b montre la distribution des écarts. Le pic est centré sur  $-0,4\%$   $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  et 95% des points se situent dans l'intervalle  $\pm 5\%$ .

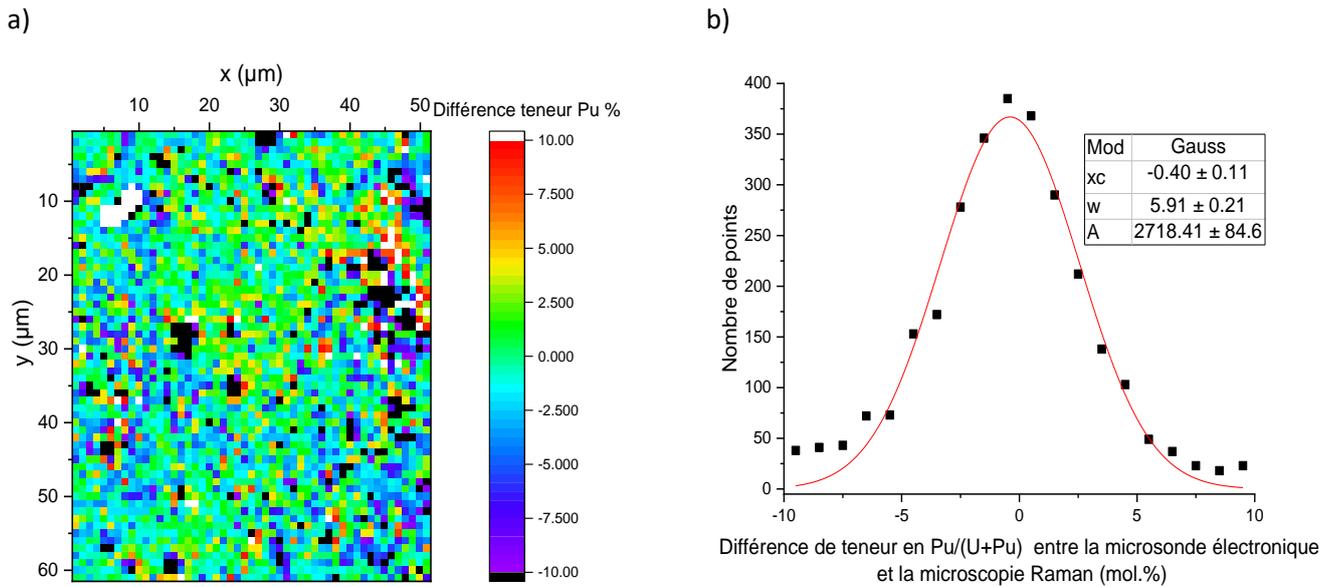


Figure 119 : différence dans la quantification de la teneur en Pu/(U+Pu) entre la microsonde électronique et la microscopie Raman.

Sur la Figure 119a, les zones détectées comme plutonifères apparaissent en noir, donc avec un écart supérieur à -10% entre la valeur obtenue par microsonde et celle par Raman. Cette comparaison montre que pour les amas plutonifères de petite taille, ici environ  $4 \mu\text{m}^2$ , la microsonde électronique sous-estime la teneur en Pu/(U+Pu). Cela peut s'expliquer par la différence de la taille de sonde dont le diamètre en microscopie Raman est de  $0,7 \mu\text{m}$  pour un objectif x100 alors qu'en microsonde électronique il est de  $0,8 \mu\text{m}$  pour un faisceau à 20 kV. Pour des amas inférieurs à  $1 \mu\text{m}^2$ , la teneur déterminée par microsonde peut être alors sous-estimée pour les amas plutonifères et surestimée pour les amas uranifères. De plus, cette différence est amplifiée en raison de la méthodologie d'analyse développée (cf. Chapitre 2 –Matériels et Méthode § 8) et nécessitant de faire une moyenne de 4 pixels « microsonde » pour former 1 pixel « Raman ».

A l'inverse, au niveau des interfaces entre la matrice et les amas  $\text{UO}_2$ , la microscopie Raman donne des valeurs plus basses comme illustré par les zones en rouge et blanc (la porosité déjà repérée en haut à gauche est à ignorer). Un spectre collecté sur un point situé entre l'amas  $\text{UO}_2$  et la matrice ( $x = 48$  ;  $y = 20$ ) est représenté Figure 120.

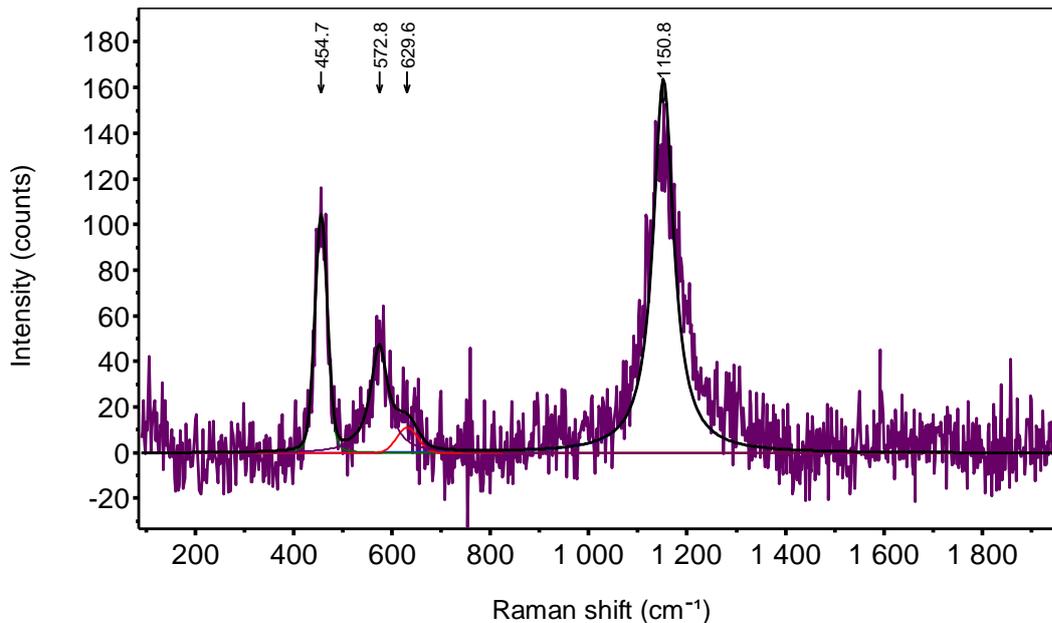


Figure 120 : spectre Raman de Ph29 H<sub>2</sub>O collecté à l'interface entre une zone UO<sub>2</sub> et la matrice aux coordonnées  $x = 48$  ;  $y = 20$ . (532 nm – 1200 t/mm – 30s x 1 – Obj x100).

En ce point la teneur en Pu/(U+Pu) mesurée par microsonde est de 33 mol.% et de 23 mol.% par Raman. La différence entre les deux méthodes peut s'expliquer soit par une moyenne latérale des teneurs par microsonde soit par une moyenne en profondeur par spectroscopie Raman. En effet, dans le premier cas, comme il a déjà été expliqué, le faisceau d'électrons sonde une surface plus large, de diamètre 0,8  $\mu\text{m}$ , que le spot laser dont le diamètre est 0,7  $\mu\text{m}$ . Dans le deuxième cas, le laser traverse plus profondément l'échantillon, entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  de profondeur, que le faisceau d'électrons qui ne sonde que 0,5  $\mu\text{m}$  de profondeur. Si la composition chimique varie dans une de ces zones, les teneurs déterminées par la microsonde électronique et la spectroscopie Raman seront donc différentes.

Une autre manière de déterminer la teneur en Pu/(U+Pu) pourrait être l'étude de l'intensité de la bande 2 T<sub>1u</sub>LO. En effet, il a été observé dans le Chapitre 4, et rappelé dans le Tableau 28, que celle-ci était dépendante de la teneur en Pu/(U+Pu). Lorsqu'un laser à 532 nm est utilisé, l'effet de résonance observé avec UO<sub>2</sub> provoque une forte intensité de cette bande qui diminue donc avec l'augmentation de la teneur en Pu et la perte des conditions de résonance. L'intensité de cette bande pourrait être utilisée pour déterminer la teneur en Pu/(U+Pu). Pour l'illustration de sa variation sur la zone analysée, sur la Figure 121, l'intensité a été normalisée par l'intensité globale des spectres. Ainsi, la comparaison des valeurs avec d'autres échantillons pourra être possible dans la suite de ce travail.

Sur la cartographie de l'intensité, les amas UO<sub>2</sub> sont immédiatement distinguables en rouge. En couplant cette cartographie avec celle obtenue par microsonde, chaque intensité de la bande peut être associée à une teneur en Pu/(U+Pu) et les résultats sont représentés sur la Figure 121b.

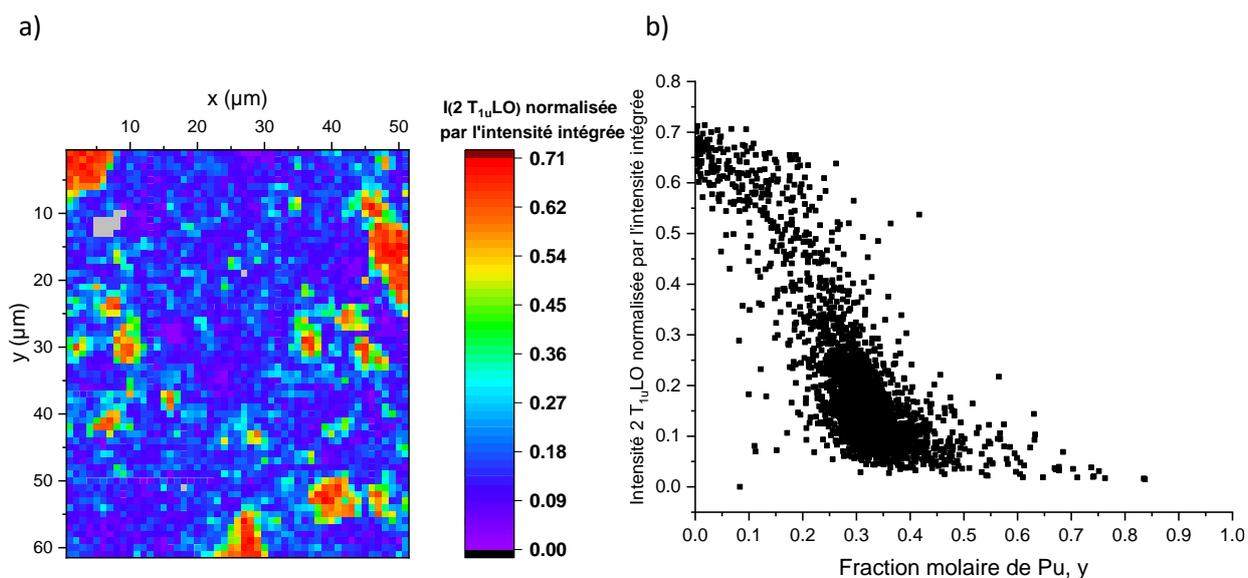


Figure 121 : a) cartographie de l'intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  normalisée par l'intensité intégrée sur Ph29  $H_2O$ . Les spectres supprimés sont en gris. b) intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  normalisée par l'intensité intégrée en fonction de la fraction molaire de Pu.

La Figure 121b illustre la perte des conditions de résonance avec l'augmentation de la teneur en Pu/(U+Pu). Une dispersion des points est observée et un seuil entre 30% et 40% Pu/(U+Pu) au-delà duquel l'intensité de la bande ne varie plus est mis en évidence. L'effet de résonance fait que l'intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  varie de manière fortement non linéaire avec la teneur en Pu/(U+Pu). Cette caractéristique ne peut donc pas être utilisée pour une quantification précise de la fraction molaire de Pu au-delà de 40% Pu/(U+Pu) environ. Néanmoins, compte-tenu de la forte variation pour les teneurs inférieures à ~25%, l'observation de l'intensité de cette bande donne une grande sensibilité aux faibles valeurs, permettant une visualisation immédiate de la présence d'amas uranifères sans traitement supplémentaire des données. C'est ce qui donne l'excellent contraste entre zones d'amas  $UO_2$  et matrice sur la Figure 121a.

Ainsi, le bon accord entre la spectroscopie Raman et la microsonde électronique montre que la teneur locale en Pu/(U+Pu) peut être obtenue par microscopie Raman lorsque l'échantillon possède un rapport O/M=2,00. De plus, lorsque qu'un grossissement 100x est utilisé, la spectroscopie Raman permet d'obtenir une plus grande précision que la microsonde pour les amas de quelques micromètres. Cependant, des écarts de quantification ont été observés lorsque l'analyse est réalisée à l'interface entre des zones présentant des teneurs en Pu/(U+Pu) très différentes. Une attention particulière doit donc être apportée à ces zones lors des caractérisations.

### 2.2.2. Détermination locale du rapport O/M

La cartographie de la position de la bande  $T_{2g}$  sur l'échantillon Ph29  $H_2O$ , représentée sur la Figure 114a, est une matrice où les valeurs de cette caractéristique sont rangées selon leur informations spatiales x et y qui sont respectivement les colonnes et les lignes de la matrice. Ces valeurs de positions sont converties en paramètre de maille *via* la relation Eq. (26) en conservant leur information spatiale. Cette nouvelle matrice est associée à la matrice correspondant à la cartographie de la teneur en Pu/(U+Pu) obtenue par microsonde électronique et représentée sur la Figure 116a. Ainsi, en chaque point (x,y), le paramètre de maille et la teneur en Pu/(U+Pu) sont connus. La combinaison de ces deux variables permet, *via* la relation de Duriez *et al.* Eq. (23) [48], de déterminer le rapport O/M à chaque pixel. La cartographie correspondante est illustrée sur la Figure 122.

Le rapport O/M global de l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub>O a été quantifié à 2,002 par DRX. Comme démontré dans le Chapitre 3, lorsque le point analysé est stœchiométrique, la position de la bande T<sub>2g</sub> est directement reliée à la teneur en Pu/(U+Pu) par la relation Eq. (25). Comme les teneurs en Pu/(U+Pu) obtenues par microsonde et Raman sont en accord, excepté aux interfaces entre les zones de teneurs différentes, le rapport O/M de chaque point doit donc être proche de 2,00. Dans ce dernier cas, le désaccord entre microsonde et microscopie Raman va induire un biais dans la détermination du rapport O/M. L'étude de cette va permettre donc visualiser les effets des écarts de teneurs en Pu/(U+Pu) détectés entre la microsonde et la microscopie Raman dans la partie §2.2.1.

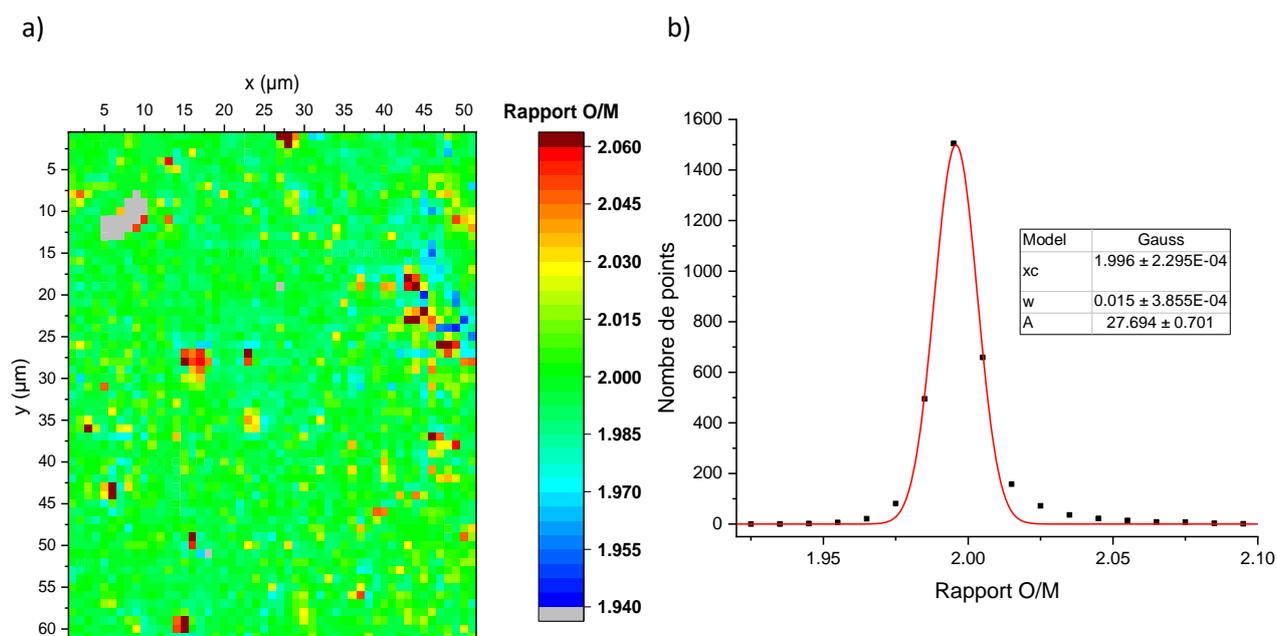


Figure 122 : a) cartographie du rapport O/M déterminé par comparaison microsonde/microscopie Raman sur Ph29 H<sub>2</sub>O, b) distribution des valeurs du rapport O/M de la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub>O.

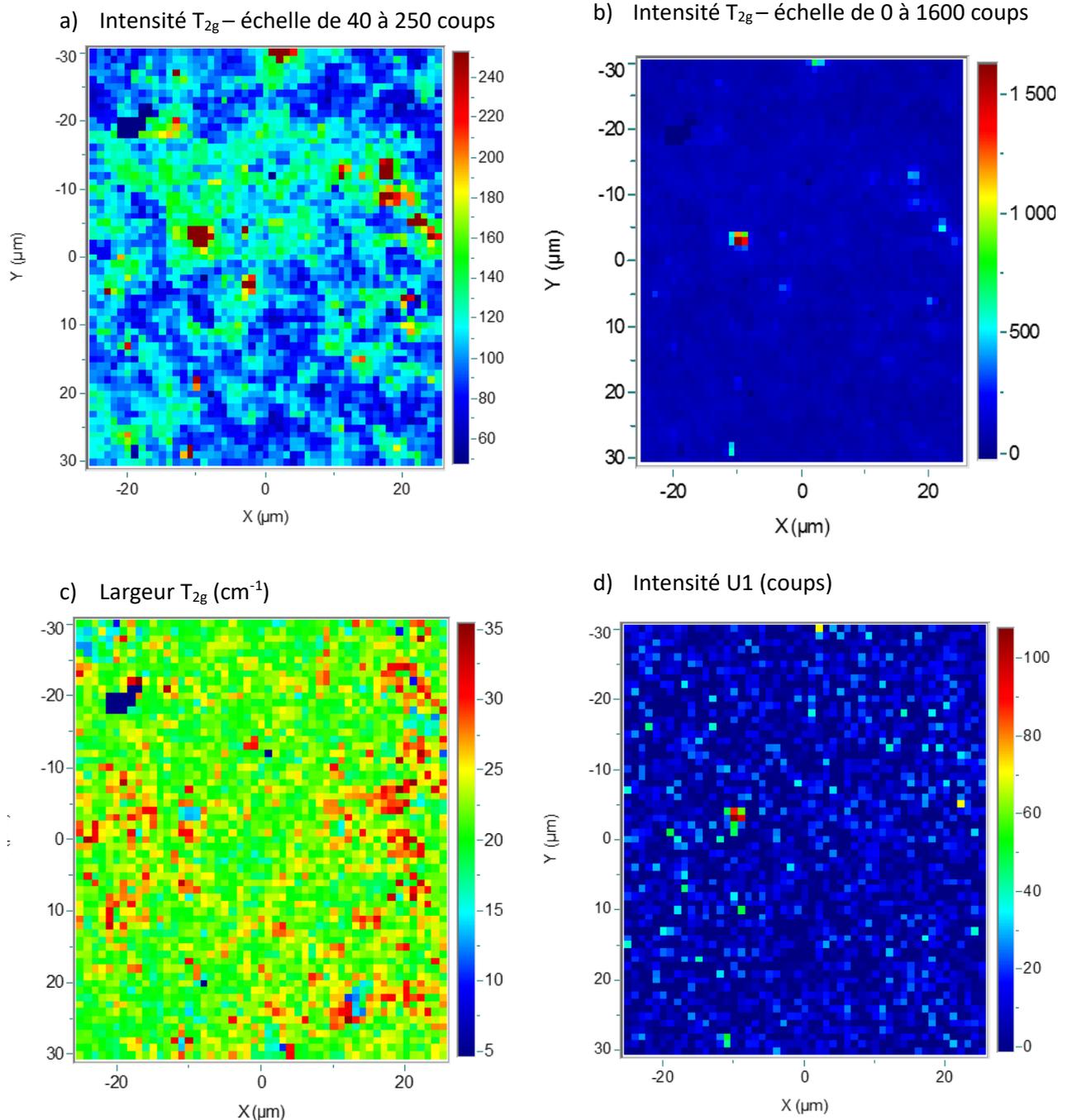
La Figure 122a confirme la bonne homogénéité du rapport O/M sur l'ensemble de la cartographie avec des valeurs proches de 2,00. En effet, comme le montre la Figure 122b, la valeur de la matrice est  $1,99 \pm 0,01$  et environ 3% des points sont exclus de la distribution gaussienne observée. Cependant, les amas PuO<sub>2</sub>, dont la teneur en Pu/(U+Pu) est sous-estimée par la microsonde ont des valeurs de rapport O/M supérieures à 2,05 donc surestimées. A l'inverse les valeurs correspondant à la zone d'interface autour de l'amas uranifère sont légèrement sous-stœchiométriques avec des O/M < 1,97. Ainsi, lorsque la teneur déterminée par Raman est plus élevée que la valeur donnée par la microsonde le rapport O/M sera surestimé. Dans le cas inverse il sera sous-estimé.

Ces résultats montrent que le rapport O/M peut être déterminé localement et donc qu'une cartographie de ce paramètre à l'échelle de la microstructure peut être obtenue. Une attention particulière doit néanmoins être portée sur les zones riches en Pu et aux interfaces entre matrice et amas. Pour cela, l'étude des spectres Raman en ces points pourra être approfondie en considérant les caractéristiques de bandes moins intenses telles que U1 ou U3 (Tableau 28).

### 2.2.3. Autres cartographies

Les cartographies de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M ont permis de mettre en évidence les zones uranifères et plutonifères et de démontrer que l'ensemble de l'échantillon est stœchiométrique. Après l'exploitation de la position de la bande T<sub>2g</sub> et l'intensité de la bande 2 T<sub>1u</sub>LO, cette partie est dédiée à l'étude des autres caractéristiques décrites dans le Tableau 28. Les cartographies les plus pertinentes sont données en Figure 123. Les cartographies des intensités sont en valeur absolue et

non normalisées à l'intensité globale des spectres qui est dépendante des conditions d'acquisition. Or, sur l'ensemble d'une cartographie, les paramètres d'acquisition et la puissance laser sont constants donc la normalisation n'est pas nécessaire. De plus, en considérant les intensités en valeur absolue, cela permet d'éviter les artefacts des effets de résonance de certaines bandes dont les fortes intensités pourraient empêcher la visualisation des autres bandes moins intenses.



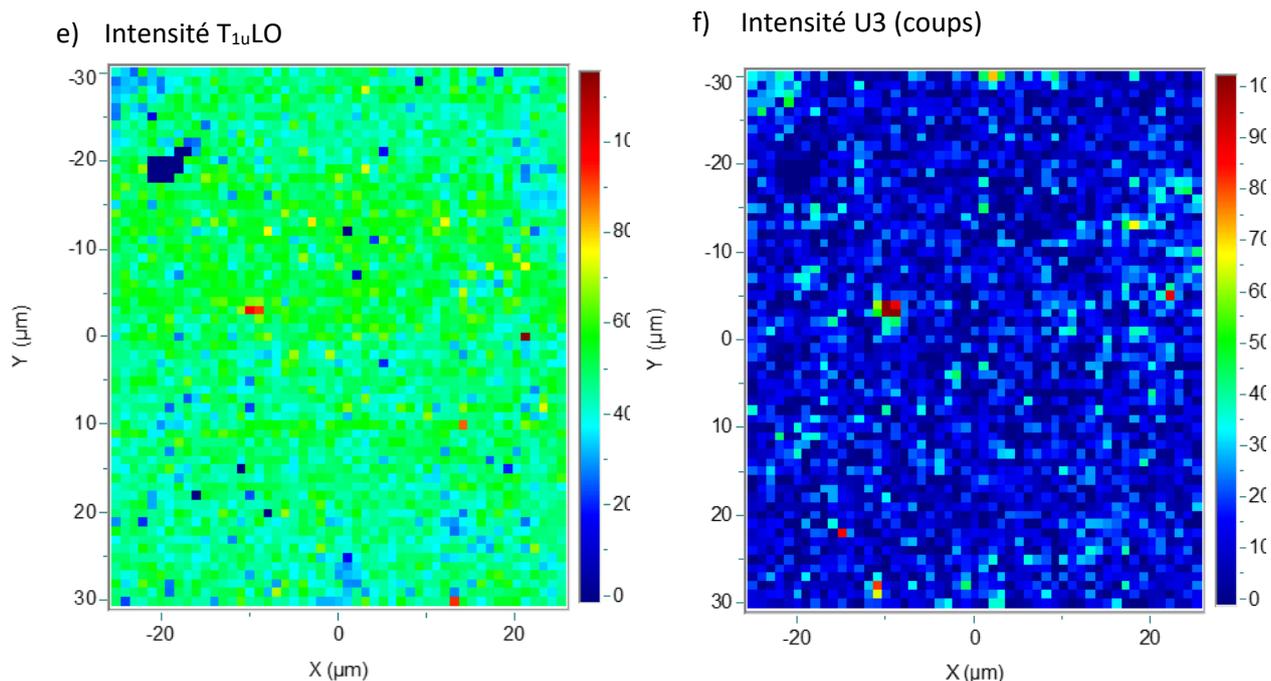


Figure 123 : cartographies sur Ph29 H<sub>2</sub>O de a) l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> – échelle de 40 à 250 coups, b) l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> – échelle de 0 à 1600 coups c) la largeur de la bande T<sub>2g</sub> (cm<sup>-1</sup>), d) l'intensité de la bande U1 (coups), e) l'intensité de la bande T<sub>1u</sub>LO (coups), f) l'intensité de la bande U3 (coups). (532 nm – 1200 t/mm – 51x61 μm<sup>2</sup> - 30s x 1 – Obj x100).

- La cartographie de l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> est représentée sur la Figure 123a et la Figure 123b. Les amas PuO<sub>2</sub>, identifiés dans la partie 2.2.1, ont une intensité beaucoup plus importante pouvant atteindre jusqu'à 1600 coups alors que sur les spectres de la matrice, elle ne varie qu'entre 80 et 120 coups. De plus, des zones de cohérence ont des dimensions proches de celles de la taille de grain observée dans la zone de matrice de l'échantillon. Il est possible que l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> révèle la microstructure puisque dépendante de l'orientation des grains comme cela a été démontré sur une pastille frittée de UO<sub>2</sub> [128].
- La largeur de la bande T<sub>2g</sub> imagée dans la Figure 123c montre que des valeurs comprises entre 15 et 25 cm<sup>-1</sup> sont observées sur toute la zone analysée excepté à l'interface entre les amas UO<sub>2</sub> et la matrice où la largeur est égale à 30-35 cm<sup>-1</sup>. L'homogénéité de la largeur aussi bien pour les zones UO<sub>2</sub> que (U,Pu)O<sub>2</sub>, ne permet pas de discriminer ces différentes zones *via* cette caractéristique. La largeur de la bande T<sub>2g</sub> ne semble donc pas liée à la teneur en Pu/(U+Pu).
- La cartographie de l'intensité de la bande U1, Figure 123d, montre que celle-ci n'est pas présente sur les spectres de la matrice et des amas UO<sub>2</sub>. Elle n'est visible que dans les amas PuO<sub>2</sub> tel qu'illustré dans la Figure 118. Soit les défauts responsables de l'apparition de cette bande ne sont présents que dans les amas PuO<sub>2</sub>, soit la bande U1 n'est résonnante à cette longueur d'onde que pour des compositions proches de PuO<sub>2</sub>.
- La Figure 123e montre que la bande T<sub>1u</sub>LO est présente sur l'ensemble des spectres et son intensité varie peu en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu). Elle semble toutefois être légèrement plus faible dans les amas UO<sub>2</sub>.
- Enfin, comme le montre la cartographie de son intensité sur la Figure 123e, la bande U3 n'est présente que dans les amas PuO<sub>2</sub> et UO<sub>2</sub>. Elle est absente des spectres de la matrice.

Cette bande a été associée à la présence de cuboctaèdres d'oxygène pouvant se former dans des échantillons sur-stœchiométriques en oxygène [12]. Dans notre cas, la cartographie du rapport O/M de la Figure 122a a montré que les amas  $\text{UO}_2$  étaient stœchiométriques. La présence de cette bande, et donc des cuboctaèdres d'oxygène, ne peut donc pas être expliquée ici par un rapport O/M supérieur à 2,00.

Ainsi, la largeur de la bande  $T_{2g}$  ne semble pas être impactée par les mêmes sources de désordre que la bande  $T_{1uLO}$  puisque l'intensité de cette dernière reste constante sur l'ensemble de l'échantillon alors que la largeur de la bande  $T_{2g}$  augmente jusqu'à 100% aux joints de grains. Pour rappel dans le Chapitre 4, l'apparition de la bande  $T_{1uLO}$  a été attribuée à la distorsion de maille induite par les différences de rayons ioniques en U et Pu. La bande  $T_{2g}$ , quant à elle, correspond à la vibration de la cage oxygène autour des cations. Les observations faites sur les cartographies sont donc en accord avec les précédents résultats.

Les bandes U1 et U3 ne sont pas présentes sur les spectres de la matrice ce qui est cohérent avec le rapport O/M = 2,00 et l'absence de défauts induits par l'auto-irradiation. Le fait que ces deux bandes soient observées pour les amas  $\text{PuO}_2$  peut être dû à des conditions de résonance induites par les fortes teneurs en Pu/(U+Pu) ou à un début d'auto-irradiation plus importante dans ces zones.

### 3. Caractérisation d'échantillons sous-stœchiométriques

Cette partie s'appuie sur l'étude des échantillons Ph29 Ar, Ph29  $\text{H}_2$  et Ph29 irr. Ceux-ci étant sous-stœchiométriques, la teneur en Pu/(U+Pu) ne peut être obtenue par Raman en suivant la méthodologie précédente car basée sur l'équation Eq. (25) valable dans l'intervalle  $2,00 > \text{O/M} > 1,99$  (cf. Chapitre 3). En revanche, la relation Eq. (26) reliant le paramètre de maille à la position de la bande  $T_{2g}$  est applicable pour ces échantillons. Ainsi, le rapport O/M peut être déterminé à l'échelle locale en couplant les cartographies obtenues par microsonde et Raman, comme réalisé pour Ph29  $\text{H}_2\text{O}$ . Ceci est d'autant plus pertinent que la caractérisation par microsonde électronique présentée dans le Chapitre 4 a permis de mettre en évidence une inhomogénéité de la répartition cationique. Ainsi, dans un premier temps, l'étude de la cartographie du rapport O/M sur Ph29 Ar, recuit et monophasique, va donc permettre de visualiser les variations de la stœchiométrie au sein d'un échantillon en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu).

L'échantillon Ph29  $\text{H}_2$ , constitué de deux phases sera étudié dans un deuxième temps pour identifier la nature du domaine biphasique. La caractérisation de Ph29 irr, qui combine la présence de défauts induits par l'auto-irradiation et la sous-stœchiométrie, permettra ensuite de déterminer des corrélations entre les caractéristiques des bandes et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon.

#### 3.1. Impact de la distribution cationique sur le rapport O/M

Les caractérisations réalisées à l'échelle macroscopique sur l'échantillon Ph29 Ar dans le Chapitre 4 ont permis de déterminer que son rapport O/M est égal à 1,989. L'analyse par microsonde a, de plus, révélé une inhomogénéité de la répartition cationique avec la présence d'amas uranifères et plutonifères. Afin d'étudier l'impact de cette hétérogénéité sur la stœchiométrie locale en oxygène, la même zone a été analysée par microsonde, pour obtenir la cartographie élémentaire de Pu, et par microscopie Raman, pour déterminer la position de la bande  $T_{2g}$ . Les résultats sont représentés sur les Figure 124a et Figure 124b. La cartographie du rapport O/M, représentée Figure 124c, est obtenue après conversion des positions de la bande  $T_{2g}$  en paramètre de maille (Eq. (26)) puis en couplant les résultats avec ceux de la microsonde *via* la relation de Duriez *et al.* Eq. (11) [48]. Les points entre jaune et rouge ont un rapport O/M > 2,00 et les points entre vert et bleu sont sous-stœchiométriques.

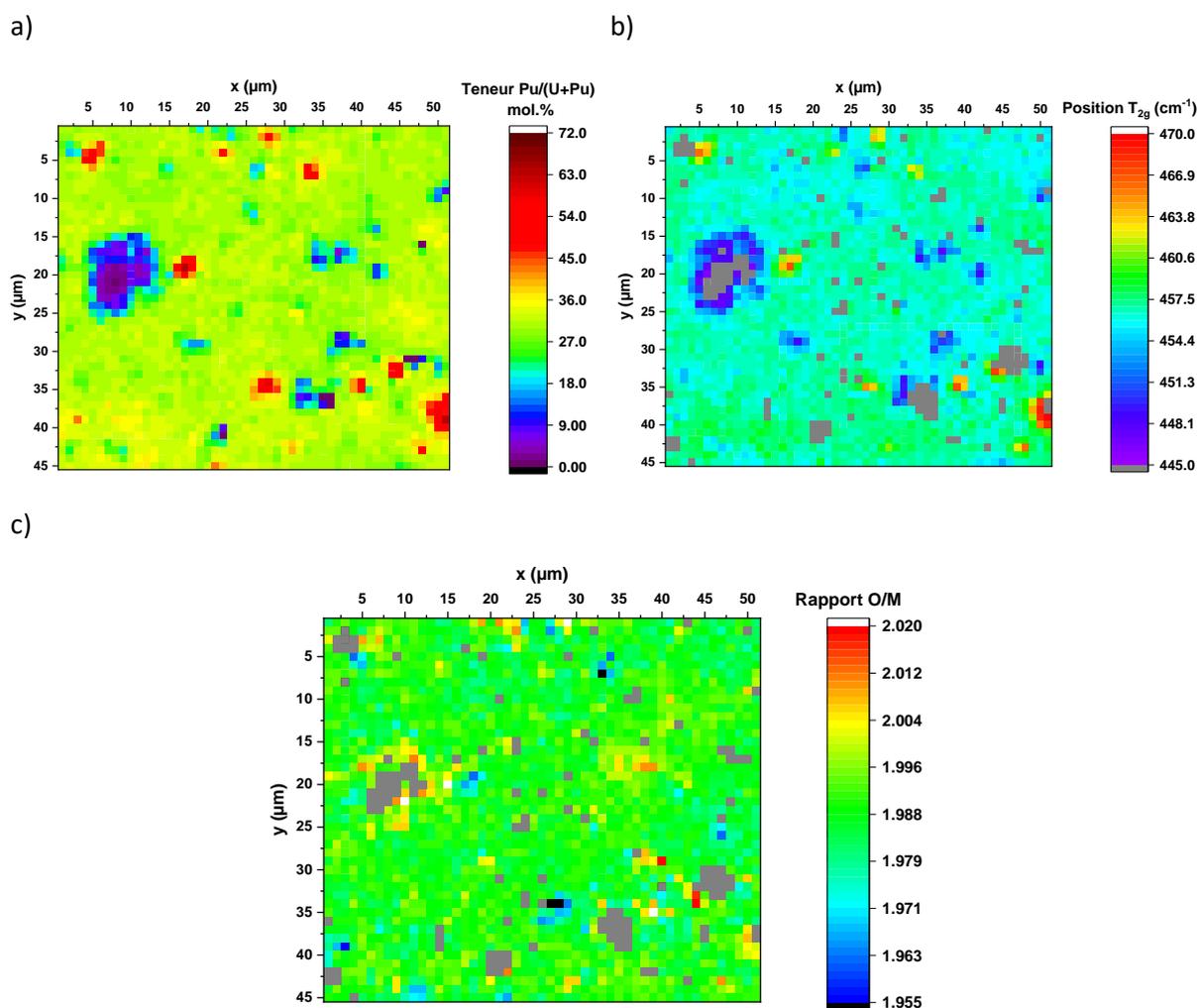


Figure 124 : a) cartographie de la teneur en Pu/(U+Pu) sur Ph29 Ar, b) cartographie de la position de la bande  $T_{2g}$ , c) cartographie du rapport O/M issue des deux autres cartographies. Les points en gris correspondent aux spectres supprimés faute de signal Raman.

Les amas plutonifères, visibles en rouge sur la Figure 124a apparaissent pour être légèrement sous-stœchiométriques sur la Figure 124c. Le rapport O/M pour l'ensemble de ces points est égal à  $\sim 1,96$ . Sachant que la teneur Pu/(U+Pu) déterminée par microsonde peut être sous-estimée du fait de la petite taille des amas, le rapport O/M pourrait être inférieur à cette valeur. A l'inverse, les amas uranifères, reconnaissables par leur couleur violette sur la Figure 124a, sont indiqués comme sur-stœchiométriques avec des rapports O/M proches de 2,01.

Certains amas riches en Pu, autour du point ( $x = 45$ ,  $y = 35$ ), ont des rapports O/M supérieurs à 2,00 alors que le  $\text{PuO}_2$  ne s'oxyde pas au-delà de 2,00. Ces points correspondent donc à des biais de la quantification de la teneur en Pu/(U+Pu) par microsonde électronique en raison de la taille de sonde de la technique (cf. partie §2.2 de ce chapitre). Par exemple, le point ( $x = 44$ ,  $y = 33$ ) correspond à une teneur en Pu/(U+Pu) égale à 50% par microsonde et à une position de la bande  $T_{2g}$  égale à  $467,6 \text{ cm}^{-1}$ . En assumant qu'en ce point le rapport O/M est égal à 2,00, cette position correspond à une teneur de 60% Pu/(U+Pu) d'après la relation Eq. (25) Or, si cet amas était sous-stœchiométrique comme les autres points présentant de fortes teneurs en Pu/(U+Pu), la position de la bande  $T_{2g}$  serait décalée vers les basses fréquences et donc sa teneur en plutonium serait sous-estimée. Ces points particuliers sont donc des biais de la méthode et ne seront pas considérés ici dans la caractérisation de la microstructure.

Des données statistiques peuvent également être extraites de cette cartographie telle que la distribution du rapport O/M. Elle est représentée sur la Figure 125a où l'on peut voir qu'elle peut être reproduite avec une fonction gaussienne. Le maximum de la distribution, correspondant donc au rapport O/M de 95% des points de la cartographie se trouvant dans la gaussienne, indique un rapport O/M égal à  $1,989 \pm 0,007$ . Les 5% restant correspondent à un épaulement aux rapports O/M compris entre 2,00 et 2,01 qui ont été attribués aux amas uranifères.

La variation du rapport O/M en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) sur l'ensemble de la cartographie est représentée sur la Figure 125b. Le rapport O/M diminue avec l'augmentation de la teneur en Pu/(U+Pu). Cela montre qu'au sein d'un échantillon, la stœchiométrie en oxygène est fonction de la teneur en Pu/(U+Pu).

De ce fait, même si les valeurs de rapport O/M et de teneur en Pu/(U+Pu) à l'échelle macroscopique n'indiquent pas que le matériau se trouve dans le domaine de la lacune de miscibilité, à l'échelle locale, les conditions de démixtion peuvent être réunies. En effet, comme représenté sur la Figure 125b par le rectangle hachuré, l'échantillon Ph29 Ar présente des points combinant un rapport O/M < 1,98 et %Pu/(U+Pu) > 20%, conditions pour lesquelles la lacune de miscibilité apparaît. Ces points sont représentés en bleu hachuré sur la Figure 126 qui illustre de nouveau la variation du rapport O/M sur la zone analysée en indiquant la présence du domaine biphasique.

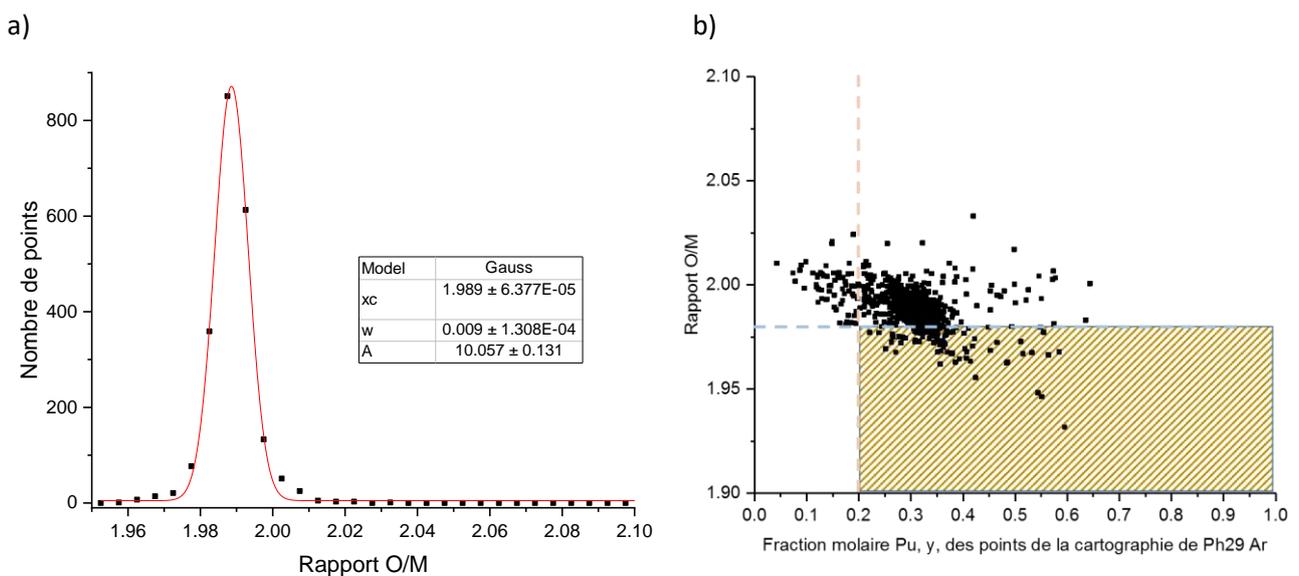


Figure 125 : a) distribution du rapport O/M sur la zone cartographiée de Ph29 Ar, b) rapport O/M en fonction de la fraction molaire en Pu dans cette zone. La zone hachurée correspond à la lacune de miscibilité.

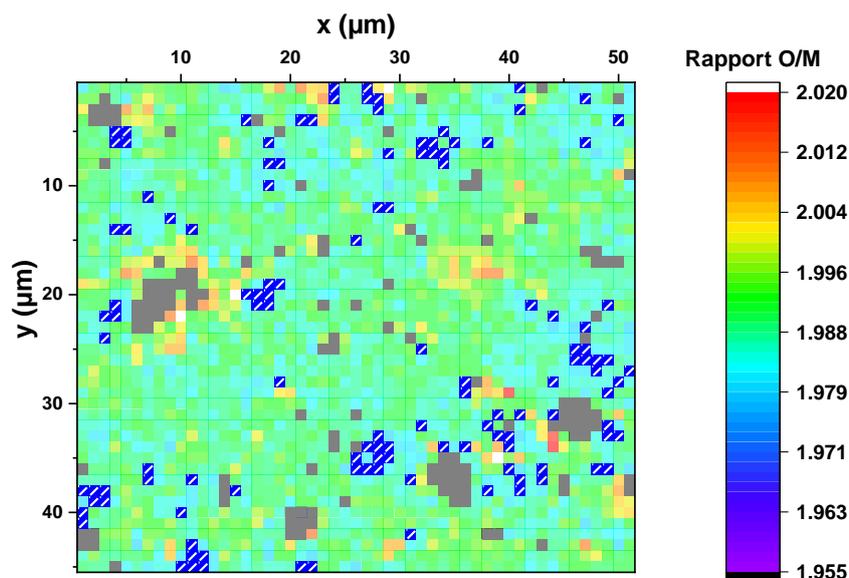


Figure 126 : cartographie du rapport O/M de Ph29 Ar. Les points où les conditions d'apparition de la lacune de miscibilité sont réunies sont représentés en bleu hachurée de blanc.

Ainsi, l'étude de ces cartographies met en évidence qu'une inhomogénéité de la répartition cationique entraîne des variations du rapport O/M à l'échelle locale. En comparant les cartographies de la teneur en Pu/(U+Pu) avec celle du rapport O/M, les zones de présence de la lacune de miscibilité ont ainsi été détectées. Dans le Chapitre 4, l'effet d'une sous-stœchiométrie encore plus importante a été mis en évidence sur des spectres Raman de Ph29 H<sub>2</sub> qui présentaient de nouvelles bandes situées entre 100 et 400 cm<sup>-1</sup>. La partie suivante va être dédiée à la détection de domaines biphasiques au sein de cet échantillon.

### 3.2. Détection du domaine biphasique dû à la lacune de miscibilité

#### 3.2.1. Approche CLS

L'analyse par spectroscopie Raman à l'échelle macroscopique de l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub> détaillée dans le Chapitre 4 a mis évidence la présence de deux phases. En effet, deux types de spectres, rappelés sur la Figure 127, ont été observés. Ils sont discernables tout d'abord par la différence de position de la bande T<sub>2g</sub>, qui est plus élevée pour la phase 1 que pour la phase 2. La bande T<sub>2g</sub> est également plus fine sur le spectre de la phase 1. Ensuite, sur le spectre de la phase 2 la bande U1 est très intense et quatre bandes en dessous de 400 cm<sup>-1</sup> sont présentes alors qu'elles n'apparaissent pas sur celui de la phase 1. Sur le spectre du composé Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en symétrie hexagonale, obtenu dans le Chapitre 2, des bandes situées à des positions inférieures à 400 cm<sup>-1</sup> sont également présentes. La corrélation entre les spectres de (U,Pu)O<sub>2</sub> et A-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a toutefois pas été établie par manque d'information plus précises. Les positions de chacune des bandes T<sub>2g</sub> ont permis de déterminer un rapport O/M = 1,993 pour la phase 1 et O/M = 1,981 pour la phase 2. Cependant, l'hypothèse que le décalage de la bande T<sub>2g</sub> dû à la sous-stœchiométrie atteigne un minimum a été émise et le rapport O/M de la phase 2 pourrait être inférieur à la valeur déterminée.

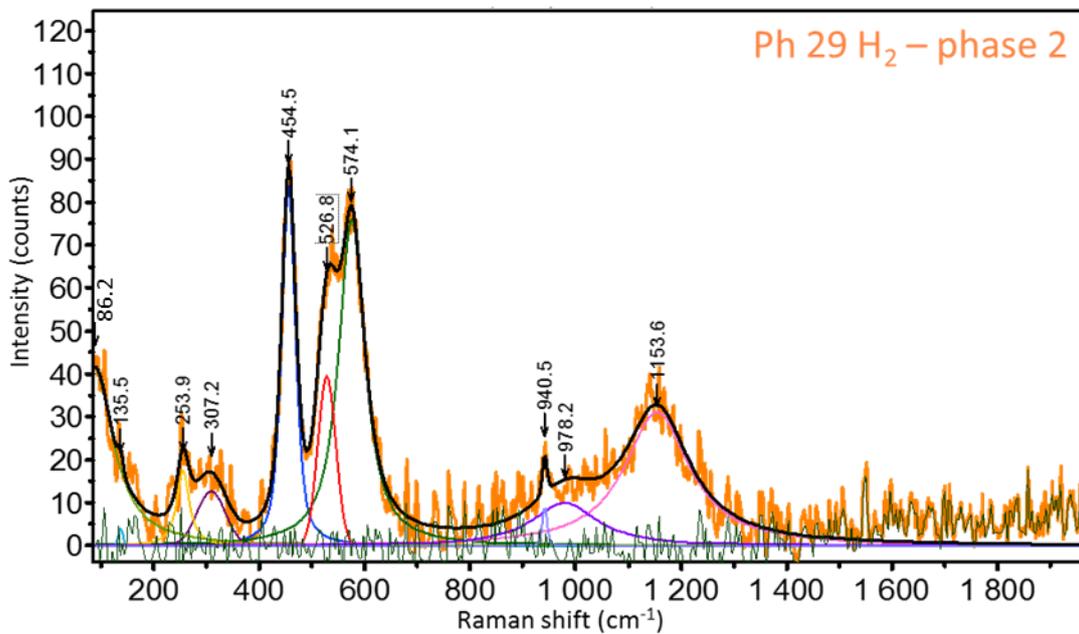
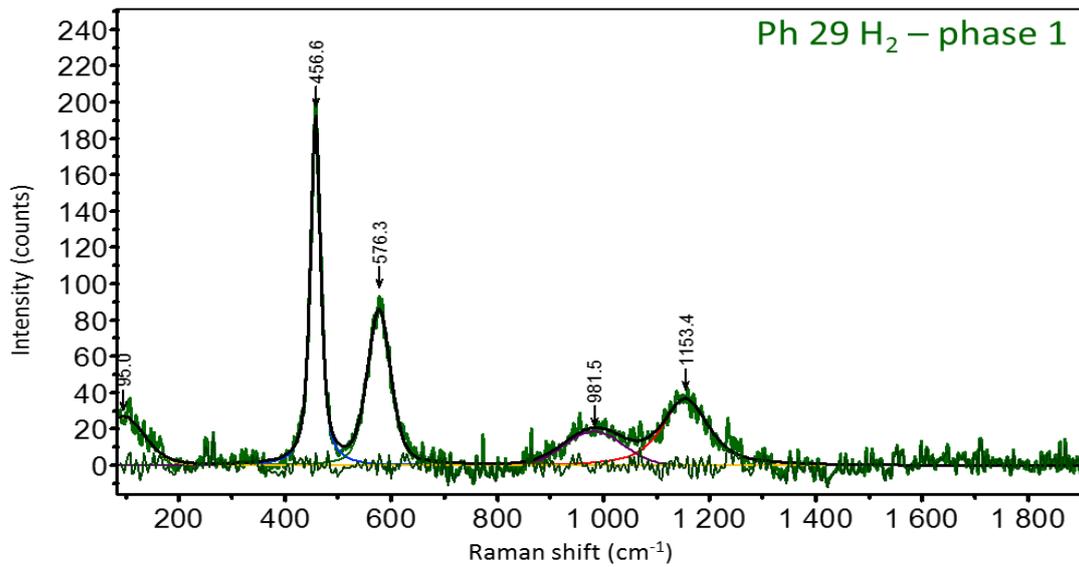


Figure 127 : spectres Raman moyens des deux phases observées sur Ph29 H<sub>2</sub>. Détails dans le Chapitre 2.

Comme les spectres associés aux deux phases ont déjà été identifiés, l’outil d’analyse multivariée CLS, pour classical least squares (classification supervisée), proposé par le logiciel Labspec, permet de visualiser les zones de présence de ces spectres. La méthode des moindres carrés est utilisée pour comparer chaque spectre d’une cartographie aux modèles, ici les deux spectres de la Figure 127, et attribue un score de correspondance. Plus le spectre analysé sera proche d’un des deux modèles, plus le score pour ce modèle sera élevé. De plus, les spectres présentant un mélange des deux modèles sont également repérés. Cette méthodologie a été appliquée à deux zones cartographiées de l’échantillon. Les résultats de cette reconstruction sur la première zone sont montrés sur la Figure 128.

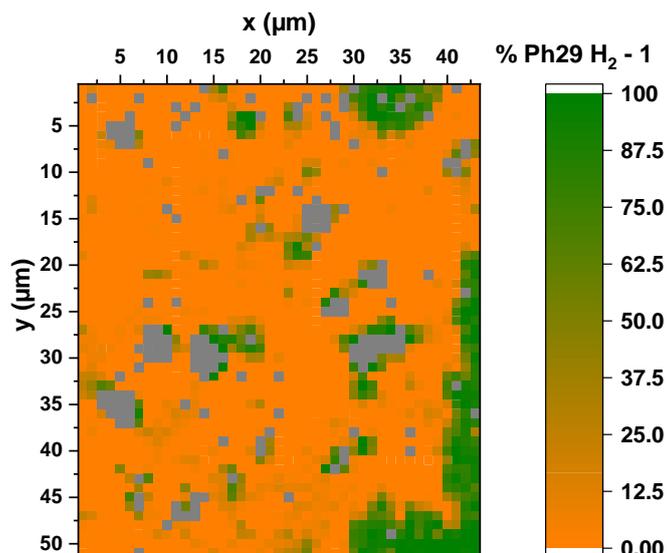


Figure 128 : cartographie de score "Classical Least Squares" (CLS) à l'aide des deux spectres de la Figure 127. En orange, les spectres correspondant à la phase 2 ; en vert ceux correspondant à la phase 1. Les points gris correspondent aux spectres supprimés (cf. Chapitre 2).

Les points en vert correspondent au spectre de la phase 1 et ceux en orange au spectre de la phase 2. Deux domaines sont identifiés, sans zone de recouvrement des deux phases. Cela signifie que les spectres correspondent soit à 100% de la phase 1, soit à 100% de la phase 2.

Dans la seconde zone, en revanche, la cartographie CLS montre des spectres comprenant un mélange des deux modèles, comme cela est visible sur la Figure 129. Les zones des spectres « purs » sont retrouvées en orange et vert, mais des zones associant les deux spectres avec des scores comparables sont également repérés. Un spectre correspondant à ce point est représenté sur la Figure 130.

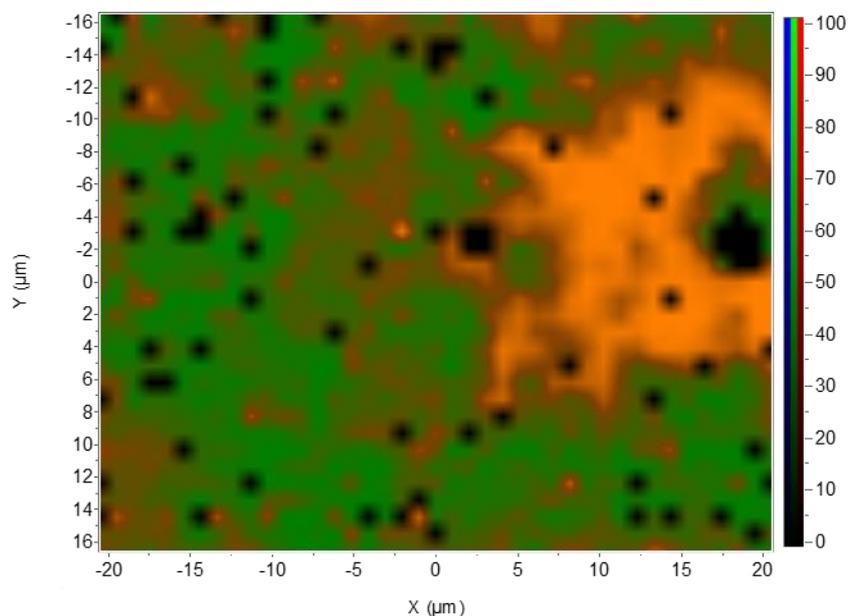


Figure 129 : zone 2 cartographiée de Ph29 H<sub>2</sub>, CLS avec les deux spectres de la Figure 127. En orange, les spectres correspondant à la phase 2 ; en vert ceux correspondant à la phase 1. Les points noirs correspondent aux spectres supprimés (cf. Chapitre 2).

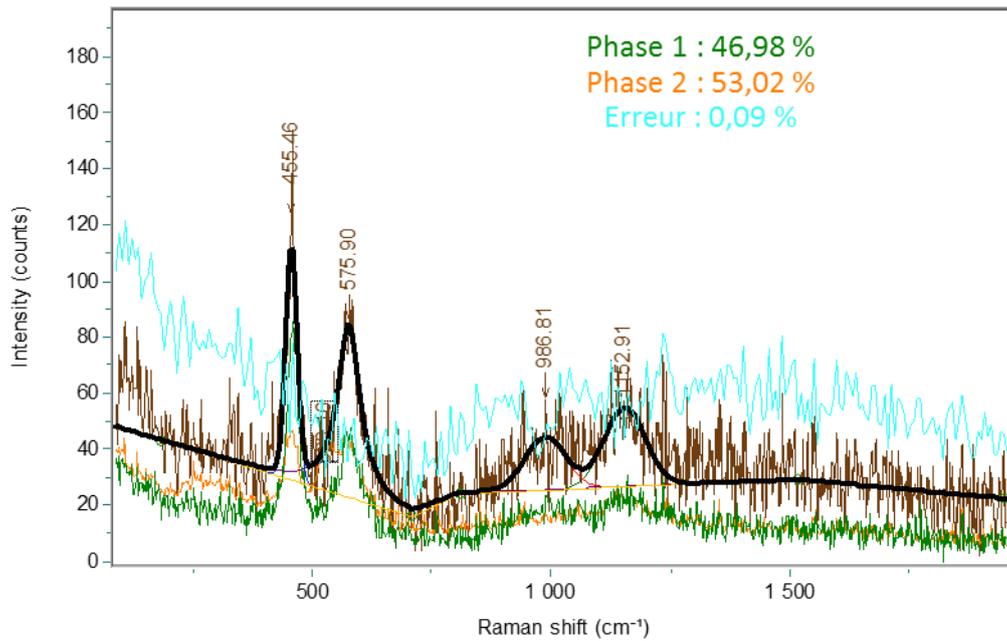


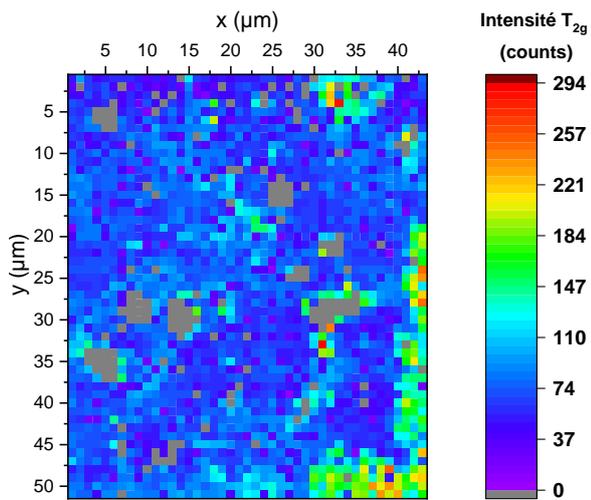
Figure 130 : spectre associant 53% du spectre de la phase 2 et 47% de la phase 1 de Ph29 H<sub>2</sub>.

La zone 1 de cartographie étudiée, Figure 128, présente donc les deux phases avec une majorité de la phase 2. Cette observation a été possible car les deux spectres avaient été préalablement identifiés. Cependant, afin de s'affranchir d'une étape complexe d'analyse détaillée de tous les spectres, il est possible de distinguer la présence de deux phases avec les cartographies des caractéristiques des bandes.

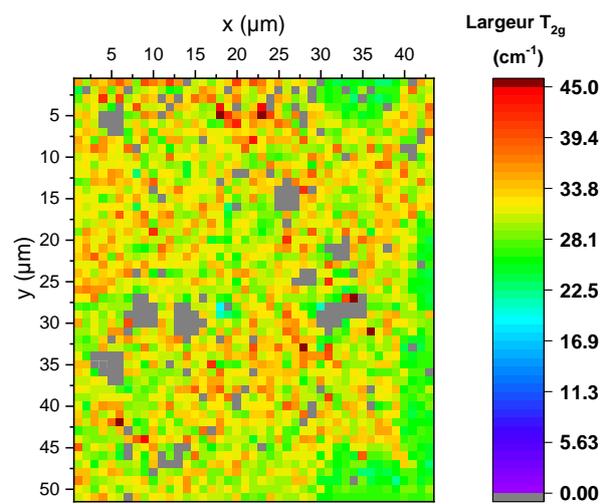
### 3.2.2. Approche : Cartographies des paramètres

La Figure 131 représente l'ensemble des cartographies permettant de mettre en évidence le domaine biphasique. Ainsi, la position, l'intensité et la largeur de la bande T<sub>2g</sub> sont considérées, tout comme les intensités des bandes U1, T<sub>1u</sub>LO et des bandes situées à des nombres d'onde plus faibles que 400 cm<sup>-1</sup>.

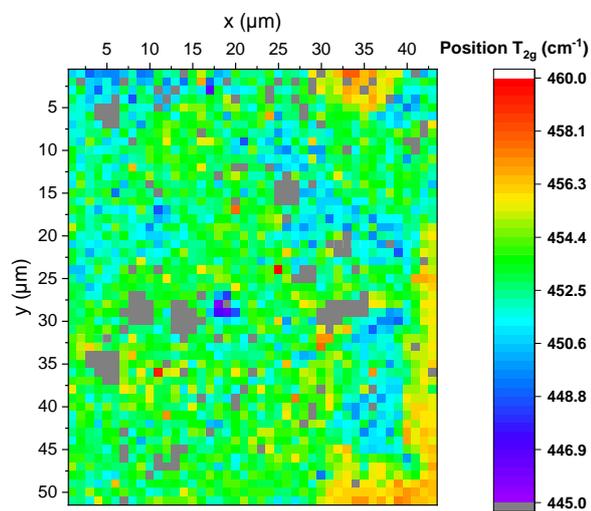
a) Intensité de la bande  $T_{2g}$



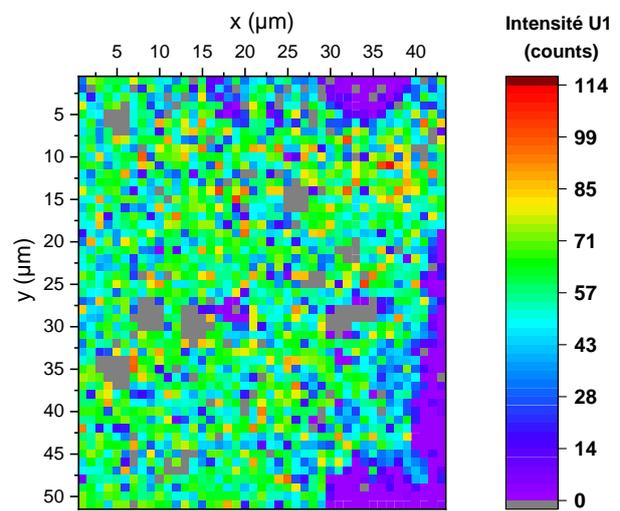
b) Largeur de la bande  $T_{2g}$



c) Position de la bande  $T_{2g}$



d) Intensité de la bande U1



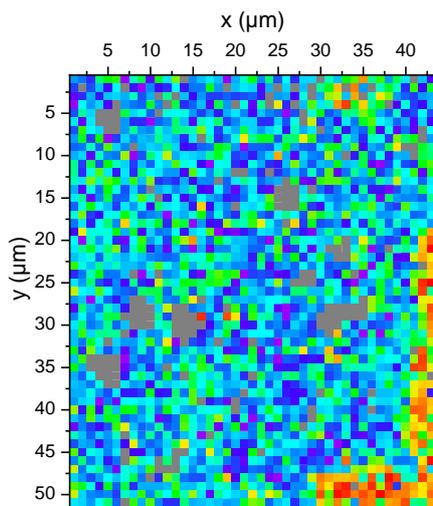
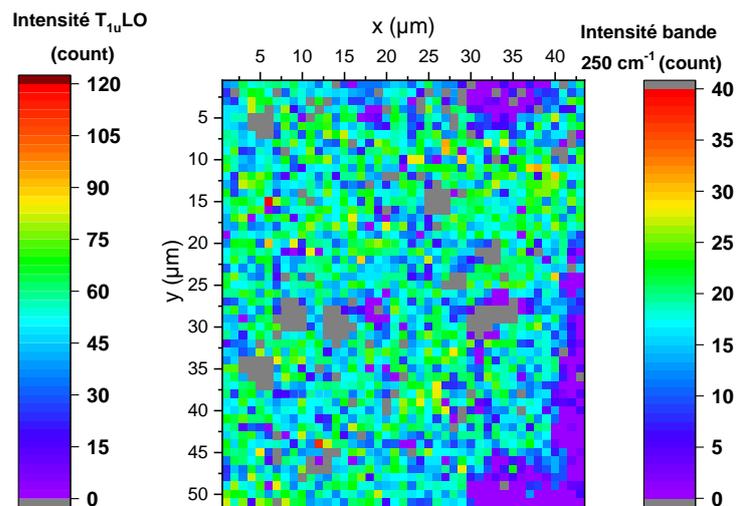
e) Intensité de la bande T<sub>1u</sub>LOf) Intensité de la bande à ~250 cm<sup>-1</sup>

Figure 131 : cartographies Raman de Ph29 H<sub>2</sub> – (532 nm – 1200 t/mm – 40sx1 – 51 x 42 μm<sup>2</sup> - Obj x100). a) intensité de la bande T<sub>2g</sub> (coups), b) largeur de la bande T<sub>2g</sub> (cm<sup>-1</sup>), c) position de la bande T<sub>2g</sub> (cm<sup>-1</sup>), d) intensité de la bande U1 (coups), e) intensité de la bande T<sub>1u</sub>LO (coups), f) intensité de la bande à ~250 cm<sup>-1</sup> (coups). Les zones en gris correspondent aux spectres supprimés car sans signal Raman (porosités ou impuretés).

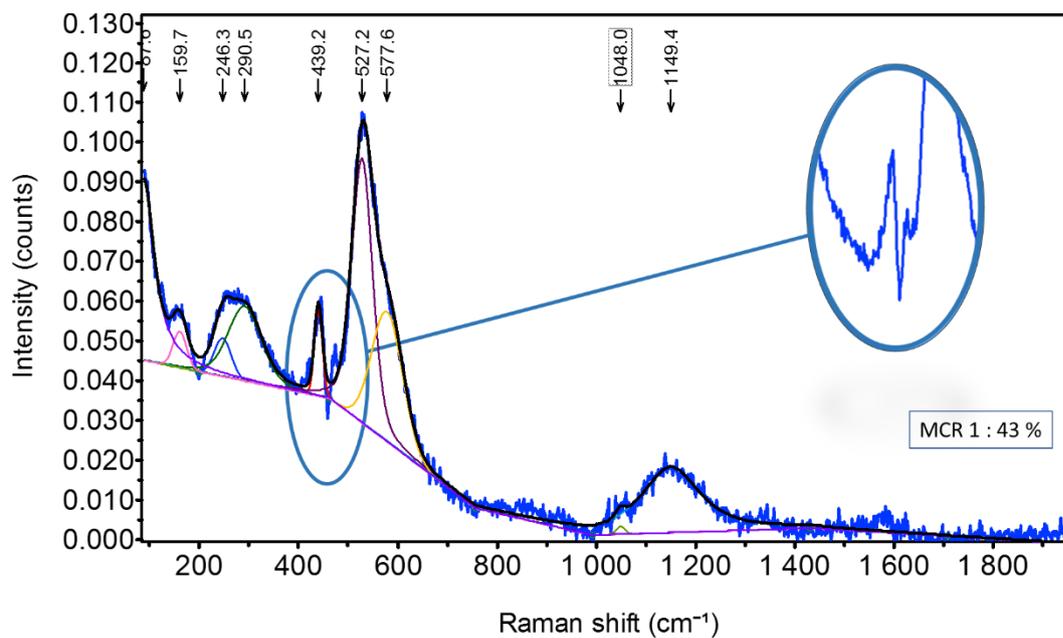
Comme cela a été mis en évidence dans le Chapitre 4, la position de la bande T<sub>2g</sub>, représentée sur la Figure 131c est plus basse dans la phase 2 car plus réduite. L'intensité de cette bande est également deux fois plus faible dans la phase 2 que dans la phase 1, et la largeur est légèrement plus importante dans la phase 2, avec une augmentation d'environ 10 cm<sup>-1</sup>, soit 40%, comme illustré sur la Figure 131a et la Figure 131b respectivement.

La bande U1 n'est visible que dans la phase 2, comme le montre la cartographie de son intensité en Figure 131d). A l'inverse, l'intensité de la bande T<sub>1u</sub>LO est plus importante dans la phase 1 (Figure 131e). Les bandes à ~250 et ~300 cm<sup>-1</sup> n'ont pas pu être distinguées lors de l'affinement de chaque spectre du fait d'un rapport signal/bruit insuffisant. Elles ont donc été simulées par une seule bande et la cartographie de son intensité est représentée sur la Figure 131f. Cette dernière est très similaire à la Figure 131d et donc la présence des bandes à ~250 et ~300 cm<sup>-1</sup> peut être corrélée directement à la présence de la bande U1.

### 3.2.3. Approche MCR

Pour vérifier l'hypothèse émise sur la base d'une analyse CLS, l'outil d'analyse multivariée MCR (Multivariate Curve Resolution) a été utilisé sur la cartographie de la zone 1. Cet outil, de type classification non supervisée, détermine les contributions principales des spectres d'une cartographie, sans contribution négative contrairement à l'outil PCA. Cette utilisation permet de détecter les corrélations entre les bandes de manière objective. Deux contributions majoritaires ont été identifiées, dont les spectres sont représentés sur la Figure 132, confirmant la présence du domaine biphasique. La combinaison des deux composantes reconstruit 57% de la variance de l'ensemble des spectres. Le reste des contributions, représenté sur la Figure 133, s'apparente au bruit des spectres (MCR 3), à une faible contribution des amas UO<sub>2</sub> (MCR 4), à de la fluorescence où les bandes à 250 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup>, U1 et 2 T<sub>1u</sub>LO sont visibles (MCR 5), et au carbone résiduel avec les bandes D et G à 1333 cm<sup>-1</sup> et 1580 cm<sup>-1</sup> [129] qui sont très intenses.

a)



b)

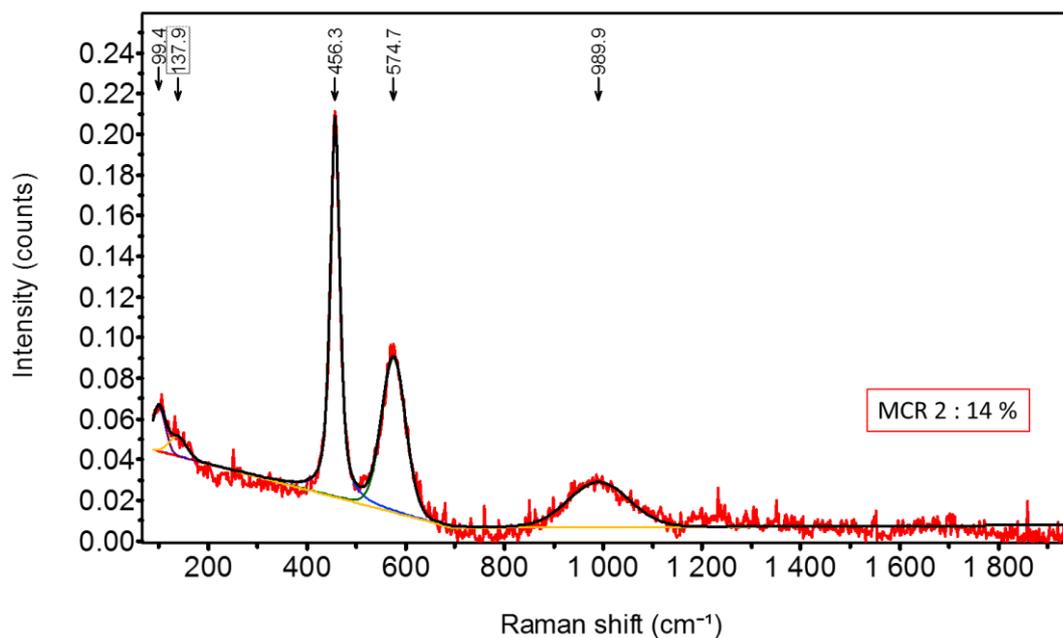


Figure 132 : a) composante 1 MCR représentant 43% de la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub>, b) composante 2 MCR représentant 14% de la cartographie.

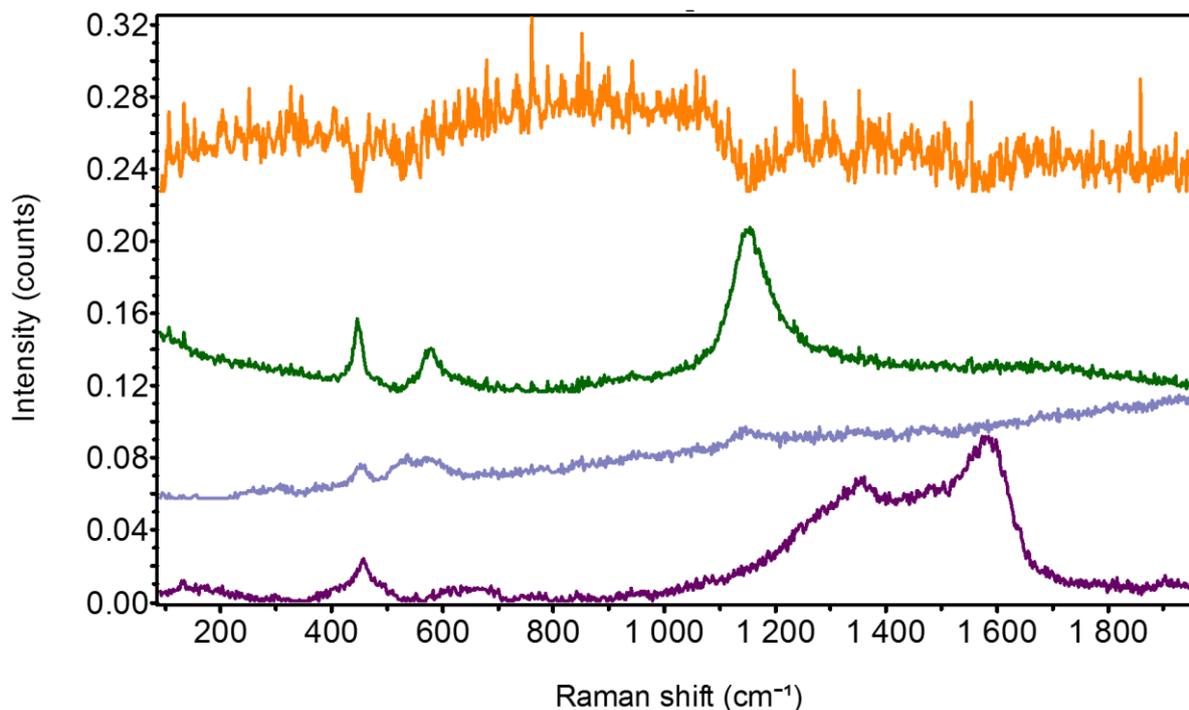


Figure 133 : composantes MCR 3 - orange (15%), 4 - vert (6%), 5 - bleu (12%) et 6 - violet (8%) de la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub>.

Sur la composante de la Figure 132a, il est observé que les bandes à 246 et 290 cm<sup>-1</sup> sont présentes ainsi que la bande U1 très intense à 526 cm<sup>-1</sup>. La bande T<sub>2g</sub> est sous forme de dérivée première indiquant un décalage vers les basses fréquences pour les zones de l'image qui auront un score important sur cette composante. Le spectre de la Figure 132b, très similaire à un spectre de (U,Pu)O<sub>2</sub> sans défaut, ne présente pas les bandes à 246, 290 et 526 cm<sup>-1</sup>. Une analyse CLS est refaite avec ces deux nouveaux spectres et la reconstruction est représentée sur la Figure 134.

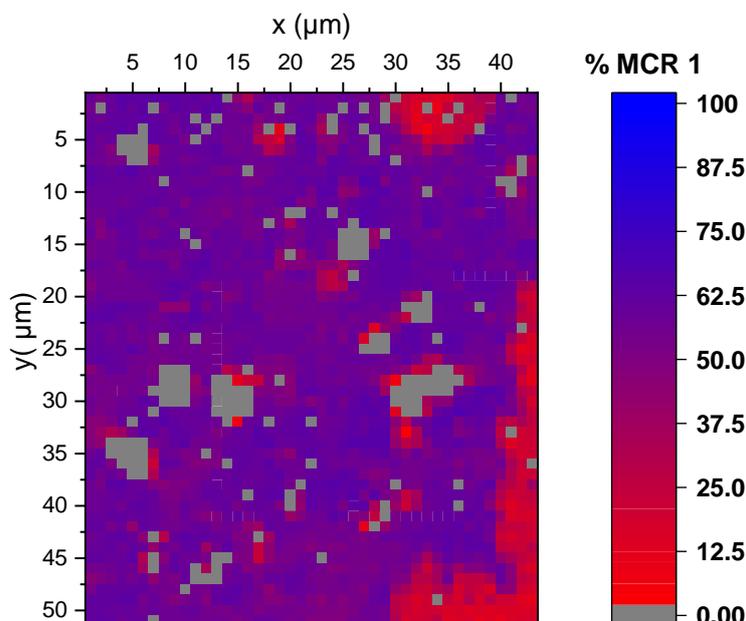


Figure 134 : analyse CLS de la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub> avec les spectres MCR 1 (rouge) et MRC 2 (bleu). Les points gris correspondent aux spectres supprimés.

Les mêmes zones qu'avec l'analyse CLS par les spectres moyens sont ainsi repérées, ce qui permet de conclure que la présence simultanée des bandes 250 + 300 cm<sup>-1</sup> et U1 est corrélée. Toutefois,

contrairement à la Figure 128, les points ne présentent pas 100% d'une composante et 0% de l'autre. Chaque spectre se compose d'un mélange des deux contributions identifiées. Ceci était attendu puis la composante MCR 1 ne présente pas de bande  $T_{2g}$ , seulement de sa dérivée, ce qui implique la nécessité de rajouter un certain pourcentage de la composante MCR 2. Cette dernière n'a quant à elle pas de bande  $2 T_{1u}LO$  qui est donc reconstruite dans l'analyse CLS par un ajout de la composante MCR 1.

Cette analyse démontre ainsi la corrélation entre la forte intensité de U1 et la présence des bandes à  $< 400 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Ph29  $H_2 - 2$  peut être comparé avec celui correspondant au milieu biphasique  $A-Ce_2O_3/CeO_{2-x}$  obtenu et présenté dans le Chapitre 2 - Matériels et Méthodes et rappelé sur la Figure 135, qui présente également des bandes dans cette gamme de nombres d'onde.

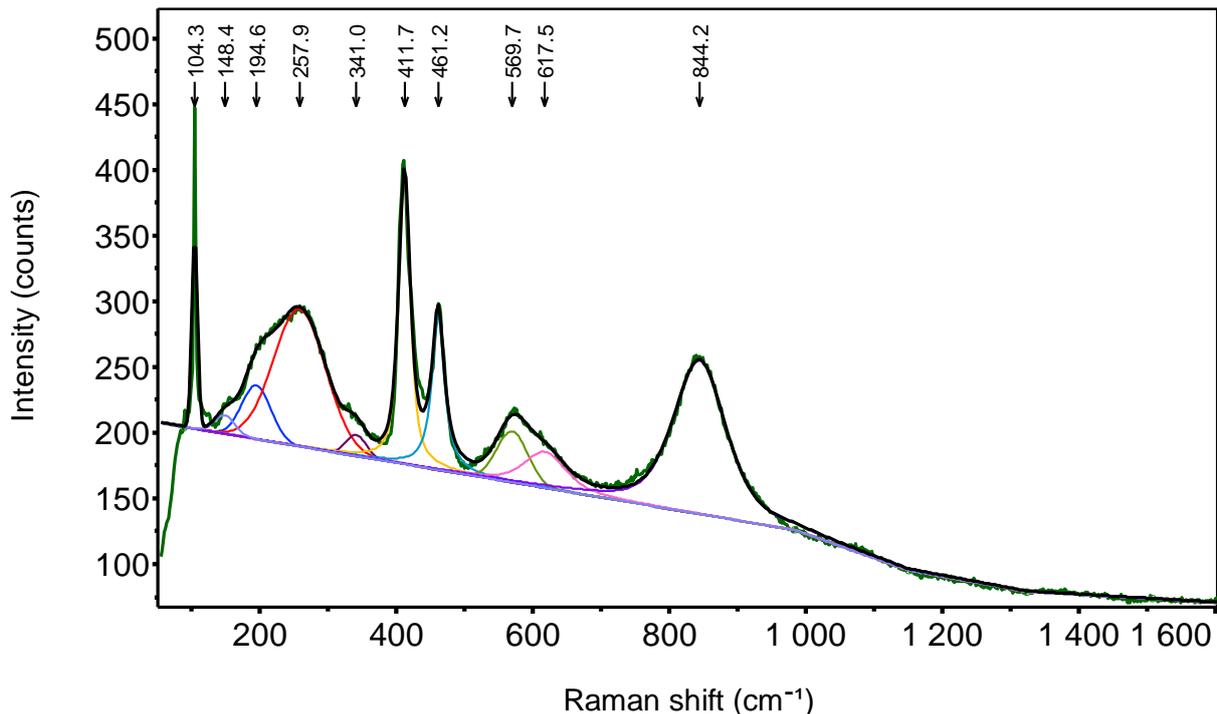


Figure 135 : spectre Raman du domaine biphasique  $Ce_2O_3/CeO_{2-x}$  issu du Chapitre 2.

Hormis la bande  $T_{2g}$ , caractéristique de la structure fluorine, et les deux bandes larges à 194 et  $257 \text{ cm}^{-1}$  qui pourraient être associées aux bandes à 250 et  $300 \text{ cm}^{-1}$  du spectre de Ph29  $H_2 - 2$ , aucune corrélation n'est faite entre les deux spectres. Cela ne permet donc pas de supposer que le spectre de Ph29  $H_2 - 2$  correspond à une nouvelle symétrie. De plus, d'après le diagramme des phases U-Pu-O, si une phase  $M_2O_3$  est formée sa structure serait cubique.

La présence des nouvelles bandes doit être expliquée par une autre source. L'hypothèse d'une sous-stœchiométrie plus importante que déterminée par la position de la bande  $T_{2g}$  reste valable. Ainsi, une forte concentration de défauts, notamment de lacunes d'oxygène, est présente dans cet échantillon. Or, les défauts ont pour conséquence de briser la symétrie et d'activer de nouveaux modes Raman. En s'intéressant aux modes interdits en Raman, le mode  $T_{1u}TO$  peut être considéré. Il s'agit d'un mode fortement polaire, actif en IR, dont la fréquence de vibration dans  $UO_2$  est à  $265 \text{ cm}^{-1}$  [130] donc proche de  $250 \text{ cm}^{-1}$ . La forte présence de défauts serait à l'origine de l'activation en Raman de ce mode, tout comme le mode  $T_{1u}LO$ .

De la même manière, en faisant l'hypothèse que la structure fluorine accepte une forte concentration de lacunes d'oxygène dues à la sous-stœchiométrie, l'ordre grande distance est fortement réduit. La perte de la symétrie de translation peut alors induire l'activation Raman de modes hors du centre de

zone de Brillouin. Dans ce type de cas, généralement les points de densités d'états de phonons les plus élevées, donc les courbes de dispersion de pente nulle, en bord de zone, sont observés. Or, dans  $\text{UO}_2$ , le mode acoustique transverse ainsi que le mode acoustique longitudinal au bord de zone ont une fréquence de vibration à  $84 \text{ cm}^{-1}$  et  $171 \text{ cm}^{-1}$  respectivement, proches des bandes à  $86 \text{ cm}^{-1}$  et  $136 \text{ cm}^{-1}$  observées dans nos spectres de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  [130]. Ces dernières pourraient donc être associés aux modes acoustiques.

L'hypothèse émise à ce stade, est que la structure fluorine accepte une forte concentration de lacunes d'oxygène dues à la sous-stœchiométrie. Ces défauts brisent la symétrie locale et si leur concentration est suffisante, l'ordre grand distance associé à la propagation des phonons est fortement réduit entraînant une localisation des vibrations [130]. Le mode de translation  $T_{1u}TO$  et les phonons acoustiques seraient alors détectés en Raman avec les bandes à  $254 \text{ cm}^{-1}$  et  $136 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

**Ainsi, en dessous d'une valeur seuil de rapport O/M, la stœchiométrie en oxygène de  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  ne peut plus être déterminée à partir de la position de la bande  $T_{2g}$ . Les intensités des bandes U1 et celles positionnées entre 100 et  $400 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être fonction de la concentration de défauts et, après une étude adaptée, pourraient être utilisées pour quantifier le rapport O/M.**

Toutefois, une première estimation de la variation du rapport O/M sur la zone 1 de Ph29 H<sub>2</sub> peut être réalisée de la même manière que dans la partie 3.1, à partir des cartographies de la teneur en  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$ , obtenue par microsonde électronique et représentée sur la Figure 136a, de la position de la bande  $T_{2g}$  (Figure 131c). La cartographie du rapport O/M est ainsi représentée sur la Figure 136b.

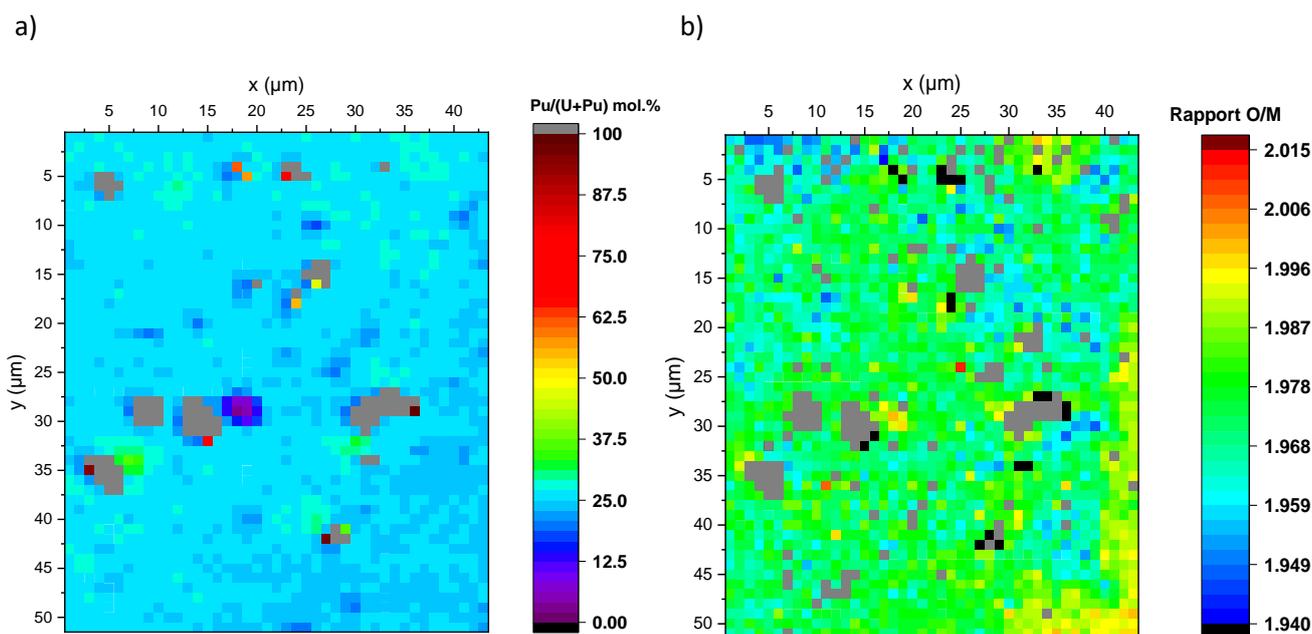


Figure 136 : a) cartographie de Ph29 H<sub>2</sub> de la teneur en  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$  obtenue par microsonde et b) cartographie du rapport O/M obtenue à partir de la cartographie de la position de la bande  $T_{2g}$  (Figure 131c) et de la cartographie de la teneur en  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$  (Figure 136a). En gris, les porosités.

La répartition cationique est très homogène avec une teneur en  $\text{Pu}/(\text{U+Pu})$  de la matrice à 29%. La cartographie du rapport O/M Figure 136b ainsi que sa distribution sur cette zone, qui est représentée sur la Figure 137a, indiquent que la phase 1 est proche de la stœchiométrie, et la phase 2 a un rapport O/M égal à 1,972. Cette valeur est plus faible que celle déterminée lors de l'analyse à l'échelle globale à partir du spectre moyen, dont la position de la bande  $T_{2g}$  à  $454,5 \text{ cm}^{-1}$ , qui indiquait un rapport O/M

de 1,980. Il est possible que les autres zones de Ph29 H<sub>2</sub> analysées pour la caractérisation globale aient alors un rapport O/M plus élevé pour la phase 2, augmentant ainsi la valeur moyenne du rapport O/M. La Figure 137b représente les valeurs de rapport O/M en fonction de la fraction molaire en Pu à chaque point de la cartographie. La zone hachurée correspond aux conditions d'apparition de la lacune de miscibilité.

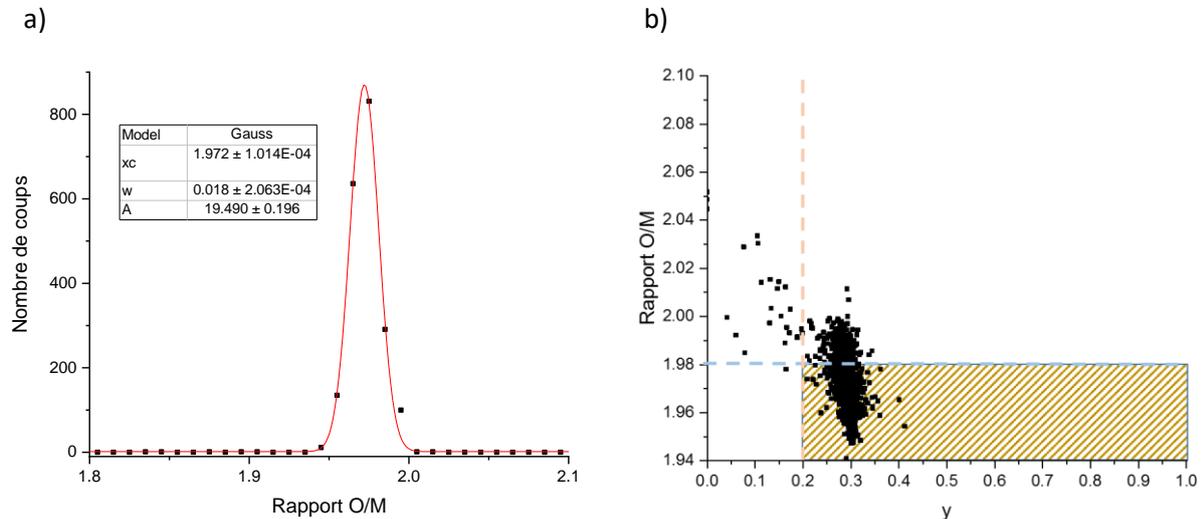


Figure 137 : sur Ph29 H<sub>2</sub>: a) distribution du rapport O/M, b) valeur du rapport O/M en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) dans la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub>. La zone hachurée correspond au domaine la lacune de miscibilité.

La majorité des points se situe dans la zone de la lacune et le rapport O/M pour une même teneur varie fortement, avec un delta de 0,06.

Plusieurs outils permettent ainsi la détection d'un domaine biphasique. Tout d'abord, l'outil MCR permet une analyse objective et mathématique des composantes d'une cartographie. Combiné à l'outil CLS, la détection spatiale des deux phases été possible.

Ensuite, l'étude simultanée des cartographies Raman permet également de mettre en évidence des zones communes de variations des caractéristiques des bandes. Dans l'exemple de Ph29 H<sub>2</sub>, les cartographies de la position, de la largeur et de l'intensité de la bande T<sub>2g</sub>, ainsi que celles de l'intensité des bandes en dessous de 400 cm<sup>-1</sup>, de U1 et de T<sub>1u</sub>LO ont révélé les mêmes zones de variations.

Dans la partie suivante, ces corrélations entre cartographies serviront de plus à l'étude de la présence de défauts cristallins induits par l'auto-irradiation en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu).

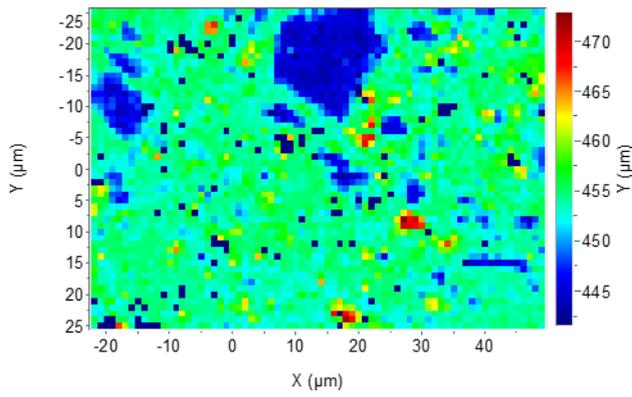
### 3.3. Mise en évidence des défauts induits par l'auto-irradiation

L'échantillon Ph29 irr accumule des défauts dus à l'auto-irradiation depuis 20 ans et possède de plus des défauts engendrés par la sous-stœchiométrie puisque son rapport O/M global est de 1,980 (cf. Chapitre 4). De plus, les caractérisations par microsonde sur cet échantillon ont mis en évidence une hétérogénéité de la répartition cationique. L'étude par cartographie Raman de cet échantillon va donc permettre de corrélérer la teneur en Pu/(U+Pu) avec le rapport O/M et la présence de défauts.

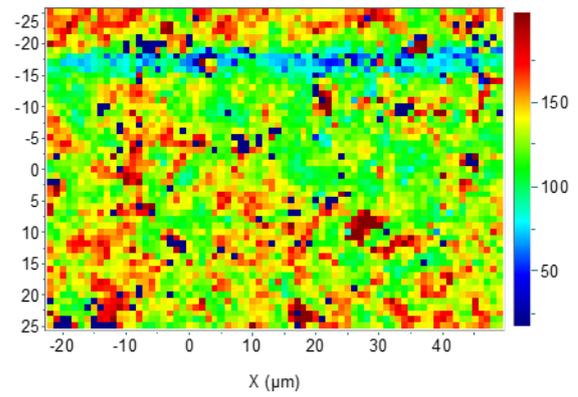
#### 3.3.1. Caractéristiques des bandes Raman

Les cartographies de l'ensemble des caractéristiques listées dans le Tableau 28 sont représentées sur la Figure 138.

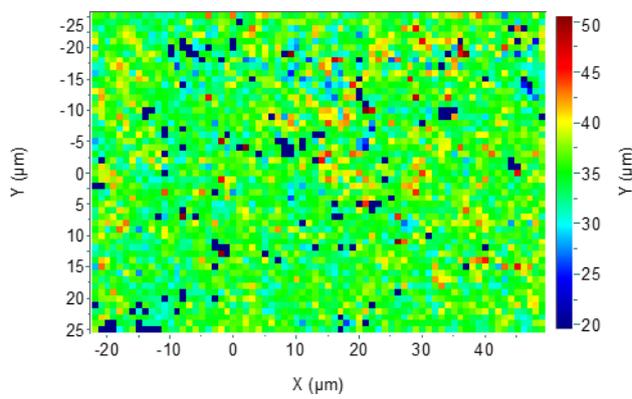
a) Position  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )



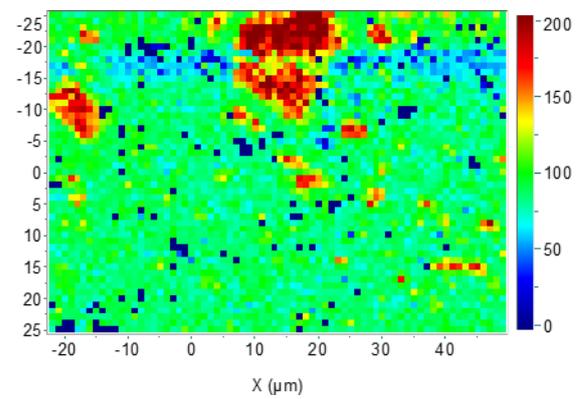
b) Intensité  $T_{2g}$  (coups)



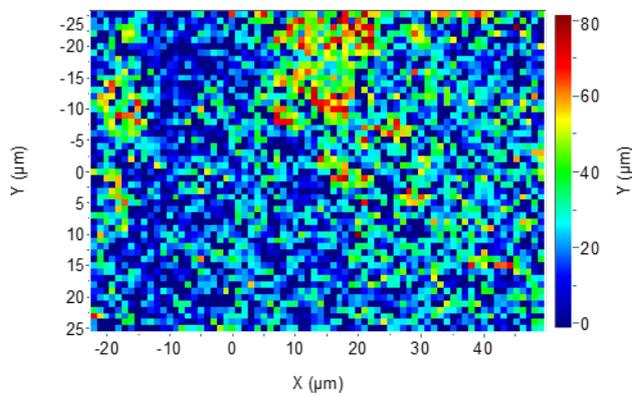
c) Largeur  $T_{2g}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )



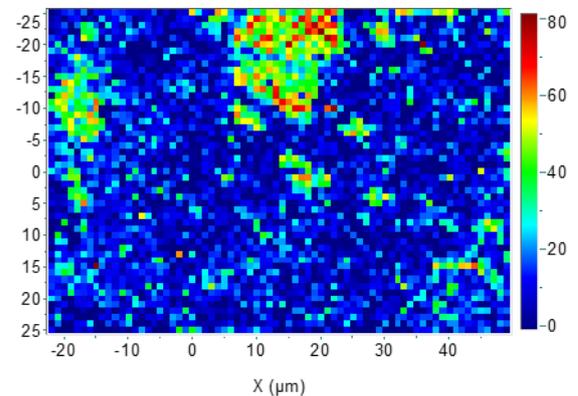
d) Intensité  $T_{1uLO}$  (coups)



e) Intensité U1 (coups)



f) Intensité U3 (coups)



g) Intensité 2  $T_{1uLO}$  (coups)

h) Intensité bande à  $90 \text{ cm}^{-1}$  (coups)

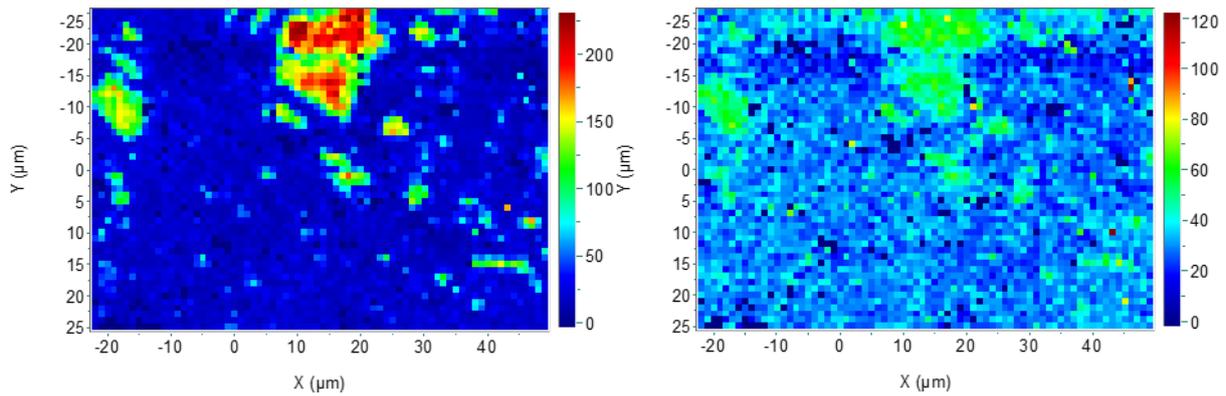


Figure 138 : cartographies Raman de Ph29 irr – 3672  $\mu\text{m}^2$ , pas de 1  $\mu\text{m}$ , ( 532 nm – 1200 t/mm – 40s x 1 – Obj x100). La bande bleue horizontale entre  $-20 < y < -15$ , visible sur les cartographies b), d) et h), est certainement due à un défaut de polissage tel qu'une rayure peu profonde. Cet artefact n'affecte pas les autres paramètres ni l'analyse des cartographies.

Comme le rapport O/M est inférieur à 1,99, la position de la bande  $T_{2g}$  ne peut pas être directement reliée à la teneur en Pu/(U+Pu). Cependant, comme illustré sur la Figure 138a, la cartographie de la position est totalement corrélée à la cartographie de l'intensité de la bande 2  $T_{1u}LO$  représentée sur la Figure 138g. Les zones bleues de la Figure 138a qui indiquent une position de la bande  $T_{2g}$  à environ  $445 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux zones où l'intensité de la bande 2  $T_{1u}LO$  est très intense. Elles peuvent donc être attribuées aux amas  $UO_2$ . Ces derniers sont également repérables dans les cartographies des intensités des bandes  $T_{1u}LO$ , U1, U3 et d'une bande à environ  $90 \text{ cm}^{-1}$ , représentées sur la Figure 138d, e, f et h respectivement.

La bande U1, associée également à la sous-stœchiométrie reste visible dans la matrice alors que la bande U3 n'est pas présente sur les spectres des points  $(U,Pu)O_2$ . La bande  $T_{1u}LO$  est présente sur l'ensemble de la cartographie mais avec une intensité environ deux fois plus importante dans les amas  $UO_2$ .

Les amas  $UO_2$ , dont le spectre moyen est représenté sur la Figure 140, sont donc les seules zones où le triplet des bandes de défauts est retrouvé. Ces résultats peuvent indiquer que les défauts de l'auto-irradiation s'accroissent plus dans ces zones, ou que les conditions de résonance des bandes du triplet y sont favorisées. De plus, comme illustré par la Figure 139, la position de la bande  $T_{2g}$  dans les amas atteint un minimum de  $442 \text{ cm}^{-1}$  ce qui est inférieur à la position connue pour  $UO_2$  stœchiométrique et non-irradié égale à  $445 \text{ cm}^{-1}$ . Un tel déplacement a déjà été observé pour des échantillons de  $UO_2$  irradiés aux ions [84,131].

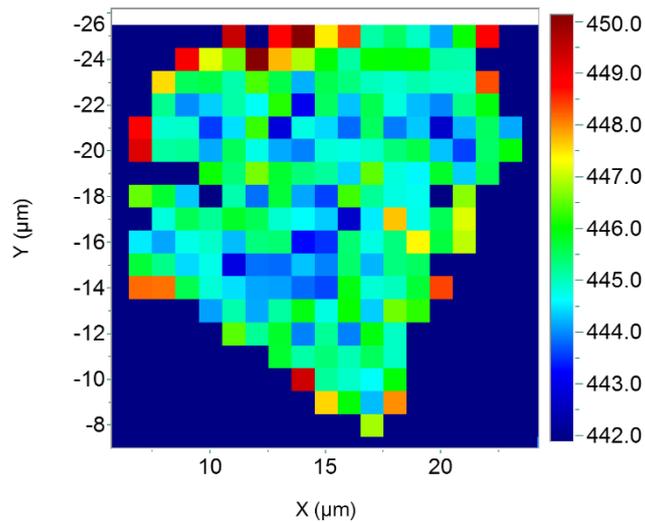


Figure 139 : agrandissement de la cartographie de Ph29 irr de la position de la bande  $T_{20}$  centré sur l'amas  $UO_2$ . L'échelle de couleurs a été ajustée de  $442\text{ cm}^{-1}$  à  $450\text{ cm}^{-1}$  pour visualiser les variations de position. Les spectres de la matrice ont été supprimés et apparaissent en bleu foncé sur la figure.

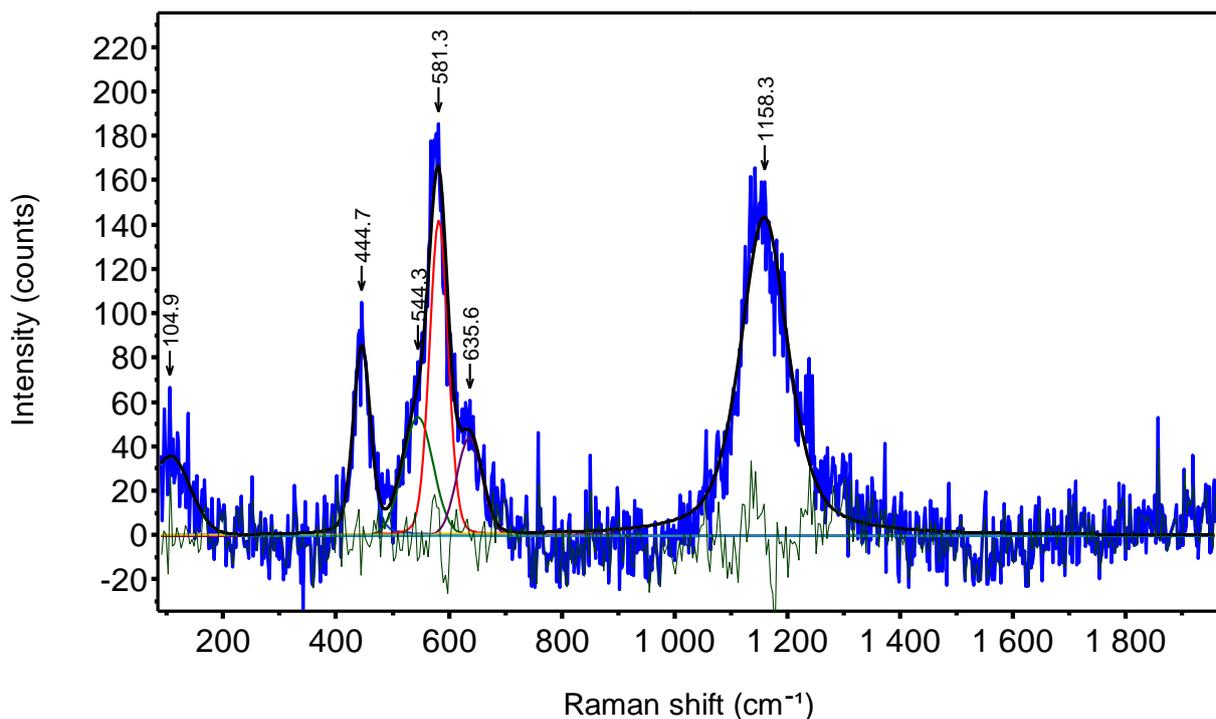


Figure 140 : spectres moyens des amas  $UO_2$  de la cartographie Raman de Ph29 irr. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100).

Les distances parcourues par les atomes d'uranium, atomes fils issus de la décroissance alpha du  $^{239}\text{Pu}$ , et les atomes d'hélium, rayonnements alpha, ont été estimées à  $\sim 12\text{ nm}$  et  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  respectivement [133]. Dans le cas d'une pastille de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , avec une répartition cationique hétérogène comme Ph29 irr, les amas  $UO_2$ , mesurant entre  $5$  et  $20\text{ }\mu\text{m}^2$ , ne subissent donc que les rayonnements alpha, hormis dans les zones d'interface avec la matrice, alors que la matrice  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  accumule également des défauts induits par les noyaux de recul. Ces derniers, qui ralentissent par effet balistiques, sont par ailleurs responsables de 90% des dpa en provoquant des cascades de déplacements alors que les particules alpha ralentissant par effet électronique ont beaucoup moins d'impact sur le déplacement des atomes dans la maille [134]. Les déplacements plus importants donc dans des

amas  $\text{UO}_2$  conduisent à une reconstruction de la maille alors que les particules alpha, des atomes d'hélium, s'accumulent dans  $\text{UO}_2$ . Or, des études de dynamique moléculaire démontrent que la recombinaison spontanée des défauts à température ambiante est plus lente dans  $\text{UO}_2$  qu'en présence de Pu [122,135]. Ces études pourraient donc expliquer :

- la présence du triplet des bandes de défauts exclusivement dans  $\text{UO}_2$
- le déplacement de la bande  $T_{2g}$  de quelques  $\text{cm}^{-1}$  observé sur des  $\text{UO}_2$  irradiés
- l'absence de déplacement dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ .

Pourtant, bien que la largeur de la bande  $T_{2g}$  soit liée au désordre local et augmente en présence de défauts comme cela a été démontré dans le chapitre 4, sa valeur reste constante sur la zone analysée comme le montre la cartographie de la Figure 138c. La valeur moyenne a par ailleurs augmenté de  $20 \text{ cm}^{-1}$  à  $35 \text{ cm}^{-1}$  entre Ph29  $\text{H}_2\text{O}$  et Ph29 irr. L'effet de l'auto-irradiation est donc observé mais une accumulation de défauts plus importante dans les zones  $\text{UO}_2$  n'est pas démontré par cette caractéristique.

Enfin, comme dans le cas de Ph29  $\text{H}_2\text{O}$ , la cartographie de l'intensité de la bande  $T_{2g}$ , sur la Figure 138b montre des zones de cohérence dont la taille pourrait correspondre à celle de grains. Ainsi, l'intensité étant dépendante de l'orientation des grains cette cartographie permet de révéler la microstructure.

### 3.3.2. Rapport O/M et présence de la lacune de miscibilité

La cartographie du rapport O/M, représentée sur la Figure 141a, a été obtenue selon la même méthodologie qu'utilisée précédemment, en couplant la cartographie de la bande  $T_{2g}$  avec celle de la microsonde électronique sur la même zone. La répartition du rapport O/M en fonction de la fraction molaire en Pu peut donc être déterminée, elle est représentée sur la Figure 141b. La zone où les conditions d'apparition de la lacune de miscibilité sont réunies est représentée par le rectangle hachuré.

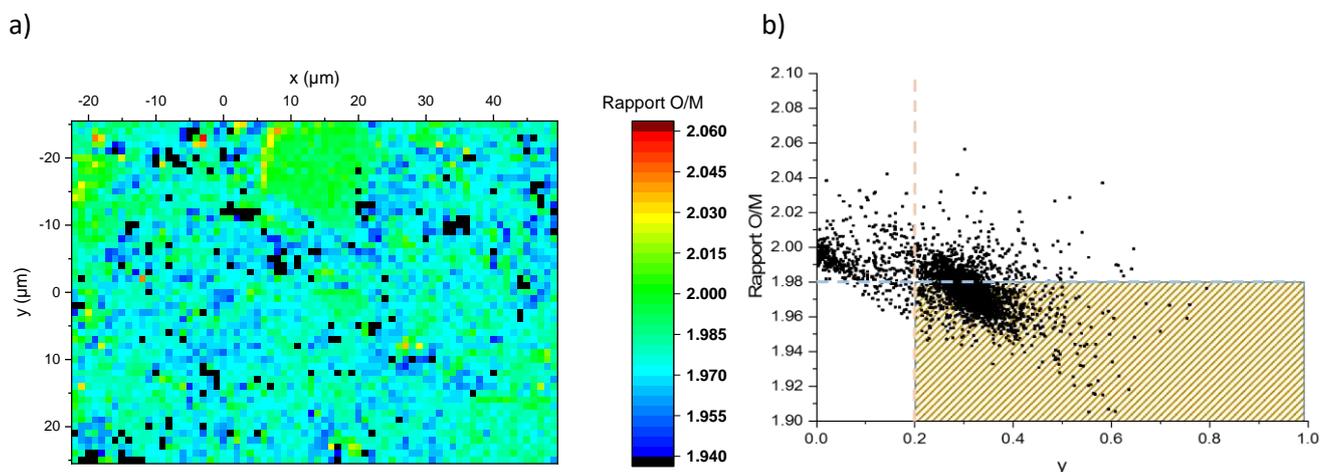


Figure 141 : a) cartographie du rapport O/M de Ph29 irr, b) valeur du rapport O/M en fonction de la teneur en  $\text{Pu}/(\text{U}+\text{Pu})$  dans la cartographie de Ph29 irr.

Comme pour Ph29  $\text{H}_2$ , une majorité de points est située dans la zone de la lacune et les rapports O/M minima atteints, jusqu'à 1,92, sont inférieurs à ceux de Ph29  $\text{H}_2$ . Pourtant, le spectre moyen de la cartographie, illustré sur la Figure 142, ne présente pas les bandes en dessous de  $400 \text{ cm}^{-1}$  attribuées à un rapport O/M inférieur à 1,97.

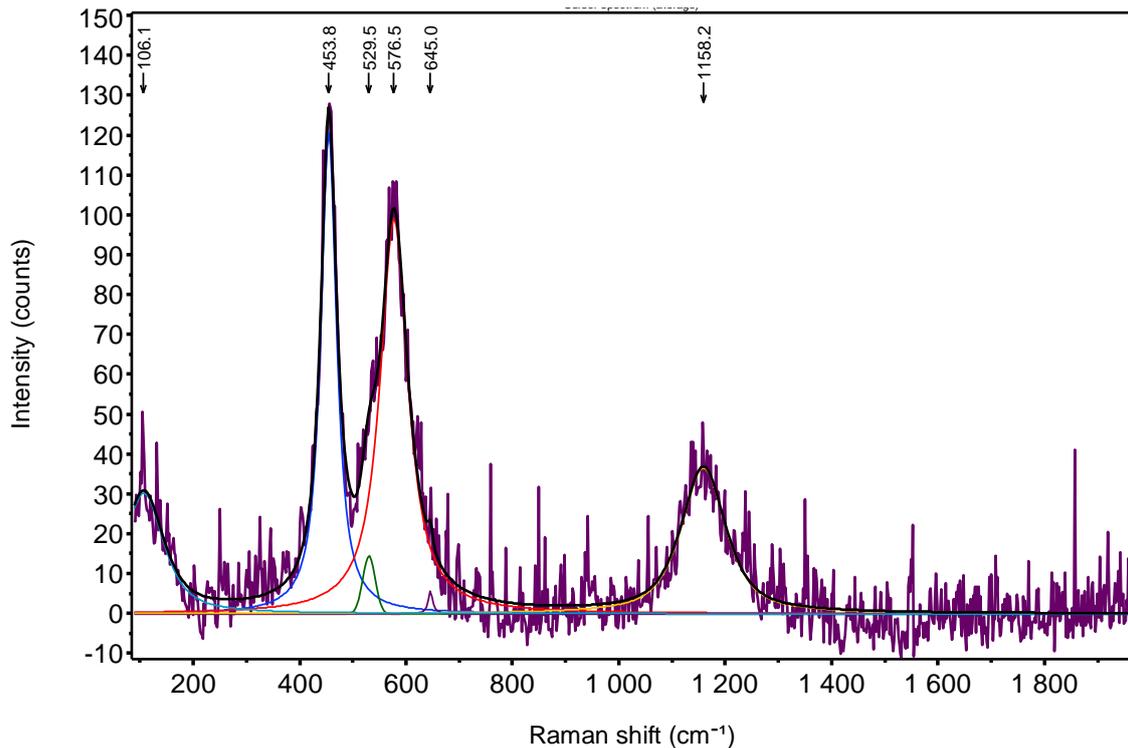


Figure 142 : spectre moyen de la cartographie de Ph29 irr (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100) , moyenne de 3672 spectres.

L'éventuelle présence de la seconde phase ne peut donc pas être révélée en affinant les bandes à  $\sim 250$  et  $\sim 300$   $\text{cm}^{-1}$ . En effet, le rapport signal/bruit n'est pas suffisant pour effectuer un affinement robuste. De plus, la cartographie de la bande U1 ne peut pas être utilisée comme cela a été fait pour Ph29 H<sub>2</sub> puisque la bande est présente sur l'ensemble de l'échantillon et notamment dans les amas UO<sub>2</sub>. Pour révéler la présence de spectres similaires à la phase 2 de Ph29 H<sub>2</sub>, la cartographie de la largeur de la bande T<sub>1u</sub>LO est considérée sur la Figure 143.

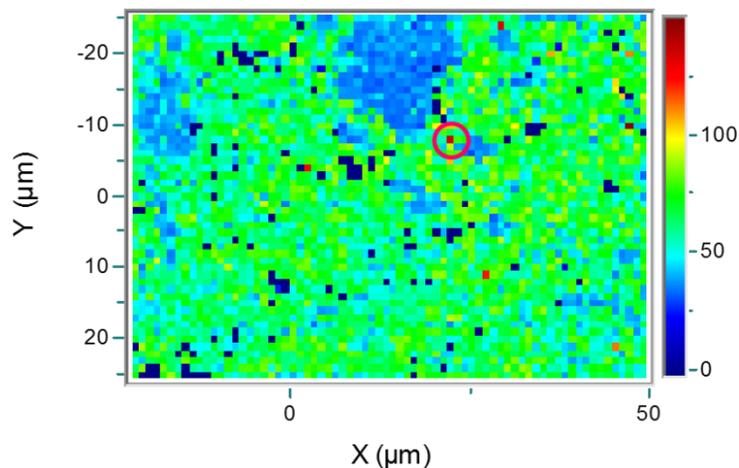


Figure 143 : cartographie de la largeur de la bande T<sub>1u</sub>LO de Ph29 irr.

La largeur est plus faible pour les amas UO<sub>2</sub> que pour le reste de la matrice, comme observé sur la cartographie de Ph29 H<sub>2</sub>O. Mais, quelques points ont une largeur deux fois supérieure. Le spectre correspondant à un de ces points, entouré en rouge, est représenté sur la Figure 144. Les caractéristiques d'un spectre de (U,Pu)O<sub>2-x</sub> très réduit sont retrouvées, notamment la présence des bandes à 250 et 300  $\text{cm}^{-1}$ .

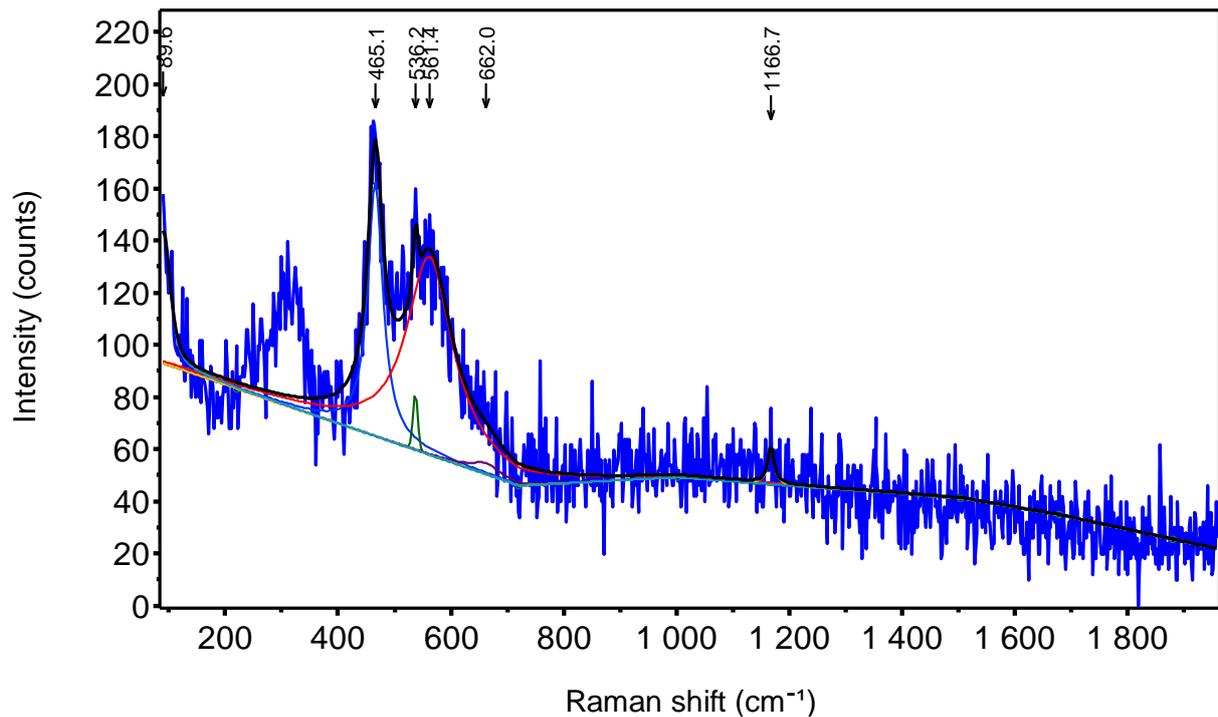


Figure 144 : spectre correspondant à un point de largeur importante de la bande  $T_{10}LO$  repéré sur la Figure 143. L'affinement représenté correspond à celui réalisé par le logiciel lors du traitement de l'ensemble de la cartographie. Les bandes en dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$  n'ont alors pas été affinées.

Ce spectre attribué à une stœchiométrie plus faible n'est retrouvé que sur un pixel, correspondant à  $1\ \mu\text{m}^2$ . Il est probable qu'à ce point la teneur en Pu/(U+Pu) était alors plus importante permettant la réduction du rapport O/M et favorisant ainsi l'apparition d'une phase plus réduite. Néanmoins, du fait de cette taille trop faible, une analyse par microsonde ne permettrait pas la détermination exacte de sa teneur en Pu/(U+Pu).

Par ailleurs, les rapports O/M déterminés à partir de la position de la bande  $T_{2g}$  pour Ph29 H<sub>2</sub> et Ph29 irr sont sensiblement identiques. Les spectres associés à une plus forte sous-stœchiométrie ne sont toutefois pas observés dans Ph29 irr alors qu'ils sont présents en majorité dans certaines zones de Ph29 H<sub>2</sub>. Cela semble indiquer que le rapport O/M de Ph29 irr n'est pas surestimé contrairement à Ph29 H<sub>2</sub> où il est supposé que la bande  $T_{2g}$  atteint une valeur minimale ne permettant pas une détermination précise de la stœchiométrie.

La caractérisation par microscopie Raman permet d'obtenir, à l'échelle locale, des informations supplémentaires par rapport aux autres techniques d'analyse telles que la présence de défauts structuraux, la stœchiométrie en oxygène ou encore la présence d'une deuxième structure cristalline. Cependant, des caractérisations préliminaires ou en parallèle par DRX et microsonde électronique sont encore nécessaires pour déterminer ces propriétés. La partie suivante va donc s'intéresser aux perspectives d'études afin de déterminer si les informations apportées par ces techniques peuvent être obtenues par la seule microscopie Raman.

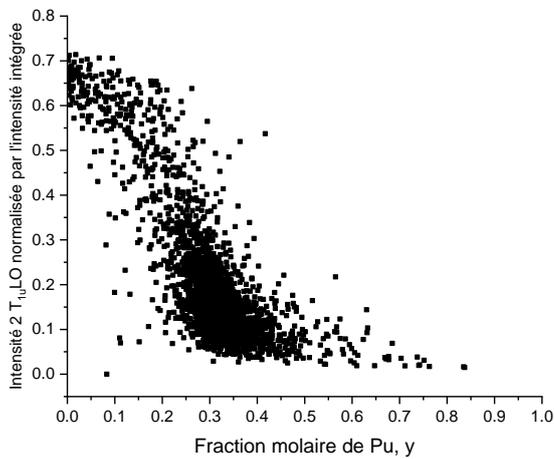
#### 4. Perspectives pour une caractérisation des pastilles $(U,Pu)O_{2-x}$ par la seule imagerie Raman.

De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir des cartographies Raman telles que la présence d'amas  $UO_2$ , de défauts induits par l'auto-irradiation ou encore la présence d'un domaine biphasique. Cependant, peu de quantifications de propriétés peuvent être directement obtenues en utilisant uniquement cette technique. Par exemple, pour déterminer la teneur en Pu/(U+Pu) ou le

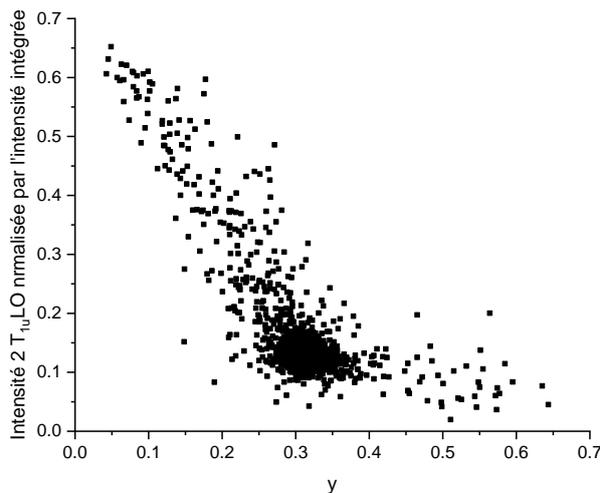
rapport O/M à l'échelle locale, des analyses par microsonde électronique et DRX, respectivement, sont nécessaires. Des voies d'études peuvent être considérées pour obtenir les grandeurs apportées par ces techniques à l'aide de la seule spectroscopie Raman. En effet, cette étape est essentielle pour pouvoir envisager une implémentation de la spectroscopie Raman comme outil de contrôle dans une chaîne de production.

Comme démontré dans la partie §2.2.1, l'intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$ , bande résonnante dans l' $UO_2$ , dépend de la teneur en Pu/(U+Pu). Une étude approfondie sur les variations de cette bande en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) et du rapport O/M doit être menée. La Figure 145 représente les intensités de la bande  $2 T_{1u}LO$  en fonction de la fraction molaire de Pu pour les échantillons Ph29 Ar et Ph29 irr. Ces valeurs sont comparées à celle obtenues pour l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub>O qui ont été présentées sur la Figure 121. Dans le cas de Ph29 H<sub>2</sub>, le traitement thermique de 48 heures au total a permis l'homogénéisation de la distribution cationique et l'ensemble de la cartographie ne présente qu'une seule teneur en Pu/(U+Pu), hormis les amas  $UO_2$ . La variation de l'intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) ne pourra donc pas être étudiée au sein de cet échantillon.

a) Ph29 H<sub>2</sub>O – O/M = 2,002



b) Ph29 Ar – O/M = 1,989



c) Ph29 irr – O/M = 1,980

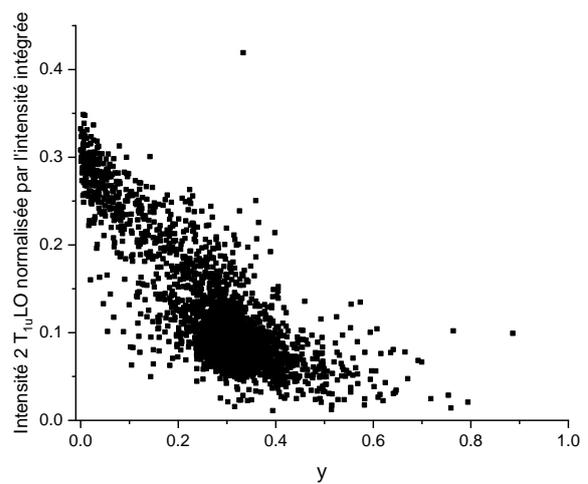


Figure 145 : intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  normalisée par l'intensité intégrée de chaque spectre en fonction de la fraction molaire de Pu à chaque point des cartographies de a) Ph29 H<sub>2</sub>O, b) Ph29 Ar et c) Ph29 irr.

La Figure 145 illustre les effets de la stœchiométrie en oxygène et la présence de défauts dus à l'auto-irradiation sur les effets de résonance de la bande  $2 T_{1u}LO$ . L'échantillon Ph29 Ar comparé à l'échantillon Ph29 H<sub>2</sub>O permet de mettre en évidence que la sous-stœchiométrie en oxygène modifie les propriétés de résonance et que l'intensité reste élevée pour de plus fortes teneurs en Pu/(U+Pu), jusqu'à environ 30%. Ce phénomène se remarque aussi sur la Figure 145c représentant l'échantillon Ph29 irr mais les défauts de l'auto-irradiation ont pour effet de diminuer l'intensité observée pour les amas UO<sub>2</sub>. En effet, le rapport  $I(2 T_{1u}LO)/\text{Intensité totale}$  n'atteint que 0,35 par rapport à la valeur 0,7 pour des échantillons recuits (Ph29 H<sub>2</sub>O et Ph29 Ar). Ces résultats rejoignent ceux de T. Livneh [98] qui démontraient que la résonance de la bande  $2 T_{1u}LO$  dans UO<sub>2</sub> ne se produisait que dans une maille cristalline exempte de défaut.

Cependant, quel que soit l'échantillon, les points restent cependant trop dispersés pour extraire une loi avec la précision recherchée afin d'utiliser cette bande comme indicatrice précise de teneur en Pu/(U+Pu). Elle reste cependant un indicateur de stœchiométrie. En effet, si l'intensité de la bande  $2 T_{1u}LO$  en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu), déterminée *via* la position de la bande  $T_{2g}$  par la relation Eq. (25), n'est pas cohérente avec les valeurs de la Figure 145a, alors l'échantillon n'est pas stœchiométrique en oxygène.

De la même manière, une étude approfondie sur l'intensité de la bande U1, qui est présente pour chaque échantillon sous-stœchiométrique, en fonction du rapport O/M peut amener à quantifier ce dernier. Il faudra alors s'intéresser aux effets de résonance de cette bande pour des échantillons où le rapport O/M est connu de façon précise pour pouvoir déterminer s'ils sont fonction de la stœchiométrie.

Enfin, pour déterminer la teneur en Pu/(U+Pu) par cartographie sans connaître au préalable le rapport O/M, une étude des bandes de transitions électroniques, comme celle située autour de 4100 cm<sup>-1</sup>, peut être réalisée. En effet, dans le chapitre 4, il a été démontré que la position et l'intensité de ces bandes variaient avec la diminution de la teneur en Pu/(U+Pu). Si cette quantification est possible, alors le rapport O/M à l'échelle du micromètre pourra être déterminé sans le couplage avec la microsonde électronique utilisé dans les études précédentes.

## 5. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à l'application des résultats issus des deux précédents chapitres pour imager localement la teneur en Pu/(U+Pu), le rapport O/M, la présence de défauts et la présence de domaine biphasique par microscopie Raman. Dans un premier temps, l'analyse d'un échantillon stœchiométrique en oxygène par microscopie Raman et microsonde électronique a permis de valider la méthodologie de cartographie. Ainsi, la teneur en Pu/(U+Pu) a pu être déterminée à l'échelle du micromètre et de manière plus précise que par microsonde électronique pour les amas de petite taille ( $\leq 4 \mu\text{m}^2$ ). Dans un deuxième temps, le couplage de la microsonde électronique avec la microscopie Raman pour l'analyse d'une même zone a permis d'obtenir le rapport O/M à l'échelle du micromètre. Il a été mis en évidence que la stœchiométrie en oxygène est dépendante de la teneur en Pu/(U+Pu) au sein même d'un échantillon et que la lacune de miscibilité peut ainsi apparaître dans certains amas plutonifères. De plus, lorsque le rapport O/M diminue fortement, l'accumulation de défauts, tels que les lacunes d'oxygène, brise la symétrie de translation amenant au confinement des photons et les modes acoustiques deviennent visibles sur les spectres. La microscopie Raman permet de mettre en évidence la présence des deux phases dans l'espace par plusieurs outils : les cartographies des caractéristiques spectrales ou la méthode classique des moindres carrés (CLS) à partir des deux spectres modèles de chaque phase. Ce dernier affinement permet en outre de quantifier la contribution de chacun des deux spectres modèles à chaque point de la cartographie.

Néanmoins, dans les mêmes conditions de teneurs en Pu/(U+Pu) et de rapport O/M réunies dans Ph29 irr, cette deuxième structure n'a pas été mise en évidence dans les mêmes proportions que pour Ph29 H<sub>2</sub>.

Enfin, les corrélations entre les cartographies Raman des différentes caractéristiques spectrales ont permis d'identifier les zones d'accumulation des défauts induits par l'auto-irradiation. Ainsi, l'hypothèse que les défauts s'accumulent plus dans les amas UO<sub>2</sub> que dans la matrice (U,Pu)O<sub>2-x</sub> a été émise, en se basant sur la présence du triplet de bandes de défauts uniquement dans des zones exemptes de Pu. Cependant, sans une étude plus approfondie sur les différences de résonance de ces bandes entre UO<sub>2</sub> et (U,Pu)O<sub>2</sub>, cette hypothèse ne peut être actuellement confirmée de manière plus robuste.



## Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le contexte du développement des combustibles d'oxydes mixtes  $(U,Pu)O_{2-x}$  pour les futurs réacteurs nucléaires à neutrons rapides. Leur teneur en  $Pu/(U+Pu)$  est prévue pour être supérieure à 20 mol.% et, de plus, ils doivent être sous-stœchiométriques en oxygène, avec un rapport O/M (où  $M = U+Pu$ ) compris entre 1,94 et 1,99. L'impact de ces nouvelles propriétés sur la microstructure du matériau doit être étudié, notamment pour des rapports O/M  $< 1,98$ , car dans ces conditions thermodynamiques (O/M  $< 1,98$  et  $Pu/(U+Pu) > 20$  mol.%), une lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire U-Pu-O existe jusqu'à 1073 K. Le matériau est alors composé de deux phases de même structure cristallographique  $Fm\bar{3}m$ , de teneurs en  $Pu/(U+Pu)$  identiques mais de stœchiométries en oxygène différentes. Cette démixtion peut induire une forte modification de la microstructure des combustibles ainsi que leurs propriétés thermophysiques.

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et structurales des pastilles. Mais aucune technique n'est actuellement optimisée pour caractériser le rapport O/M, la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  et les défauts induits à l'échelle de sa microstructure donc du micromètre.

L'objectif de la thèse était d'estimer les potentialités de la spectroscopie Raman qui pourrait être un outil prometteur afin d'étudier ces propriétés des combustibles  $(U,Pu)O_{2-x}$ . Couplée à un microscope optique, ces informations seraient de plus obtenues à l'échelle du micromètre et l'utilisation de cartographies permettrait d'imager des variations au sein d'un échantillon.

**Le développement de la microscopie Raman pour la caractérisation de la teneur en  $Pu/(U+Pu)$ , du rapport O/M et la détection de défauts structuraux de pastilles de  $(U,Pu)O_{2-x}$  était donc l'objet de ces travaux de thèse.**

Dans un premier temps, une étude à l'échelle macroscopique a été réalisée par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur des pastilles à différentes teneurs en  $Pu/(U+Pu)$ . Ces échantillons ont été divisés en deux lots. Une partie des fragments a été analysée brute après plusieurs années de stockage et donc d'auto-irradiation. La deuxième partie a été étudiée après un traitement thermique visant à éliminer les défauts induits par l'auto-irradiation et fixer le rapport O/M. Les effets sur les spectres Raman de l'auto-irradiation, de la teneur en  $Pu/M$  et de la sous-stœchiométrie en oxygène, facteurs impactant le paramètre de maille, ont ainsi pu être dissociés. L'étude s'est notamment focalisée sur le déplacement de la bande Raman principale des spectres correspondant à la symétrie  $Fm\bar{3}m$  de  $(U,Pu)O_2$ , la bande  $T_{2g}$ , en fonction des variations des propriétés citées. **Une première conclusion a été que l'autp-irradiation n'induit pas de déplacement de la bande  $T_{2g}$ .** Ce résultat inattendu, puisqu'en désaccord avec la littérature, a été expliqué par le fait que les défauts créés par la décroissance radioactive du plutonium impactaient plus le sous-réseau cationique qu'anionique. Par ailleurs, cette hypothèse se base également sur le fait que le sous-réseau anionique se restaure plus rapidement. Cette première observation a ainsi permis de déterminer une relation entre la position de la bande  $T_{2g}$  et la teneur en  $Pu/(U+Pu)$  pour des rapports O/M compris entre 1,99 et 2,00, que l'échantillon soit recuit ou brut. De plus, un déplacement de la bande  $T_{2g}$  vers les basses fréquences a été remarqué lorsque le rapport O/M diminuait. En associant les valeurs des positions aux paramètres

de maille, une deuxième relation a ainsi été déterminée. En connaissant la teneur en Pu/(U+Pu), le rapport O/M peut être obtenu de cette deuxième équation.

Dans un second temps, l'étude de l'impact des défauts et de la sous-stœchiométrie en oxygène a été étendue à l'ensemble des spectres Raman. La caractérisation des pastilles a été réalisée également par diffraction des rayons X, microsonde électronique et spectroscopie d'absorption X. Les échantillons se composaient d'un lot de pastilles de (U,Pu)O<sub>2</sub> accumulant les défauts créés par l'auto-irradiation pendant 20 ans, d'un lot de pastilles recuites à O/M = 2,00 et d'un troisième lot de pastilles recuites à O/M < 2,00.

**La combinaison de l'ensemble des résultats a permis d'associer les variations spectrales aux défauts présents dans la maille et aux changements de stœchiométrie.** Ainsi, la bande de défauts T<sub>1u</sub>LO est activée par les distorsions de la maille dues aux différences des distances U-O et Pu-O. La bande U3 n'est présente que sur les spectres des échantillons bruts confirmant son attribution à la présence de cuboactèdres d'oxygène formés par l'auto-irradiation. L'association de la bande U1 à la présence de lacunes d'oxygène est confortée par nos résultats puisque cette bande est présente sur les spectres des échantillons sous-stœchiométriques et/ou bruts.

Par ailleurs, sur un des échantillons, deux phases ont été détectées par spectroscopie Raman avec la présence de deux spectres très différents. Une des deux phases correspond à (U,Pu)O<sub>2</sub> proche de la stœchiométrie. Le spectre de la deuxième phase présente quatre nouvelles bandes à des nombres d'onde inférieurs à 400 cm<sup>-1</sup>, jamais référencées dans la littérature. En parallèle, la bande U1 est très intense alors que l'intensité de la bande T<sub>2g</sub> a fortement diminué. La position de cette dernière indique un rapport O/M de 1,980. Comme les spectres des autres échantillons aux mêmes rapports O/M ne présentent pas ces particularités, il est supposé que la sous-stœchiométrie est sous-estimée et que la position de la bande T<sub>2g</sub> atteint un minimum ne permettant pas de quantifier des rapports O/M inférieurs à 1,98.

En combinant les résultats de deux campagnes expérimentales à l'échelle macroscopique, les variations de la teneur en Pu/(U+Pu), du rapport O/M, et la présence de défauts cuboactédriques d'oxygène ont été associées aux variations spectrales. La dernière partie a donc consisté à développer la méthodologie d'imagerie Raman pour observer ces changements de propriétés au sein d'un échantillon et à l'échelle du micromètre. Pour optimiser cette caractérisation, une étude conjointe par microsonde électronique a été réalisée sur les mêmes zones. **Cela a permis de mettre en évidence que la teneur en Pu/(U+Pu) peut désormais être déterminée par microscopie Raman avec la même précision que la microsonde électronique, voire supérieure pour les amas de petite taille (< 4 μm<sup>2</sup>).** De plus, le couplage des données microsonde et Raman a permis de réaliser les premières cartographies du rapport O/M. Ainsi, il a été démontré, que même dans un échantillon où le rapport O/M global est supérieur à 1,98, les conditions d'apparition de la lacune de miscibilité (O/M < 1,98 et %Pu > 20 mol%) peuvent être réunies du fait de l'hétérogénéité de la répartition cationique.

Le domaine biphasique, dont la présence avait été détectée dans l'étude à l'échelle macroscopique, a été mis en évidence spatialement grâce à différents outils d'analyse. L'hypothèse que la seconde phase correspondait à un matériau (U,Pu)O<sub>2-x</sub> avec un rapport O/M inférieur à 1,98 a été réitérée. Au vu des corrélations entre les bandes et la position des nouvelles bandes situées en dessous de 400 cm<sup>-1</sup>, il a été supposé que l'accumulation de défauts induits par une sous-stœchiométrie très importante modifiait fortement la symétrie locale et réduisait l'ordre grande distance. La localisation des vibrations rendrait ainsi visibles en Raman les modes acoustiques et le mode T<sub>1u</sub>TO.

Enfin, l'étude d'un échantillon brut a permis d'identifier les zones d'accumulation des défauts induits par l'auto-irradiation. La présence des bandes de défauts U1, T<sub>1u</sub>LO et U3 a été observé uniquement dans les amas UO<sub>2</sub>, associée à un déplacement jusqu'à -3 cm<sup>-1</sup> de la bande T<sub>2g</sub>. L'hypothèse émise est que les particules alpha produites par la décroissance du Pu s'accumulent dans ces zones sans

possibilité de restauration des défauts. Les micro-contraintes créées par les atomes d'hélium seraient à l'origine du déplacement de la bande  $T_{2g}$ . A l'inverse, dans la matrice contenant du Pu, les noyaux de reculs provoquent des cascades de déplacements d'atomes induisant une reconstruction partielle des défauts.

A la lumière de l'ensemble de ces travaux, le désaccord annoncé entre notre étude et les résultats de la littérature peut être nuancé. Pour rappel, E. De Bona [72] avait observé un déplacement de la bande  $T_{2g}$  dans des échantillons d' $UO_2$  dopés avec 2,5 et 10% de  $^{238}Pu$  amenant à un taux de dommage alpha  $\lambda't$  de  $1,7 \times 10^{-4}$  et  $6,8 \times 10^{-4}$  respectivement au bout de 1,5 ans. La saturation du gonflement de la maille était atteinte pour les deux échantillons. Lors de l'analyse de nos échantillons de  $(U,Pu)O_2$ , auto-irradiés depuis au minimum 2,8 ans et ayant accumulé au maximum un taux de dommage alpha de  $\lambda't = 1,07 \times 10^{-4}$ , aucun déplacement de la bande  $T_{2g}$  n'avait été observé. Ce désaccord pouvait provenir soit de la différence du taux de dommages alpha soit de la différence de longueur d'onde utilisée (647 nm par E. De Bona et 532 nm dans notre cas). Un effet de résonance avec le laser à 647 nm d'une bande située aux bas nombres d'onde de la bande  $T_{2g}$  pourrait alors induire une dissymétrie de cette dernière et entraîner ainsi son déplacement vers les basses fréquences.

Dans notre deuxième étude à l'échelle macroscopique, le taux des dommages alpha  $\lambda't$  des échantillons  $(U,Pu)O_{2-x}$  considérés était cette fois-ci au maximum de  $4,2 \times 10^{-4}$ , soit compris entre les deux valeurs de E. De Bona. Le gonflement de la maille avait par ailleurs atteint la saturation. Cependant, aucun déplacement de la bande  $T_{2g}$  n'avait été observé.

Dans la dernière étude à l'échelle locale, sur le même échantillon ayant un taux de dommage alpha de  $4,2 \times 10^{-4}$ , un déplacement de la bande  $T_{2g}$  de  $-3\text{cm}^{-1}$  est observé dans les amas  $UO_2$  mais est toujours inexistant dans la matrice  $(U,Pu)O_2$ . Par ailleurs, les bandes attribuées aux défauts induits par l'auto-irradiation, U1 et U3, ne sont présentes que dans les amas  $UO_2$ .

Il a ainsi été supposé que les particules alpha s'accumulent dans ces zones sans possibilité de reconstruction de la maille, même partiellement, comme c'est le cas dans la phase matricielle par les déplacements d'atomes engendrés par les noyaux de recul.

Que ce soit dans les résultats de la littérature ou ceux que nous avons obtenus, le déplacement observé de la bande  $T_{2g}$  ne correspond pas à une augmentation de 0,3% du paramètre de maille, valeur du gonflement à saturation. Dans le cas de E. De Bona, un déplacement de  $-4\text{cm}^{-1}$  conduit, d'après notre équation reliant la position de la bande  $T_{2g}$  au paramètre de maille, à une variation de  $5,470\text{Å}$  à  $5,476\text{Å}$  soit 0,12% d'augmentation. Cela semble confirmer que ce n'est pas le gonflement de la maille induit par l'auto-irradiation qui entraîne le déplacement de la bande  $T_{2g}$  mais plutôt des contraintes dues à l'accumulation de défauts et des atomes d'hélium. Des études supplémentaires doivent être menées pour vérifier cette hypothèse.

Ces travaux de thèse ont ainsi démontré l'intérêt de la microscopie Raman pour la caractérisation des combustibles  $(U,Pu)O_2$  à l'échelle du micromètre et donc de sa microstructure. Ceci ouvre la voie à de nombreuses études complémentaires. Ainsi, une étude des effets de résonance des bandes pourrait permettre d'identifier plus facilement les défauts présents, si les bandes associées se révèlent plus intenses à d'autres longueurs d'onde.

La considération de la bande  $2T_{1u}LO$  et des bandes électroniques serait une possibilité pour quantifier la teneur en Pu/(U+Pu) et ainsi utiliser la position de la bande  $T_{2g}$  pour déterminer le rapport O/M. La microscopie Raman pourrait alors s'utiliser sans l'association à d'autres méthodes pour cartographier la stœchiométrie en oxygène et ainsi pourrait être implémentée comme outil de contrôle dans une chaîne de production à l'échelle industrielle.

Des études plus poussées sur l'impact des défauts induits par l'auto-irradiation permettraient de vérifier l'hypothèse émise quant au déplacement de la bande  $T_{2g}$  observé uniquement dans les amas

UO<sub>2</sub>. Pour cela, une irradiation externe permettrait de s'affranchir des déplacements d'atomes provoqués par les noyaux de recul. Ces travaux sont planifiés dans le cadre de la thèse de O. Kahraman qui a débuté en octobre 2020 au DMRC/SASP/LMAT du CEA Marcoule.

Enfin, suite à la qualification de la cellule chauffante dédiée aux mesures Raman *in situ*, de nombreuses applications peuvent être envisagées. En contrôlant la pression partielle d'oxygène, des transitions de phase du système U-Pu-O pourront être observées étendant ainsi la connaissance du diagramme des phases du point de vue du réseau anionique. En chauffant à haute température, le recuit des défauts peut être étudié et permettrait de valider l'attribution des bandes à ces derniers. Enfin, dans ces deux applications, des études cinétiques, encore rares à ce jour sur ce type de matériaux, peuvent être également menées.



# Annexes

Annexe 1 – Chapitre 4 p 126 – Analyse par microsonde électronique

Ph24 irr - 1024x1024  $\mu\text{m}^2$

Ph24 Ar - 1024x1024  $\mu\text{m}^2$

Ph24 H<sub>2</sub> - 572x572  $\mu\text{m}^2$

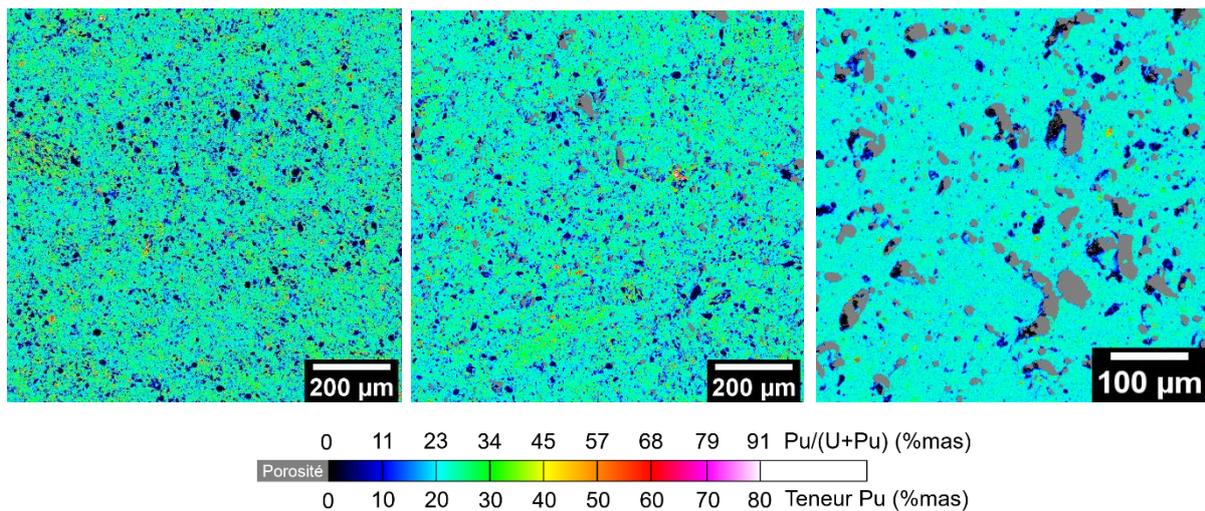
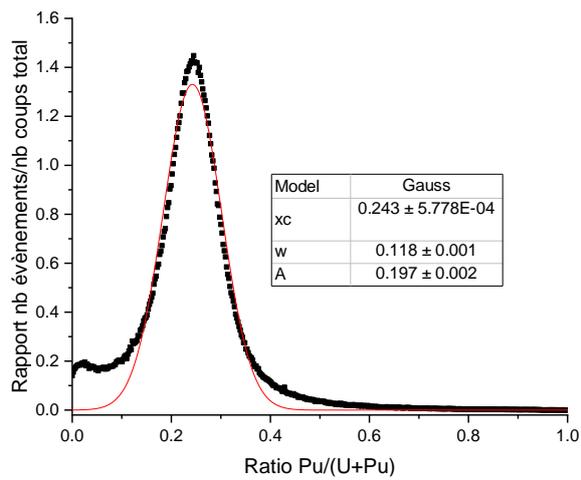


Figure 146 : cartographies des teneurs en Pu/(U+Pu) des pastilles Ph24 selon l'échelle de couleur indiquée en dessous des figures. Les zones grises correspondent aux porosités.

Ph24 irr



Ph24 Ar

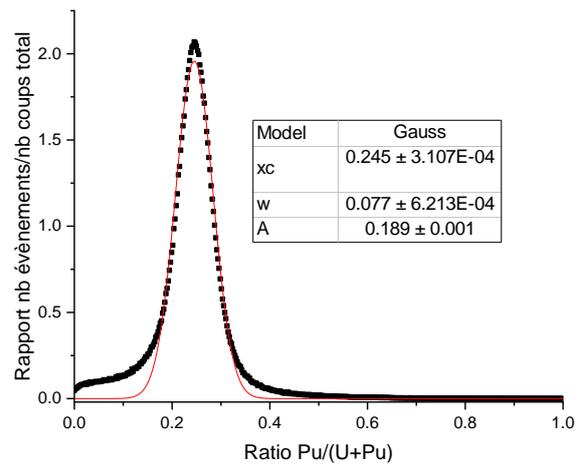
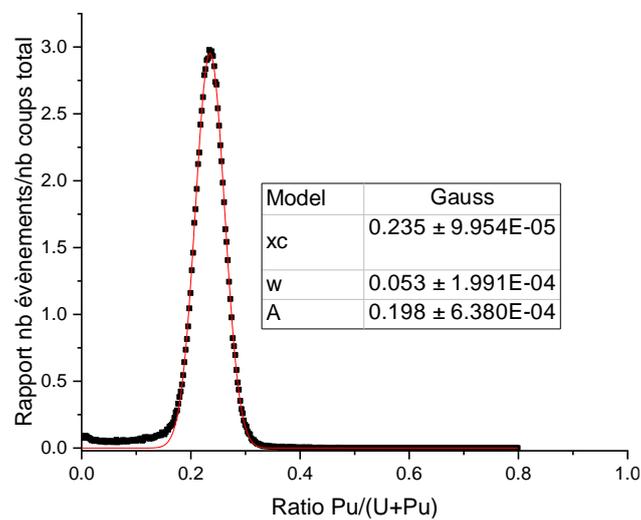
Ph24 H<sub>2</sub>

Figure 147 : distributions de la fraction molaire de Pu, y, de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H<sub>2</sub>. Les zones de porosités où y=0 ne sont pas prises en compte dans la représentation.

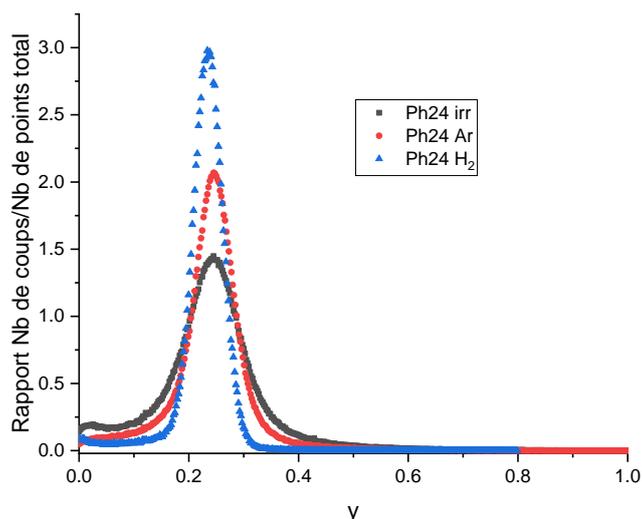
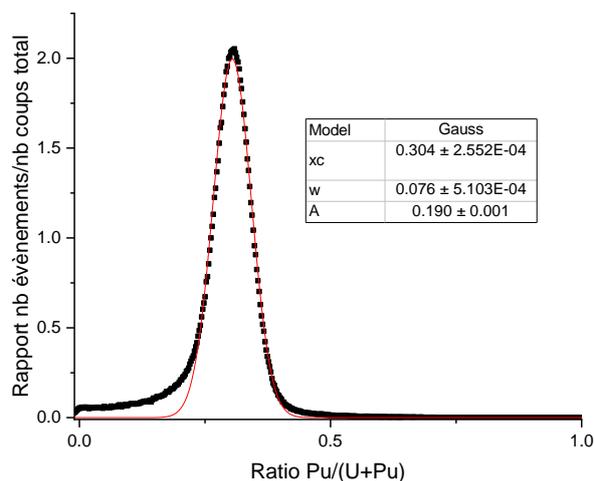


Figure 148 : variation de la distribution de y en fonction des traitements thermiques appliqués à Ph24. Les zones de porosités où  $y=0$  ne sont pas prises en compte dans la représentation.

Ph29 Ar



Ph29 H<sub>2</sub>

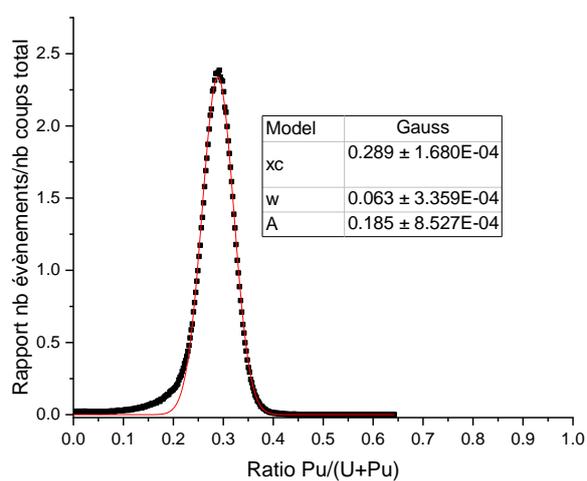


Figure 149 : distributions de la fraction molaire de Pu, y, de Ph29 Ar et Ph29 H<sub>2</sub>. Les zones de porosités où  $y=0$  ne sont pas prises en compte dans la représentation.

## Annexe 2 – Chapitre 4 p 130 – Analyse par spectroscopie d'absorption X

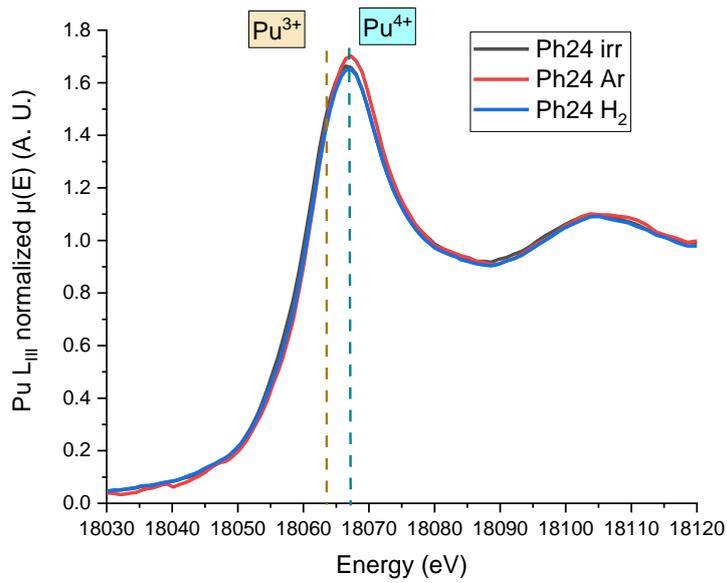


Figure 150 : spectres Pu L<sub>3</sub> XANES de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H<sub>2</sub>.

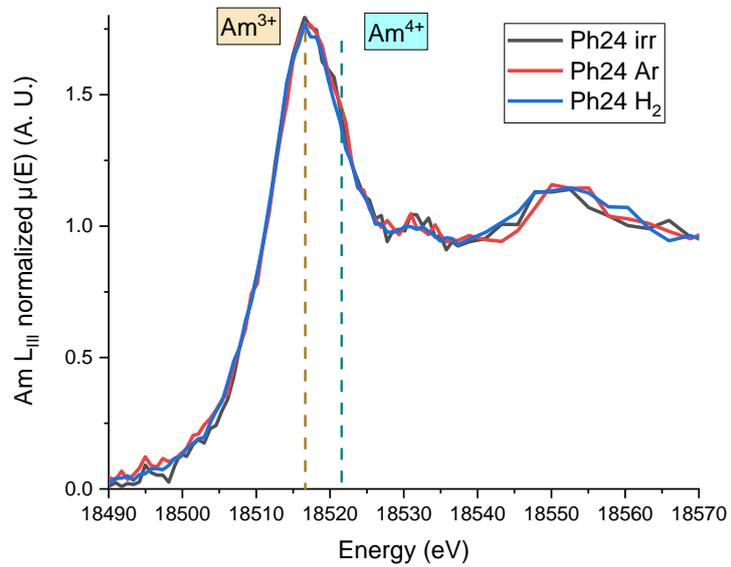


Figure 151 : spectres Am- L<sub>3</sub> XANES de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H<sub>2</sub>.



## Références

- [1] site CEA, Les réacteurs nucléaires à caloporteur sodium, (2014). <http://www.cea.fr/Pages/domaines-recherche/energies/energie-nucleaire/reacteurs-nucleaires-caloporteur-sodium.aspx>.
- [2] T.L. Markin, R.S. Street, The Uranium-Plutonium-Oxygen ternary phase diagram, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 29 (1967) 2265–2280.
- [3] P. Buisson, Role de la distribution des compositions cationiques sur l’aptitude a la dissolution des combustibles mox caracterisation de la distribution par diffraction des rayons x sur poudre, Grenoble 1, 1999. <http://www.theses.fr/1999GRE10159>.
- [4] C. Sari, U. Benedict, H. Blank, A study of the ternary system UO–PuO–Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Nuclear Materials*. 35 (1970) 267–77.
- [5] T. Truphémus, R.C. Belin, J.-C. Richaud, M. Reynaud, M.-A. Martinez, I. Félines, A. Arredondo, A. Miard, T. Dubois, F. Adenot, J. Rogez, Structural studies of the phase separation in the UO<sub>2</sub>–PuO<sub>2</sub>–Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system, *Journal of Nuclear Materials*. 432 (2013) 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.034>.
- [6] M. Strach, In Situ Studies of Uranium-Plutonium Mixed Oxides. Influence of Composition on Phase Equilibria and Thermodynamic Properties, 2015. <http://www.theses.fr/s137796> (accessed March 22, 2016).
- [7] J.M. Elorrieta, D. Manara, L.J. Bonales, J.F. Vigier, O. Dieste, M. Naji, R.C. Belin, V.G. Baonza, R.J.M. Konings, J. Cobos, Raman study of the oxidation in (U, Pu)O<sub>2</sub> as a function of Pu content, *Journal of Nuclear Materials*. 495 (2017) 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.043>.
- [8] R. Böhler, M.J. Welland, D. Prieur, P. Cakir, T. Vitova, T. Pruessmann, I. Pidchenko, C. Hennig, C. Guéneau, R.J.M. Konings, D. Manara, Recent advances in the study of the UO<sub>2</sub>–PuO<sub>2</sub> phase diagram at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*. 448 (2014) 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.02.029>.
- [9] Z. Talip, S. Peugeot, M. Magnin, M. Tribet, C. Valot, R. Vauchy, C. Jégou, Characterization of un-irradiated MIMAS MOX fuel by Raman spectroscopy and EPMA, *Journal of Nuclear Materials*. 499 (2018) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.014>.
- [10] Z. Talip, S. Peugeot, M. Magnin, L. Berardo, C. Valot, R. Vauchy, C. Jégou, Raman microspectroscopic studies of unirradiated homogeneous (U<sub>0.76</sub>Pu<sub>0.24</sub>)O<sub>2+x</sub>: the effects of Pu content, non-stoichiometry, self-radiation damage and secondary phases, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 765–772. <https://doi.org/10.1002/jrs.5092>.
- [11] J.M. Elorrieta, L.J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, V.G. Baonza, J. Cobos, A detailed Raman and X-ray study of UO<sub>2+x</sub> oxides and related structure transitions, *Phys. Chem.* 18 (2016) 28209–28216. <https://doi.org/10.1039/C6CP03800J>.
- [12] L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Simon, G. Guimbretière, A. Canizares, Raman spectrum of U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: a new interpretation of damage lines in UO<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 455–458. <https://doi.org/10.1002/jrs.3054>.
- [13] R. Vauchy, A.-C. Robisson, R.C. Belin, P.M. Martin, A.C. Scheinost, F. Hodaj, Room-temperature oxidation of hypostoichiometric uranium–plutonium mixed oxides U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub> – A depth-selective approach, *Journal of Nuclear Materials*. 465 (2015) 349–357. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.05.033>.
- [14] C. Guéneau, M. Baichi, D. Labroche, C. Chatillon, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the uranium–oxygen system, *Journal of Nuclear Materials*. 304 (2002) 161–175. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)00878-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00878-4).

- [15] C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J.-C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F.D. Bruycker, D. Manara, R.J.M. Konings, Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems, *Journal of Nuclear Materials*. 419 (2011) 145–167. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.07.033>.
- [16] H. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics The Calphad Method*, Cambridge University Press, 2007.
- [17] R.J. McEachern, P. Taylor, A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C, *J. Nucl. Mater.* 254 (1998) 87–121. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00343-7).
- [18] R.J. McEachern, A review of kinetic data on the rate of U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> formation on UO<sub>2</sub>, (1997) 238–247.
- [19] L. Desgranges, G. Baldinozzi, G. Rousseau, J.-C. Nièpce, G. Calvarin, Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 7585–7592. <https://doi.org/10.1021/ic9000889>.
- [20] R.E. Rundle, N.C. Baenziger, A.S. Wilson, R.A. McDonald, The Structures of the Carbides, Nitrides and Oxides of Uranium1, 70 (1948) 99–105. <https://doi.org/10.1021/ja01181a029>.
- [21] T. Ohmichi, S. Fukushima, D. Mae, A. Maeda, H. Watanabe, On the relation between lattice-parameter and o/m ratio for uranium-dioxide trivalent rare-earth-oxide solid-solution, 102 (1981) 40–46.
- [22] B.T.M. Willis, Positions of the Oxygen Atoms in UO<sub>2.13</sub>, *Nature*. 197 (1963) 755. <https://doi.org/10.1038/197755a0>.
- [23] D.J.M. Bevan, I.E. Grey, B.T.M. Willis, The crystal structure of β-U<sub>4</sub>O<sub>9-y</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*. 61 (1986) 1–7. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90002-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90002-2).
- [24] R.I. Cooper, B.T.M. Willis, Refinement of the structure of β-U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *Acta Cryst A*. 60 (2004) 322–325. <https://doi.org/10.1107/S010876730401219X>.
- [25] D. Schwarzenbach, G. Chapuis, *Cristallographie, Presses polytechniques et universitaires romandes*, 2006.
- [26] L. Lynds, W.A. Young, J.S. Mohl, G.G. Libowitz, X-Ray and Density Study of Nonstoichiometry in Uranium Oxides - *Advances in Chemistry (ACS Publications)*, in: *Advances in Chemistry*, 1963: pp. 58–65. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1964-0039.ch005>.
- [27] G. Leinders, R. Delville, J. Pakarinen, T. Cardinaels, K. Binnemans, M. Verwerft, Assessment of the U<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Crystal Structure by X-ray and Electron Diffraction, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 9923–9936. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01941>.
- [28] G. Leinder, R. Bes, J. Pakarinen, K.O. Kvashnina, M. Verwerft, Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides - *Inorganic Chemistry (ACS Publications)*, (2017) 6784–6787.
- [29] B. Loopstra, Structure of Beta-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. B 26 (1970) 656–&. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002935>.
- [30] B. Belbeoch, C. Piekarski, P. Perio, Structure De U<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *Acta Crystallographica*. 14 (1961) 837–&. <https://doi.org/10.1107/S0365110X61002448>.
- [31] J.M. Cleveland, *The chemistry of plutonium*, American Nuclear Society, 1979.
- [32] J.T. Waber, *Plutonium Handbook*, American Nuclear Society, Wick O. J., 1980.
- [33] C. Guéneau, C. Chatillon, B. Sundman, Thermodynamic modelling of the plutonium-oxygen system, *Journal of Nuclear Materials*. 378 (2008) 257–272. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.013>.
- [34] J. Drummond, G. Welch, The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds .6. Plutonium Dioxide, *Journal of the Chemical Society*. (1957) 4781–4785. <https://doi.org/10.1039/jr9570004781>.

- [35] J.M. Haschke, T.H. Allen, L.A. Morales, Reaction of plutonium dioxide with water: Formation and properties of  $\text{PuO}_{2+x}$ , *Science*. 287 (2000) 285–287. <https://doi.org/10.1126/science.287.5451.285>.
- [36] D.L. Clark, S.S. Hecker, G.D. Jarvinen, M.P. Neu, Chapter 07 - Plutonium, in: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer Netherlands, 2006: pp. 813–1264. [http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3598-5\\_7](http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-3598-5_7).
- [37] E.R. Gardner, T.L. Markin, R.S. Street, The plutonium-oxygen phase diagram, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 27 (1965) 541–551. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80259-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80259-7).
- [38] A. Nakamura, A defect-thermodynamic approach to  $\text{PuO}_{2-x}$  and  $\text{CeO}_{2-x}$ , *Journal of Nuclear Materials*. 201 (1993) 17–26. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90155-R](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90155-R).
- [39] *The Plutonium-Oxygen and Uranium-Plutonium-Oxygen Systems: A Thermochemical Assessment*, IAEA, Vienna, 1966.
- [40] T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, R.E. Skavdahl, The Plutonium-Oxygen system, *Journal of Nuclear Materials*. 12 (1964) 131–41.
- [41] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique des solides*, EDP sciences, 2002.
- [42] M. Noe, J. Fuger, Self-radiation effects on the lattice parameter of  $^{238}\text{PuO}_2$ , *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 10 (1974) 7–19. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(74\)80211-4](https://doi.org/10.1016/0020-1650(74)80211-4).
- [43] M. Kato, A. Komeno, H. Uno, H. Sugata, N. Nakae, K. Konashi, M. Kashimura, Self-radiation damage in plutonium and uranium mixed dioxide, *Journal of Nuclear Materials*. 393 (2009) 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.020>.
- [44] W.J. Weber, Alpha-irradiation damage in  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ , *Radiation Effects*. 83 (1984) 145–156. <https://doi.org/10.1080/00337578408215798>.
- [45] N.P. Turcott, T.D. Chikalla, Annealing of self-radiation damage in  $^{238}\text{PuO}_2$ , *Radiation Effects*. 19 (1973) 99–108. <https://doi.org/10.1080/00337577308232226>.
- [46] C. Guéneau, A. Chartier, L. Van Brutzel, 2.02 - Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides, in: R.J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 21–59. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080560335000094> (accessed July 4, 2013).
- [47] T. Truphemus, Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$  pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium, Aix-Marseille, 2013. <http://www.theses.fr/2013AIXM4303> (accessed March 6, 2018).
- [48] C. Duriez, J.-P. Alessandri, T. Gervais, Y. Philipponneau, Thermal conductivity of hypostoichiometric low Pu content  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  mixed oxide, *Journal of Nuclear Materials*. 277 (2000) 143–158. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00205-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00205-6).
- [49] S. Grandjean, B. Arab-Chapelet, A.C. Robisson, F. Abraham, Ph. Martin, J.-Ph. Dancausse, N. Herlet, C. Léorier, Structure of mixed U(IV)–An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An=Pu, Am or Cm), *Journal of Nuclear Materials*. 385 (2009) 204–207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.10.039>.
- [50] D.G. Martin, The thermal expansion of solid  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U, Pu})$  mixed oxides — a review and recommendations, *Journal of Nuclear Materials*. 152 (1988) 94–101. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90315-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90315-7).
- [51] J.K. Fink, Thermophysical properties of uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials*. 279 (2000) 1–18. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00273-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00273-1).
- [52] M. Kato, Y. Ikusawa, T. Sunaoshi, A.T. Nelson, K.J. McClellan, Thermal expansion measurement of  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  in oxygen partial pressure-controlled atmosphere, *Journal of Nuclear Materials*. 469 (2016) 223–227. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.048>.
- [53] M. Kato, K. Konashi, Lattice parameters of  $(\text{U, Pu, Am, Np})\text{O}_{2-x}$ , *Journal of Nuclear Materials*. 385 (2009) 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.037>.

- [54] S. Noyau, F. Audubert, P.M. Martin, A. Maitre, Influence of the oxygen potential on the sintering of  $\text{UO}_2$ -45%  $\text{PuO}_2$ , *Journal of the European Ceramic Society*. 35 (2015) 3651–3663. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.006>.
- [55] R. Vauchy, R.C. Belin, A.-C. Robisson, F. Lebreton, L. Aufore, A.C. Scheinost, P.M. Martin, Actinide Oxidation State and O/M Ratio in Hypostoichiometric Uranium–Plutonium–Americium  $\text{U}_{0.750}\text{Pu}_{0.246}\text{Am}_{0.004}\text{O}_{2-x}$  Mixed Oxides, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 2123–2132. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02533>.
- [56] R. Vauchy, A.-C. Robisson, P.M. Martin, R.C. Belin, L. Aufore, A.C. Scheinost, F. Hodaj, Impact of the cation distribution homogeneity on the americium oxidation state in the  $\text{U}_{0.54}\text{Pu}_{0.45}\text{Am}_{0.01}\text{O}_{2-x}$  mixed oxide, *Journal of Nuclear Materials*. 456 (2015) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.09.014>.
- [57] M. Osaka, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Oxygen potential of  $(\text{Pu}_{0.91}\text{Am}_{0.09})\text{O}_{2-x}$ , *Journal of Nuclear Materials*. 357 (2006) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.044>.
- [58] D. Staicu, T. Wiss, V.V. Rondinella, J.P. Hiernaut, R.J.M. Konings, C. Ronchi, Impact of auto-irradiation on the thermophysical properties of oxide nuclear reactor fuels, *Journal of Nuclear Materials*. 397 (2010) 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.11.024>.
- [59] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, *Nature*. 121 (1928) 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [60] G. Turrell, 01 - The Raman Effect, in: *Raman Microscopy*, Academic Press, London, 1996: pp. 1–25. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121896904500211>.
- [61] O.A. Maslova, Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes, phdthesis, Université d'Orléans, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01128067/document>.
- [62] Y. Yun, D. Legut, P.M. Oppeneer, Phonon spectrum, thermal expansion and heat capacity of  $\text{UO}_2$  from first-principles, *Journal of Nuclear Materials*. 426 (2012) 109–114. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.03.017>.
- [63] R. Hooke, *Lectures de Potentia Restitutiva, Or of Spring Explaining the Power of Springing Bodies*, John Martyn, 1678.
- [64] T. Livneh, E. Sterer, Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in  $\text{UO}_2$ , *Phys. Rev. B*. 73 (2006) 085118. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085118>.
- [65] J. Barbillat, D. Bougeard, M. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, F. fillaux, Spectrométrie Raman, *Techniques de L'ingénieur*. (1999) P2865 V2.
- [66] M. Naji, N. Magnani, L.J. Bonales, S. Mastromarino, J.-Y. Colle, J. Cobos, D. Manara, Raman spectrum of plutonium dioxide: Vibrational and crystal field modes, *Phys. Rev. B*. 95 (2017) 104307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104307>.
- [67] G.M. Begun, R.G. Haire, W.R. Wilmarth, J.R. Peterson, Raman spectra of some actinide dioxides and of  $\text{EuF}_2$ , *J. Common Met.* 162 (1990) 129–133. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90465-V](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90465-V).
- [68] M.J. Sarsfield, R.J. Taylor, C. Puxley, H.M. Steele, Raman spectroscopy of plutonium dioxide and related materials, *Journal of Nuclear Materials*. 427 (2012) 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.034>.
- [69] Z. Talip, T. Wiss, P.E. Raison, J. Paillier, D. Manara, J. Somers, R.J.M. Konings, Raman and X-ray Studies of Uranium–Lanthanum-Mixed Oxides Before and After Air Oxidation, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2278–2285. <https://doi.org/10.1111/jace.13559>.
- [70] P. Marlow, J. Russell, J. Hardy, Raman Scattering in Uranium Dioxide, *Philosophical Magazine*. 14 (1966) 409. <https://doi.org/10.1080/14786436608219022>.
- [71] Villa-Aleman, N.J. Bridges, T.C. Shehee, A.L. Houk, Raman microspectroscopy of  $\text{PuO}_2$  particulate aggregates, *Journal of Nuclear Materials*. 515 (2019) 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.12.022>.
- [72] E. de De Bona, Grain size effects on radiogenic Helium gas in the nuclear fuel  $\text{UO}_2$ , phdthesis, Université Paris-Saclay, 2019. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02640436>.

- [73] D. Manara, B. Renker, Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials*. 321 (2003) 233–237. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00248-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00248-4).
- [74] A. Miskowicz, J.L. Niedziela, T.L. Spano, M.W. Ambrogio, S. Finkeldei, R. Hunt, A.E. Shields, Additional complexity in the Raman spectra of  $U_3O_8$ , *Journal of Nuclear Materials*. 527 (2019) 151790. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151790>.
- [75] I. Butler, G. Allen, N. Tuan, Micro-Raman Spectrum of Triuranium Octoxide,  $U_3O_8$ , *Appl. Spectrosc.* 42 (1988) 901–902. <https://doi.org/10.1366/0003702884428888>.
- [76] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>.
- [77] H. Li, P. Zhang, G. Li, J. Lu, Q. Wu, Y. Gu, Stress measurement for nonstoichiometric ceria films based on Raman spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*. 682 (2016) 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.272>.
- [78] Y. Lee, G. He, A.J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I.P. Herman, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle  $CeO_{2-\delta}$  and  $Au-CeO_{2-\delta}$  during CO Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12952–12955. <https://doi.org/10.1021/ja204479j>.
- [79] J.M. Elorrieta, L.J. Bonales, S. Fernández, N. Rodríguez-Villagra, L. Gutiérrez-Nebot, V.G. Baonza, J. Cobos, Pre- and post-oxidation Raman analysis of (U, Ce) $O_2$  oxides, *Journal of Nuclear Materials*. 508 (2018) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.042>.
- [80] J.R. McBride, K.C. Hass, B.D. Poindexter, W.H. Weber, Raman and x-ray studies of  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-y}$ , where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb, *Journal of Applied Physics*. 76 (1994) 2435–2441. <https://doi.org/10.1063/1.357593>.
- [81] L. Desgranges, Y. Pontillon, P. Matheron, M. Marcet, P. Simon, G. Guimbretière, F. Porcher, Miscibility Gap in the U–Nd–O Phase Diagram: a New Approach of Nuclear Oxides in the Environment?, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9147–9149. <https://doi.org/10.1021/ic301100c>.
- [82] G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizarès, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M.R. Ammar, P. Simon, Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut  $He^{2+}$  irradiated  $UO_2$ , *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 251914. <https://doi.org/10.1063/1.4729588>.
- [83] E. Epifano, M. Naji, D. Manara, A.C. Scheinost, C. Hennig, J. Lechelle, R.J.M. Konings, C. Guéneau, D. Prieur, T. Vitova, K. Dardenne, J. Rothe, P.M. Martin, Extreme multi-valence states in mixed actinide oxides, *Communications Chemistry*. 2 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0161-0>.
- [84] R. Mohun, L. Desgranges, J. Léchelle, P. Simon, G. Guimbretière, A. Canizarès, F. Duval, C. Jégou, M. Magnin, N. Clavier, N. Dacheux, C. Valot, R. Vauchy, Charged defects during alpha-irradiation of actinide oxides as revealed by Raman and luminescence spectroscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 374 (2016) 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.003>.
- [85] G. Guimbretière, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, P. Simon, R. Caraballo, N. Raimboux, M.-F. Barthe, M.-R. Ammar, O.A. Maslova, F. Duval, R. Omnée, Characterization of Nuclear Materials in Extreme Conditions: Raman Spectroscopy Approach, *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 61 (2014) 2045–2051. <https://doi.org/10.1109/TNS.2014.2311166>.
- [86] E. Villa-Aleman, A.L. Houk, N.J. Bridges, T.C. Shehee, Raman spectroscopy: A tool to investigate alpha decay damage in a  $PuO_2$  crystal lattice and determining sample age since calcination, *Journal of Raman Spectroscopy*. 50 (2019) 899–901. <https://doi.org/10.1002/jrs.5591>.
- [87] Desgranges, Lionel, Simon, Patrick, Document technique DEN, (n.d.).
- [88] personnel communication, internal CEA report.
- [89] L. Aufore, Martinez, M.-A., J.-J. Margueron, B. D’Hers, E. Belval-Haltier, I. Felines, J.-M. Untrau, Y. Marc, J.-C. Richaud, M. Reynaud, R. Belin, A.-C. Robisson, F. Houette, P.M.

- Martin, N. Chauvin, Ph. Raison, D. Bouexière, O. Dieste Blanco, B. Cremer, T. Wiss, E. Dahms, D. Staicu, Characterisations of MOX-Fresh1 Fuel, European commission, 2017.
- [90] T. Truphémus, R.C. Belin, J.-C. Richaud, M. Reynaud, M.-A. Martinez, I. Félines, A. Arredondo, A. Miard, T. Dubois, F. Adenot, J. Rogez, Structural studies of the phase separation in the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$  ternary system, *Journal of Nuclear Materials*. 432 (2013) 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.07.034>.
- [91] M. Strach, D. Manara, R.C. Belin, J. Rogez, Melting behavior of mixed U–Pu oxides under oxidizing conditions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 374 (2016) 125–128. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.01.032>.
- [92] J. Somers, J.-P. Glatz, D. Haas, D.H. Wegen, S. Fourcaudot, S. Fuchs, A. Stalios, D. Plancq, G. Mühlhng, Status of the TRABANT Irradiation Experiments, in: *Global 1999 - International Conference on Future Nuclear Systems*, Jackson, Wyoming, 1999.
- [93] M. Naji, J.-Y. Colle, O. Beneš, M. Sierig, J. Rautio, P. Lajarge, D. Manara, An original approach for Raman spectroscopy analysis of radioactive materials and its application to americium-containing samples, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 750–756. <https://doi.org/10.1002/jrs.4716>.
- [94] J.-Y. Colle, M. Naji, M. Sierig, D. Manara, A Novel Technique for Raman Analysis of Highly Radioactive Samples Using Any Standard Micro-Raman Spectrometer, *J. Vis. Exp.* (2017) e54889. <https://doi.org/10.3791/54889>.
- [95] Site web de la société Optique Peter, <http://optiquepeter.fr/>.
- [96] Site web du logiciel OriginLab, <https://www.originlab.com/>.
- [97] R. Delorme, Comportement du combustible (U,Gd) $\text{O}_2$  en irradiation : effet du gadolinium sur l'évolution microstructurale et sur le comportement des gaz de fission, Caen, 2013. <http://www.theses.fr/2013CAEN2091>
- [98] T. Livneh, Coupling of multi-LO phonons to crystal-field excitations in  $\text{UO}_2$  studied by Raman spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter*. 20 (2008) 085202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/8/085202>.
- [99] G.M. Montagnac, Spectroscopie Raman résonnante UV in situ à haute température ou à haute pression, Theses, Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2012. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00790770> (accessed November 20, 2015).
- [100] G. Montagnac, R. Caracas, E. Bobocioiu, F. Vittoz, B. Reynard, Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700 K, *Carbon*. 54 (2013) 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.004>.
- [101] Site web de la société Setnag, <https://www.setnag.com/fr/>.
- [102] R. Krishnan V, V.K. Mittal, R. Babu, A. Senapati, S. Bera, K. Nagarajan, Heat capacity measurements and XPS studies on uranium–lanthanum mixed oxides, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 3229–3237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.090>.
- [103] G. Guimbretière, A. Canizarès, N. Raimboux, J. Joseph, P. Desgardin, L. Desgranges, C. Jegou, P. Simon, High temperature Raman study of  $\text{UO}_2$ : A possible tool for in situ estimation of irradiation-induced heating, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 418–420. <https://doi.org/10.1002/jrs.4661>.
- [104] C. Guéneau, N. Dupin, L. Kjellqvist, E. Geiger, M. Kurata, S. Gossé, E. Corcoran, A. Quaini, R. Hania, A.L. Smith, M.H.A. Piro, T. Besmann, P.E.A. Turchi, J.C. Dumas, M.J. Welland, T. Ogata, B.O. Lee, J.R. Kennedy, C. Adkins, M. Bankhead, D. Costa, TAF-ID: An international thermodynamic database for nuclear fuels applications, *Calphad*. 72 (2021) 102212. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102212>.
- [105] D. Avisar, T. Livneh, The Raman-scattering of A-type  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , *Vibrational Spectroscopy*. 86 (2016) 14–16. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.05.006>.
- [106] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Crystallographic Computing System JANA2006: General features, *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*. 229 (2014) 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.

- [107] R. Vauchy, P. Fouquet-Métivier, P.M. Martin, C. Maillard, I. Solinhac, C. Guéneau, C. Léorier, New sample stage for characterizing radioactive materials by X-ray powder diffraction: application on five actinide dioxides ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, NpO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> and AmO<sub>2</sub>, *Journal of Applied Crystallography*. (Submitted).
- [108] Bruker AXS, Bruker AXS 2008 TOPAS V4, in: User's Manual, Karlsruhe,
- [109] B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*. 12 (2005) 537–541.
- [110] K.O. Kvashnina, S.M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, Chemical State of Complex Uranium Oxides, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 253002.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.253002>.
- [111] R. Bès, K. Kvashnina, A. Rossberg, G. Dottavio, L. Desgranges, Y. Pontillon, P.L. Solari, S.M. Butorin, P. Martin, New insight in the uranium valence state determination in U<sub>y</sub>Nd<sub>1-y</sub>O<sub>2+x</sub>, *Journal of Nuclear Materials*. 507 (2018) 145–150.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.046>.
- [112] R.C. Belin, P.M. Martin, P.J. Valenza, A.C. Scheinost, Experimental Insight into the Radiation Resistance of Zirconia-Based Americium Ceramics, *Inorganic Chemistry*. 48 (2009) 5376–5381. <https://doi.org/10.1021/ic900369b>.
- [113] D. Prieur, F. Lebreton, P.M. Martin, M. Caisso, R. Butzbach, J. Somers, T. Delahaye, Comparative XRPD and XAS study of the impact of the synthesis process on the electronic and structural environments of uranium–americium mixed oxides, *Journal of Solid State Chemistry*. 230 (2015) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.03.037>.
- [114] B. Arab-Chapelet, P.M. Martin, S. Costenoble, T. Delahaye, A.C. Scheinost, S. Grandjean, F. Abraham, Multiscale structural characterizations of mixed U(IV)–An(III) oxalates (An(III) = Pu or Am) combining XAS and XRD measurements, *Dalton Trans.* 45 (2016) 6909–6919. <https://doi.org/10.1039/C5DT04312C>.
- [115] A.L. Ankudinov, C.E. Bouldin, J.J. Rehr, J. Sims, H. Hung, Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms, *Phys. Rev. B*. 65 (2002) 104107.
- [116] G. Oudinet, Analyse d'images et modélisation 2D/3D de la microstructure de combustible MOX, 2003.
- [117] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nature Methods*. 9 (2012) 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [118] L. Medyk, D. Manara, J.-Y. Colle, D. Bouexière, J.F. Vigier, L. Marchetti, P. Simon, P. Martin, Determination of the plutonium content and O/M ratio of (U,Pu)O<sub>2-x</sub> using Raman spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 541 (2020) 152439.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152439>.
- [119] L. Aufore, C. Valot, N. Chauvin, D. Staicu, ESNII+ : Characterisations of MOX-Fresh1 Fuel, 2019.
- [120] G.C. Allen, I.S. Butler, N.A. Tuan, Characterisation of uranium oxides by micro-Raman spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials*. 144 (1987) 17–19. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(87\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(87)90274-1).
- [121] G.M. Begun, R.G. Haire, W.R. Wilmarth, J.R. Peterson, Raman spectra of some actinide dioxides and of EuF<sub>2</sub>, *Journal of the Less Common Metals*. 162 (1990) 129–133.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90465-V](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90465-V).
- [122] H. Balboa, L. Van Brutzel, A. Chartier, Y. Le Bouar, Damage characterization of (U,Pu)O<sub>2</sub> under irradiation by molecular dynamics simulations, *Journal of Nuclear Materials*. 512 (2018) 440–449. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.056>.
- [123] personnel communication, internal CEA report,

- [124] K.O. Kvashnina, S.M. Butorin, P. Martin, P. Glatzel, Chemical State of Complex Uranium Oxides, *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013) 253002.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.253002>.
- [125] R. Bès, K. Kvashnina, A. Rossberg, G. Dottavio, L. Desgranges, Y. Pontillon, P.L. Solari, S.M. Butorin, P. Martin, New insight in the uranium valence state determination in  $U_yNd_{1-y}O_{2+x}$ , *Journal of Nuclear Materials.* 507 (2018) 145–150.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.046>.
- [126] Z. Talip, T. Wiss, P.E. Raison, J. Paillier, D. Manara, J. Somers, R.J.M. Konings, Raman and X-ray Studies of Uranium–Lanthanum-Mixed Oxides Before and After Air Oxidation, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2278–2285. <https://doi.org/10.1111/jace.13559>.
- [127] R.M. Harker, C. Puxley, Development of point defect Raman signatures in  $PuO_2$  through self-irradiation, in: R. Cacuiffo, Baden Baden, Germany, 2016: pp. 62–65.
- [128] O.A. Maslova, G. Guimbretière, M.R. Ammar, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, P. Simon, Raman imaging and principal component analysis-based data processing on uranium oxide ceramics, *Materials Characterization.* 129 (2017) 260–269.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.015>.
- [129] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130.  
<https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [130] J.W.L. Pang, W.J.L. Buyers, A. Chernatynskiy, M.D. Lumsden, B.C. Larson, S.R. Phillpot, Phonon Lifetime Investigation of Anharmonicity and Thermal Conductivity of  $UO_2$  by Neutron Scattering and Theory, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 157401.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.157401>.
- [131] F. Linez, A. Canizares, A. Gentils, G. Guimbretiere, P. Simon, M.-F. Barthe, Determination of the disorder profile in an ion-implanted silicon carbide single crystal by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy.* 43 (2012) 939–944.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.3118>.
- [132] R. Mohun, L. Desgranges, C. Jégou, B. Boizot, O. Cavani, A. Canizarès, F. Duval, C. He, P. Desgardin, M.-F. Barthe, P. Simon, Quantification of irradiation-induced defects in  $UO_2$  using Raman and positron annihilation spectroscopies, *Acta Materialia.* 164 (2019) 512–519.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.044>.
- [133] W.G. Wolfer, Radiation Effects in Plutonium What is known? Where should we go from here?, *Los alamos Sci.* (2000) 274.
- [134] T. Wiss, 2.18 - Radiation Effects in  $UO_2$ , in: Rudy J.M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, 2012: pp. 465–480.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080560335000392> (accessed July 4, 2013).
- [135] C.H. Booth, Y. Jiang, S.A. Medling, D.L. Wang, A.L. Costello, D.S. Schwartz, J.N. Mitchell, P.H. Tobash, E.D. Bauer, S.K. McCall, M.A. Wall, P.G. Allen, Self-irradiation damage to the local structure of plutonium and plutonium intermetallics, *Journal of Applied Physics.* 113 (2013) 093502. <https://doi.org/10.1063/1.4794016>.

## Liste des Figures

Figure 1 : a) diagramme de phase U-O ( $p = 1 \text{ atm}$ ) b) centré entre $1,5 < O/U < 2,5$ autour de la phase $\text{UO}_2$ [14,15].	19
Figure 2 : motif d'une maille de structure de type $\text{UO}_2$ . Les anions (O) sont en vert, les cations (U) en gris.	20
Figure 3 : défauts structuraux proposés par Willis [22].	21
Figure 4 : cuboactèdres (8:12:1) tel que mis en évidence dans $\beta\text{-U}_4\text{O}_9$ [24].	22
Figure 5 : variation du paramètre de maille $a_0$ de $\text{UO}_{2+x}$ en fonction de $x$ [11].	22
Figure 6 : a) diagramme de phases Pu-O calculé avec le logiciel ThermoCalc [33], b) diagramme de phases Pu-O pour $0,58 < x(\text{O}) < 0,68$ [15]. Les pointillés correspondent à la représentation issue de [33].	24
Figure 7 : paramètre de maille en fonction du rapport O/Pu pour $\text{PuO}_{2-x}$ [37].	25
Figure 8 : évolution à température ambiante sur une durée de 31 jours du paramètre de maille $a$ (en Å) de $^{238}\text{PuO}_2$ [42].	26
Figure 9 : courbes de reconstruction de la maille d'un échantillon de $^{238}\text{PuO}_2$ auto-irradié en fonction de la température de recuit [45].	27
Figure 10 : courbes des potentiels d'oxygène à température ambiante en fonction du rapport O/M pour les dioxydes $\text{UO}_2$ (noir) et $\text{PuO}_2$ orange).	28
Figure 11: diagramme ternaire de phases de U-Pu-O à $T_{\text{amb}}$ proposé par Sari et al. [4] et retracé par Guéneau et al. [46].	28
Figure 12 : paramètre de maille, en Å, de $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2,00}$ en fonction de $y$ , la fraction molaire de Pu [47].	29
Figure 13 : zone d'intérêt pour le combustible RNR (dite $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$ ) du diagramme de phases ternaire de U-Pu-O à température ambiante [47]: en noir les équilibres de phases observés expérimentalement ; en traits colorés les conodes ; en rouge les zones incertaines ; * solution solide $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2-x}$ ; • lacune de miscibilité 2 c.f.c (colorée en vert) ; ▲ équilibre triphasé 2 c.f.c + c.c.	30
Figure 14 : variation du domaine de la lacune de miscibilité du système ternaire U-Pu-O avec la température tiré des travaux de a) Markin et al. [2] et b) T. Truphémus [47].	31
Figure 15 : comparaison de données d'expansion thermique de $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ [50] en fonction de la température.	32
Figure 16 : expansion thermique (%) d'un échantillon $\text{U}_{0,65}\text{Pu}_{0,25}\text{O}_{2-x}$ pour différents rapports O/M en fonction de la température (K) d'après les résultats de [50,52].	33
Figure 17 : comparaison des paramètres de maille obtenus via les Eq. (11) (Duriez et al.) et Eq. (12) (Kato et al.). Les lignes en pointillés représentent l'extrapolation de l'Eq. (11) au-delà de son domaine de validité.	35

Figure 18 : effets de l'auto-irradiation sur le paramètre de maille d'échantillons (U,Pu)O <sub>2</sub> à différentes teneurs en Pu/(U+Pu) en fonction du temps de stockage [43].....	36
Figure 19 : courbes de recuits des oxydes mixtes (U,Pu)O <sub>2</sub> - sample B : 29.7 mol.% de Pu/(U+Pu), sample C : 45 mol.% de Pu/(U+Pu) et sample D : 48,6 mol.% de Pu/(U+Pu)[43] – traitements isothermiques d'une durée de 2h. ....	36
Figure 20 : chaleur libérée lors du processus de recuit par des mesures DSC d'un échantillon de UO <sub>2</sub> dopé à 10%mass en émetteurs alpha [58].....	37
Figure 21 : représentation schématique de la diffusion de la lumière par la matière [61]. ....	39
Figure 22 : spectres typiques de Raman et Rayleigh d'une molécule diatomique [60].....	40
Figure 23 : courbes de dispersion des phonons de UO <sub>2</sub> [62]. ....	41
Figure 24 : a) spectre Raman de UO <sub>2,00</sub> entre 100 et 1500 cm <sup>-1</sup> ; longueur d'onde excitatrice : 633 nm, réseau : 1800 t/mm, puissance laser : 500 μW [12]. b) spectres Raman de PuO <sub>2,00</sub> à différentes longueurs d'ondes excitatrices [66]. ....	43
Figure 25 : spectres Raman de (U,Pu)O <sub>2,00</sub> à différentes teneurs en Pu/(U+Pu). Longueur d'onde du laser : 647 nm, réseau : 1800 t/mm. ....	45
Figure 26 : paramètres de maille en fonction de la teneur molaire en Pu/(U+Pu) (mol.%) des échantillons étudiés par Böhrer et al. [8]. Les lignes noires représentant les lois tirées de la relation de Duriez et al. (Eq. (11)) à différents O/M et extrapolées jusqu'à y = 1, sont ajoutées pour référence.....	46
Figure 27 : position de la bande T <sub>2g</sub> des spectres Raman de U <sub>1-y</sub> Pu <sub>y</sub> O <sub>2,00</sub> en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) en mol.%. Points noirs : Böhrer et al. [8], carrés gris : De Bona [72], triangles verts : Elorrieta et al. [7], étoiles rouges : Talip et al. [10]. Lorsque les incertitudes en x et y sont disponibles, elles sont affichées sur la figure. ....	46
Figure 28 : variation des spectres Raman de UO <sub>2</sub> en fonction de la sur-stœchiométrie en oxygène x [11]. ....	49
Figure 29 : position de la bande initialement à 445 cm <sup>-1</sup> des spectres Raman de UO <sub>2+x</sub> en fonction de x, la sur-stœchiométrie en oxygène [11].....	49
Figure 30 : spectre Raman de U <sub>4</sub> O <sub>9</sub> entre 100 et 1500 cm <sup>-1</sup> – longueur d'onde excitatrice : 633 nm, réseau : 1800 t/mm – puissance du laser à l'échantillon : 500 μW [12].....	51
Figure 31 : spectres Raman de α-U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> [symétrie C2mm] [74].....	51
Figure 32 : spectres Raman des différents MOX oxydés sous air à 400°C [7].....	52
Figure 33 : diagramme des phases Ce-O de 200 K < T < 2000 K et 1,4 < O/Ce < 2,0 modélisé par le logiciel ThermoCalc. ....	53
Figure 34 : degré d'oxydation moyen de l'uranium et de l'américium dans (U,Am)O <sub>2</sub> et le rapport O/M en fonction de la fraction molaire d'américium [83].....	54
Figure 35 : spectres Raman d'échantillons (U,Am)O <sub>2</sub> à différentes teneurs en Am/(U+Am) [83].....	55
Figure 36 : variation de a) la position et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande T <sub>2g</sub> et b) l'intensité relative des bandes ν <sub>1</sub> , ν <sub>2</sub> et ν <sub>3</sub> en fonction de la teneur en Am/(U+Am) [83].....	56
Figure 37 : spectres Raman de (a) UO <sub>2</sub> vierge (633 nm) et (b) UO <sub>2</sub> irradié aux ions He <sup>2+</sup> (633 et 532 nm) [84].....	57

Figure 38 : spectres Raman de PuO <sub>2</sub> pour différentes doses intégrées : 110 dpa pour les sources <sup>238</sup> PuO <sub>2</sub> et 0,2 dpa pour la poudre de <sup>239</sup> PuO <sub>2</sub> - λ = 532 nm - [85].	57
Figure 39 : spectres Raman de PuO <sub>2</sub> auto-irradié, centrés sur les bandes de défauts, à différentes longueurs d'onde excitatrices [71].	58
Figure 40 : a) spectres Raman de PuO <sub>2</sub> dans le temps. b) évolution de : 1) la largeur à mi-hauteur de la bande T <sub>2g</sub> ; 2) l'aire relative sous la bande "aging" [86].	59
Figure 41 : image optique d'un MOX hétérogène élaboré selon le procédé MIMAS [9].	60
Figure 42 : a) spectres Raman avant traitement thermique des trois zones identifiées dans le MOX, matrice d'UO <sub>2</sub> (noir), phase d'enrobage (rouge) et agglomérats de Pu (bleu) ; b) spectres Raman après traitement thermique des trois zones identifiées dans le MOX, matrice d'UO <sub>2</sub> (noir), phase d'enrobage (bleu) et agglomérats de Pu (rouge) [9].	60
Figure 43 : évolution des spectres Raman des échantillons de a) U <sub>0,975</sub> Pu <sub>0,025</sub> O <sub>2</sub> et b) U <sub>0,90</sub> Pu <sub>0,10</sub> O <sub>2</sub> après 1 ; 61 et 583 jours d'auto-irradiation [72].	61
Figure 44 : déconvolutions d'un spectre Raman d'un échantillon de U <sub>0,76</sub> Pu <sub>0,24</sub> O <sub>2</sub> , auto-irradié pendant 30 ans par a) trois bandes et b) quatre bandes [10].	62
Figure 45 : principe de la cartographie Raman [61].	65
Figure 46 : a) cartographies des scores des quatre premières composantes principales d'un spectre de UO <sub>2</sub> b) spectres ('loadings) des quatre composantes [87].	66
Figure 47 : photo du laboratoire L26, ATALANTE, CEA Marcoule.	71
Figure 48 : schéma représentant le parcours du faisceau laser à travers le spectromètre Raman et les différents composants rencontrés [61].	74
Figure 49 : capsule de confinement des échantillons radioactifs pour les analyses par spectroscopie Raman [94].	75
Figure 50 : photos du microscope Raman installé en boîte à gants (a) et relié au spectromètre dans la baie électrique (b) par fibres optiques.	77
Figure 51 : porte-échantillon pour l'analyse de pastilles enrobées.	78
Figure 52 : démarche de traitement des cartographies Raman.	80
Figure 53 : schéma représentant l'acquisition et la représentation d'une cartographie Raman.	80
Figure 54 : images optiques des zones cartographiées par spectroscopie Raman a) par le laser rouge, b) par les lasers bleu et vert. Une rotation de 11° décale les 2 zones.	81
Figure 55 : spectres Raman moyens des cartographies acquises à différentes énergies excitatrices.	82
Figure 56 : cartographies de la position de la bande T <sub>2g</sub> à trois longueurs d'onde excitatrices différentes. La zone de cartographie en 633 nm est en léger décalage avec les 2 autres	83
Figure 57 : spectres Raman du grain UO <sub>2</sub> (a) et de la matrice (U,Gd)O <sub>2</sub> (b) - 1200t/mm - 20mW - 60s. ...	83
Figure 58 : schéma du four et des composants pour l'étude in situ par microscopie Raman en température et atmosphère contrôlées.	84
Figure 59 : a) photo du four sous l'objectif du microscope Raman et b) photo du fil de platine iridié centré sur le méplat servant d'élément chauffant et de porte-échantillon.	85

Figure 60 : schéma de l'installation permettant le contrôle de l'atmosphère et de la température dans le four.....	86
Figure 61 : diagramme des phases Ce-O modélisé par le logiciel Thermocalc [104]. Flèche en violet : mesures in situ sous air, flèche en vert : mesure sous Ar, flèche en bleu : chemin et mesures sous Ar/H <sub>2</sub> 4%.....	88
Figure 62 : a) spectres Raman de CeO <sub>2</sub> chauffé sous air à différentes températures (en K), centrés sur la bande T <sub>2g</sub> , 532 nm - 600 t/mm, b) déplacement de la bande T <sub>2g</sub> (en cm <sup>-1</sup> ) vers les basses fréquences en fonction de la température (en K).....	89
Figure 63 : position de la bande T <sub>2g</sub> (en cm <sup>-1</sup> ) en fonction du paramètre de maille (en Å) de CeO <sub>2,00</sub> . Les données sont affinées par une représentation linéaire.....	89
Figure 64 : a) spectres Raman de CeO <sub>2-x</sub> à différentes températures, centrés sur la bande T <sub>2g</sub> , 532 nm - 600 t/mm et b) position de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ) en fonction de la température (K) lorsque de CeO <sub>2-x</sub> est chauffé sous air (carrés noirs) et sous Ar (triangles rouges). Les points ont été affinés par des polynômes de degré 2 représentés par les lignes noire et rouge.....	90
Figure 65 : a) écart de position de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ) des spectres de CeO <sub>2</sub> chauffé sous Ar et sous air en fonction de la température (K). b) rapport O/Ce calculé à partir du déplacement de la bande T <sub>2g</sub> induit par la réduction en CeO <sub>2-x</sub> via la relation Eq. (17) en fonction de la température (K) pour pO <sub>2</sub> = 1,15 x 10 <sup>-15</sup> atm.....	91
Figure 66 : spectre Raman moyen obtenu après une trempe d'un chauffage d'une poudre de CeO <sub>2</sub> à 1925 K pendant 40 min sous Ar/H <sub>2</sub> 5%, pO <sub>2</sub> = 2,8 x 10 <sup>-27</sup> atm. ....	92
Figure 67 : spectre Raman anti-Stokes de A-Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , de symétrie hexagonale P3m1 [105].....	93
Figure 68 : exemple de spectre d'absorption X.....	95
Figure 69 : schémas des mesures en modes transmission et fluorescence.....	96
Figure 70 : porte-échantillon assigné aux analyses en mode fluorescence basses énergies en acier inoxydable. Les deux fenêtres laissant passer le faisceau sont en Kapton (jaune).....	96
Figure 71 : porte-échantillon pour les analyses en mode transmission. La capsule interne est en Teflon et la capsule externe en polyéthylène. ....	97
Figure 72 : fonction affine reliant le nombre de coups par seconde sur le pic correspondant à PuM <sub>β</sub> en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu+O) en %.....	99
Figure 73 : échelle de couleur utilisée pour la cartographie pseudo-quantifiée en plutonium. ....	99
Figure 74 : cartographie Raman (position de la bande T <sub>2g</sub> ) et cartographie en Pu obtenue microsonde englobant la cartographie Raman. Les trois points communs entre les cartographies sont repérés par des croix noires et constituent le repère indiquant les nouvelles coordonnées de la cartographie microsonde transformée.....	100
Figure 75 : méthode de transformation des cartographies microsonde pour correspondre aux cartographies Raman. ....	101
Figure 76 : schéma représentant le traitement nécessaire pour le couplage des cartographies microsonde et Raman. ....	101
Figure 77 : courbes du potentiel d'oxygène de (U,Pu)O <sub>2-x</sub> à différentes teneurs en Pu/M en fonction du rapport O/M à a) 1673 K et b) 1873 K.....	105

Figure 78 : diffractogrammes des échantillons MOX19 (orange), MOX23.6 (rouge), MOX34.7 (vert) et MOX39.4 (bleu) après traitement thermique à 1673 K sous Ar/H <sub>2</sub> 6,5% sec pendant 8 heures. L'échantillon annealed-MOX23.6 est biphasique comme le démontre la présence de l'épaulement à gauche du pic. ....	106
Figure 79 : paramètres de maille (Å) déterminés pour les échantillons de (U,Pu)O <sub>2</sub> étudiés en fonction de leur teneur en Pu/M (mol.%) ; les carrés gris correspondent aux mesures réalisées sur les échantillons bruts de vieillissement, les cercles rouges à celles réalisées après traitement thermique et les triangles gris aux mesures réalisées sur les échantillons bruts puis corrigées de l'effet de l'auto-irradiation selon la relation Eq. (24). La loi de Vegard allant de UO <sub>2,00</sub> à PuO <sub>2,00</sub> (ligne noire) est ajoutée pour référence. ....	109
Figure 80 : spectres Raman des échantillons traités thermiquement (annealed) à différents teneurs en Pu/M ; longueur d'onde laser utilisée 532 nm – réseau 1800 t/mm. ....	110
Figure 81 : position de la bande T <sub>2g</sub> des spectres Raman de (U,Pu)O <sub>2</sub> traités thermiquement (triangles verts), en fonction a) de la teneur en Pu/M en %. b) du paramètre de maille en Å [118]. Comparaison avec les données de la littérature : Böhrer et al. [8] (cercles noirs) – UO <sub>2</sub> [2,3,21–24] (étoile grise), E. De Bona [72] (carrés rouges), Talip et al. [10] (points bleus), Elorrieta et al. [7] (étoiles oranges). En l'absence de mesure de leur paramètre de maille par DRX, les données relatives aux échantillons étudiés par Elorrieta et al. [7] n'ont pas été prises en compte dans l'affinement. ....	112
Figure 82 : comparaison entre la courbe de la position de la bande T <sub>2g</sub> en fonction de la teneur en Pu/M (mol.%) obtenue à partir de l'Eq. (27) (ligne noire en pointillés) et la courbe théorique pour O/M = 2,00 obtenue via l'Eq. (29) (ligne rouge). Les points noirs correspondent aux points expérimentaux de ce travail et des études de Böhrer et al. [8], E. De Bona [72] et Talip et al. [10]. ....	113
Figure 83 : spectres Raman des échantillons bruts (aged) et traités thermiquement (annealed) à différents teneurs en Pu/M ; longueur d'onde laser utilisée 532 nm (sauf pour aged-MOX34,7 et aged-MOX45,6 : 633 nm) – réseau 1800 t/mm. ....	115
Figure 84 : augmentation de la largeur de la bande T <sub>2g</sub> due à l'auto-irradiation en fonction du taux de défauts alpha accumulés. En bleu les échantillons stœchiométriques, en orange les échantillons sous-stœchiométriques et en violet les points de Villa-Aleman et al [86]. ....	116
Figure 85 : valeur de la largeur de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ) en fonction de λ't des échantillons bruts (cercles rouges) et recuits (carrés verts). ....	117
Figure 86: position de la bande T <sub>2g</sub> des échantillons (U,Pu)O <sub>2-x</sub> en fonction a) de la teneur en Pu/M (mol.%) et b) du paramètre de maille (brut : carrés rouges et corrigé : carrés bleus) – les fonctions polynomiales déterminées pour les échantillons recuits et stœchiométriques, Eq. (27) et Eq. (28), sont rajoutées pour référence. ....	118
Figure 87: courbes semi-théoriques de la position de la bande T <sub>2g</sub> obtenues à partir de l'Eq. (30) en fonction de la teneur en Pu/M à différents rapports O/M. Le domaine de validité, représenté par une ligne entière, a été étendu à 100 mol.% Pu/M par une ligne en pointillés. Les points expérimentaux de ce travail (triangles verts) et des études de Böhrer et al. [8] (points noirs), de E. De Bona [72] (carrés rouges) et de Talip et al. [10] (points bleus) sont représentés avec leur rapport O/M respectif. ....	120
Figure 88 : déconvolution d'un spectre Raman de U <sub>0,76</sub> Pu <sub>0,24</sub> O <sub>2</sub> auto-irradié pendant 30 ans à température ambiante et sous air a) considérant une seule phase MO <sub>2+x</sub> b) considérant un domaine biphasique MO <sub>2+x</sub> + M <sub>4</sub> O <sub>9</sub> [10]. ....	122

Figure 89 : déplacement de la bande $T_{2g}$ vers les basses fréquences en fonction du taux de décroissance alpha. Ce travail (triangles verts), De Bona [72] (carrés rouges) et Talip et al. [10] (points bleus).....	123
Figure 90 : courbes de potentiel chimique de $O_2$ ( $\mu_{O_2}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en fonction du rapport O/M à 1973K obtenues par le logiciel Thermocalc via la méthode Calphad et la TAF-ID [104], en noir pour Ph24 et rouge pour Ph29. Les potentiels d'oxygène atteints à l'équilibre thermodynamique dans les conditions des recuits sont indiqués par les lignes vertes et bleues. ....	129
Figure 91 : schéma des traitements appliqués aux pastilles Ph24 et Ph29. ....	129
Figure 92 : diffractogrammes des échantillons Ph29 irr et Ph29 $H_2$ collecté entre $10^\circ$ à $140^\circ$ . Un agrandissement entre $75^\circ$ et $80^\circ$ est représenté afin de visualiser la présence de deux phases.....	130
Figure 93 : cartographies des teneurs en Pu/(U+Pu) selon l'échelle de couleur indiquée en dessous des figures. Les zones grises correspondent aux porosités. ....	132
Figure 94 : a) distribution de la fraction molaire de Pu ( $y$ ) de Ph29 irr. Le pic principal est affiné par une fonction gaussienne. b) variation de la distribution de $y$ en fonction des traitements thermiques. Les zones de porosités où $y = 0$ ne sont pas prises en compte dans la représentation. Un agrandissement autour des teneurs 35% et 60% est également représenté.....	132
Figure 95 : spectres au seuil M4 HERFD-XANES de l'uranium mesurés sur $UO_2$ , $U_4O_9$ , $U_3O_8$ and $\beta-UO_3$ . Les épaulements visibles du côté haute énergie du pic principal sont dus à des effets de champ cristallin. ....	135
Figure 96 : spectres M4 HERFD-XANES des trois échantillons Ph24 a) et Ph29 b). Le spectre de $UO_2$ est ajouté pour référence. ....	136
Figure 97 : spectres Pu $L_3$ XANES a) de $PuO_2$ et $PuF_3$ b) et spectres de Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 $H_2$ . ....	137
Figure 98: spectre Pu-M4 HERDF-XANES de $PuO_2$ comparé aux spectres de a) Ph24 irr et Ph24 Ar et b) Ph29 irr et Ph29 Ar. ....	138
Figure 99 : spectres Am- $L_3$ XANES de a) $AmO_2$ et $U_{0.90}Am_{0.10}O_2$ et b) de Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 $H_2$ . ...	138
Figure 100 : transformée de Fourier des acquisitions au seuil U- $L_3$ EXAFS (multiplié par $k^3$ ) de $UO_2$ comparé à a) Ph24 et b) Ph29. ....	140
Figure 101: transformée de Fourier des acquisitions au seuil Pu- $L_2$ EXAFS (multiplié par $k^3$ ) de $UO_2$ comparé à a) Ph24 et b) Ph29. ....	140
Figure 102 : distances M-M de la première sphère de coordination comparées aux distances calculées à partir de la DRX.....	142
Figure 103 : distances M-O de la première sphère de coordination comparées aux distances calculées à partir de la DRX.....	142
Figure 104 : spectres Raman d'échantillons $(U,Pu)O_2$ à différents teneurs Pu : 0%, 16% et 24%. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100). ....	144
Figure 105 : spectre moyen de a) Ph29 irr, b) Ph29 Ar, c) Ph29 $H_2 - 1$ , correspondant à une des deux phases identifiée et d) Ph29 $H_2 - 2$ correspondant à la deuxième phase identifiée. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100). ....	146
Figure 106 : comparaison des affinements des spectres moyens de Ph29 irr, Ph29 Ar, Ph29 $H_2-1$ et Ph29 $H_2-2$ . Les spectres sont normalisés par leur intensité intégrée et représentés entre 87 et 1400 $\text{cm}^{-1}$ .....	147

Figure 107 : spectres moyens de a) Ph24 irr b) Ph24 Ar et c) Ph24 H <sub>2</sub> . ( 532 nm – 1200 t/mm – obj x100).....	149
Figure 108 : résultante des affinements des spectres Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H <sub>2</sub> . . Les spectres sont normalisés par leur intensité intégrée et représentés entre 87 et 1400 cm <sup>-1</sup> .....	149
Figure 109 : position de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ) en fonction du paramètre de maille (Å) déterminé par DRX (Tableau 20). La ligne grise correspond à la relation Eq. (28) déterminée dans le Chapitre 3. ....	151
Figure 110 : intensités des bandes T <sub>2g</sub> , U1, T <sub>1u</sub> LO, U3 et 2 T <sub>1u</sub> LO normalisées par l'intensité intégrée des spectres moyens des échantillons Ph24 et Ph29.....	153
Figure 111 : largeurs (cm <sup>-1</sup> ) des bandes T <sub>2g</sub> , U1 et T <sub>1u</sub> LO des spectres moyens des échantillons Ph24 et Ph29. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100).....	154
Figure 112 : courbe de potentiel d'oxygène μO <sub>2</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 1400°C-1673 K en fonction du rapport O/M pour un échantillon U <sub>0,71</sub> Pu <sub>0,29</sub> O <sub>2</sub> , calculé par le logiciel Thermocalc.....	161
Figure 113 : spectre moyen de la cartographie réalisée sur Ph29 H <sub>2</sub> O (532 nm, 1200 t/mm, moyenne de 3111 spectres – temps d'acquisition : 30 s – objectif x100).....	162
Figure 114 : a) cartographie Raman de la position de la bande T <sub>2g</sub> , (532 nm - 1200 t/mm -61x51 μm <sup>2</sup> - 30s x 1 – Obj x100), b) convertie en teneur Pu/(U+Pu) via la relation Eq. (25). En gris, les spectres supprimés pour artefacts/signaux parasites (voir méthodologie Chapitre 2 - Matériels et Méthode)....	162
Figure 115 : distribution de la répartition cationique dans la cartographie réalisée sur Ph29 H <sub>2</sub> O. ....	163
Figure 116 : a) cartographie Pu obtenue par microsonde électronique sur Ph29 H <sub>2</sub> O. En gris, les porosités. b) distribution de la répartition cationique de la cartographie Pu obtenue par microsonde électronique. ....	164
Figure 117 : distributions des teneurs en Pu/(U+Pu) déterminées à partir des cartographies par microsonde électronique (cercles rouges) et par microscopie Raman (carrés noirs). ....	164
Figure 118 : spectre Raman du point de la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> O estimée à 105 mol.% (532 nm - 1200 t/mm – 30s x 1 – Obj x100). ....	165
Figure 119 : différence dans la quantification de la teneur en Pu/(U+Pu) entre la microsonde électronique et la microscopie Raman.....	166
Figure 120 : spectre Raman de Ph29 H <sub>2</sub> O collecté à l'interface entre une zone UO <sub>2</sub> et la matrice aux coordonnées x = 48 ; y = 20. (532 nm – 1200 t/mm – 30s x 1 – Obj x100).....	167
Figure 121 : a) cartographie de l'intensité de la bande 2 T <sub>1u</sub> LO normalisée par l'intensité intégrée sur Ph29 H <sub>2</sub> O. Les spectres supprimés sont en gris. b) intensité de la bande 2 T <sub>1u</sub> LO normalisée par l'intensité intégrée en fonction de la fraction molaire de Pu. ....	168
Figure 122 : a) cartographie du rapport O/M déterminé par comparaison microsonde/microscopie Raman sur Ph29 H <sub>2</sub> O, b) distribution des valeurs du rapport O/M de la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> O.....	169
Figure 123 : cartographies sur Ph29 H <sub>2</sub> O de a) l'intensité de la bande T <sub>2g</sub> – échelle de 40 à 250 coups, b) l'intensité de la bande T <sub>2g</sub> – échelle de 0 à 1600 coups c) la largeur de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ), d) l'intensité de la bande U1 (coups), e) l'intensité de la bande T <sub>1u</sub> LO (coups), f) l'intensité de la bande U3 (coups). (532 nm – 1200 t/mm – 51x61 μm <sup>2</sup> - 30s x 1 – Obj x100). ....	171
Figure 124 : a) cartographie de la teneur en Pu/(U+Pu) sur Ph29 Ar, b) cartographie de la position de la bande T <sub>2g</sub> , c) cartographie du rapport O/M issue des deux autres cartographies. Les points en gris correspondent aux spectres supprimés faute de signal Raman. ....	173

Figure 125 : a) distribution du rapport O/M sur la zone cartographiée de Ph29 Ar, b) rapport O/M en fonction de la fraction molaire en Pu dans cette zone. La zone hachurée correspond à la lacune de miscibilité. ....	174
Figure 126 : cartographie du rapport O/M de Ph29 Ar. Les points où les conditions d'apparition de la lacune de miscibilité sont réunies sont représentés en bleu hachurée de blanc. ....	175
Figure 127 : spectres Raman moyens des deux phases observées sur Ph29 H <sub>2</sub> . Détails dans le Chapitre 2. ....	176
Figure 128 : cartographie de score "Classical Least Squares" (CLS) à l'aide des deux spectres de la Figure 127. En orange, les spectres correspondant à la phase 2 ; en vert ceux correspondant à la phase 1. Les points gris correspondent aux spectres supprimés (cf. Chapitre 2). ....	177
Figure 129 : zone 2 cartographiée de Ph29 H <sub>2</sub> , CLS avec les deux spectres de la Figure 127. En orange, les spectres correspondant à la phase 2 ; en vert ceux correspondant à la phase 1. Les points noirs correspondent aux spectres supprimés (cf. Chapitre 2). ....	177
Figure 130 : spectre associant 53% du spectre de la phase 2 et 47% de la phase 1 de Ph29 H <sub>2</sub> . ....	178
Figure 131 : cartographies Raman de Ph29 H <sub>2</sub> – (532 nm – 1200 t/mm – 40sx1 – 51 x 42 μm <sup>2</sup> - Obj x100). a) intensité de la bande T <sub>2g</sub> (coups), b) largeur de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ), c) position de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ), d) intensité de la bande U1 (coups), e) intensité de la bande T <sub>1u</sub> LO (coups), f) intensité de la bande à ~250 cm <sup>-1</sup> (coups). Les zones en gris correspondent aux spectres supprimés car sans signal Raman (porosités ou impuretés). ....	180
Figure 132 : a) composante 1 MCR représentant 43% de la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> , b) composante 2 MCR représentant 14% de la cartographie. ....	181
Figure 133 : composantes MCR 3 - orange (15%), 4 - vert (6%), 5 - bleu (12%) et 6 - violet (8%) de la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> . ....	182
Figure 134 : analyse CLS de la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> avec les spectres MCR 1 (rouge) et MRC 2 (bleu). Les points gris correspondent aux spectres supprimés. ....	182
Figure 135 : spectre Raman du domaine biphasique Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2-x</sub> issu du Chapitre 2. ....	183
Figure 136 : a) cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> de la teneur en Pu/(U+Pu) obtenue par microsonde et b) cartographie du rapport O/M obtenue à partir de la cartographie de la position de la bande T <sub>2g</sub> (Figure 131c) et de la cartographie de la teneur en Pu/(U+Pu) (Figure 136a). En gris, les porosités. ....	184
Figure 137 : sur Ph29 H <sub>2</sub> : a) distribution du rapport O/M, b) valeur du rapport O/M en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) dans la cartographie de Ph29 H <sub>2</sub> . La zone hachurée correspond au domaine la lacune de miscibilité. ....	185
Figure 138 : cartographies Raman de Ph29 irr – 3672 μm <sup>2</sup> , pas de 1 μm, ( 532 nm – 1200 t/mm – 40s x 1 – Obj x100). La bande bleue horizontale entre -20 < y < -15, visible sur les cartographies b), d) et h), est certainement due à un défaut de polissage tel qu'une rayure peu profonde. Cet artefact n'affecte pas les autres paramètres ni l'analyse des cartographies. ....	187
Figure 139 : agrandissement de la cartographie de Ph29 irr de la position de la bande T <sub>2g</sub> centré sur l'amas UO <sub>2</sub> . L'échelle de couleurs a été ajustée de 442 cm <sup>-1</sup> à 450 cm <sup>-1</sup> pour visualiser les variations de position. Les spectres de la matrice ont été supprimés et apparaissent en bleu foncé sur la figure. ....	188
Figure 140 : spectres moyens des amas UO <sub>2</sub> de la cartographie Raman de Ph29 irr. (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100). ....	188

Figure 141 : a) cartographie du rapport O/M de Ph29 irr, b) valeur du rapport O/M en fonction de la teneur en Pu/(U+Pu) dans la cartographie de Ph29 irr.....	189
Figure 142 : spectre moyen de la cartographie de Ph29 irr (532 nm – 1200 t/mm – Obj x100) , moyenne de 3672 spectres. ....	190
Figure 143 : cartographie de la largeur de la bande T <sub>1u</sub> LO de Ph29 irr.....	190
Figure 144 : spectre correspondant à un point de largeur importante de la bande T <sub>1u</sub> LO repéré sur la Figure 143. L'affinement représenté correspond à celui réalisé par le logiciel lors du traitement de l'ensemble de la cartographie. Les bandes en dessous de 400 cm <sup>-1</sup> n'ont alors pas été affinées.....	191
Figure 145 : intensité de la bande 2 T <sub>1u</sub> LO normalisée par l'intensité intégrée de chaque spectre en fonction de la fraction molaire de Pu à chaque point des cartographies de a) Ph29 H <sub>2</sub> O, b) Ph29 Ar et c) Ph29 irr. ....	192
Figure 146 : cartographies des teneurs en Pu/(U+Pu) des pastilles Ph24 selon l'échelle de couleur indiquée en dessous des figures. Les zones grises correspondent aux porosités. ....	201
Figure 147 : distributions de la fraction molaire de Pu, $\gamma$ , de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H <sub>2</sub> . Les zones de porosités où $\gamma=0$ ne sont pas prises en compte dans la représentation. ....	202
Figure 148 : variation de la distribution de $\gamma$ en fonction des traitements thermiques appliqués à Ph24. Les zones de porosités où $\gamma=0$ ne sont pas prises en compte dans la représentation. ....	203
Figure 149 : distributions de la fraction molaire de Pu, $\gamma$ , de Ph29 Ar et Ph29 H <sub>2</sub> . Les zones de porosités où $\gamma=0$ ne sont pas prises en compte dans la représentation. ....	203
Figure 150 : spectres Pu L <sub>3</sub> XANES de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H <sub>2</sub> . ....	204
Figure 151 : spectres Am- L <sub>3</sub> XANES de Ph24 irr, Ph24 Ar et Ph24 H <sub>2</sub> .....	204

## Liste des Tableaux

Tableau 1 : données structurales des oxydes d'uranium à température ambiante. ....	23
Tableau 2 : résumé des paramètres de recuit pour CeO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> (irradiés) et PuO <sub>2</sub> (auto-irradié). Les courbes correspondantes sont présentés sur la Figure 9 [44]. Les ref 2 et 25 sont à retrouver dans l'article.....	27
Tableau 3 : coefficients b <sub>0</sub> , b <sub>1</sub> , b <sub>2</sub> , b <sub>3</sub> , b <sub>4</sub> et b <sub>5</sub> pour l'équation Eq. (10) de [52]. ....	32
Tableau 4 : bandes Raman des spectres Raman de UO <sub>2</sub> et PuO <sub>2</sub> .....	44
Tableau 5 : dose de radiations alpha λ't reçue par les échantillons de (U,Pu)O <sub>2</sub> des études [9,10,72]. ....	63
Tableau 6 : bandes Raman activées par la présence de défauts. ....	64
Tableau 7 : caractéristiques des échantillons (U,Pu)O <sub>2-x</sub> étudiés dans les travaux de thèse. TT = traitement thermique. *COCA = Cobrobrayage Cadarache.....	73
Tableau 8 : conditions d'acquisition des cartographies Raman pour l'analyse de U <sub>0,89</sub> Gd <sub>0,11</sub> O <sub>2</sub> .....	81
Tableau 9 : bandes Raman présentes sur les spectres moyens des cartographies de (U,Gd)O <sub>2</sub> à différentes longueurs d'onde (énergie excitatrice en eV) et énergie de résonance des bandes. ....	82
Tableau 10 : rapports O/M attendus suite aux traitements thermiques réalisés.....	104
Tableau 11 : paramètres de maille des phases présentes dans les échantillons de (U,Pu)O <sub>2-x</sub> avant et après les différents traitements thermiques. L'incertitude sur les paramètres de maille est 0,001 Å et sur les rapports O/M 0,004. Lorsque les pics de diffraction sont larges, l'échantillon est certainement biphasique. * Fragment trop petit pour analyses DRX .....	107
Tableau 12 : paramètres de maille (Å) des échantillons de (U,Pu)O <sub>2</sub> bruts de vieillissement puis après traitement thermique. L'incertitude des paramètres de maille est 0,001 Å, et celle des rapports O/M 0,004.....	108
Tableau 13 : nombre de mesures et positions moyennes de la bande T <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> ) des spectres Raman des échantillons traités thermiquement (annealed). ....	110
Tableau 14 : rapports O/M des échantillons étudiés dans ce travail et dans la littérature, calculés à partir des paramètres de maille déterminés par DRX.....	111
Tableau 15 : coefficients et incertitudes associées des équations Eq. (25), Eq. (26), Eq. (27) et Eq. (28).113	
Tableau 16 : largeur moyenne de la bande T <sub>2g</sub> et augmentation de la largeur due à l'auto-irradiation. Le symbole * correspond aux échantillons bruts sous-stœchiométriques. λ't est la dose alpha reçue par les échantillon durant le temps t, où λ' est la constante de décroissance alpha comme définis par [43]. ....	116
Tableau 17 : position moyenne de la bande T <sub>2g</sub> pour chaque teneur et nombre de mesures. ....	117
Tableau 18 : valeurs de λ't des échantillons étudiés dans ce travail et des études de E. De Bona [72] et Talip et al. [10].....	123

Tableau 19 : proportion et paramètre de maille des phases présentes dans les échantillons de Ph24 et Ph29. (maj pour majoritaire et min pour minoritaire). .....	131
Tableau 20 : rapports O/M des phases présentes dans les échantillons de Ph24 et Ph29. ....	133
Tableau 21 : maximum des spectres d'absorption rayons X des ions $U^{4+}$ , $U^{5+}$ et $U^{6+}$ . ....	135
Tableau 22 : proportion des ions $U^{4+}$ , $U^{5+}$ et $U^{6+}$ dans les échantillons Ph24 et Ph29. Les rapports O/U sont déterminés à partir de ces proportions. ....	136
Tableau 23 : proportion des ions $Pu^{3+}$ et $Pu^{4+}$ dans les échantillons Ph24 et Ph29. Les rapports O/Pu sont déterminés à partir de ces proportions. ....	137
Tableau 24 : rapports O/U, O/Pu et O/Am et rapport O/M des échantillons Ph24 et Ph29. Les teneurs de U et Pu correspondent à la teneur globale de l'échantillon puisque la technique ne distingue pas les différentes phases. La teneur en Am est calculée à partir des données isotopiques et du temps de décroissance de l'échantillon. Les rapports O/M obtenus suite aux analyses DRX et microsonde sont également rappelés. maj pour majoritaire et min pour minoritaire. ....	139
Tableau 25 : données structurales obtenues à partir des affinements des spectres EXAFS (*les distances R XRD sont calculées par transformée de Fourier des acquisitions au seuil U-L <sub>3</sub> EXAFS (multiplié par $k^3$ ) de $UO_2$ comparé à a) Ph29 et b) Ph24 via la relation de Duriez et al. [48] qui donne le paramètre de maille en fonction de l'écart à la stœchiométrie et à la teneur $Pu/(U+Pu)$ ). ....	141
Tableau 26 : rapports O/M des échantillons analysés par spectroscopie Raman. ....	150
Tableau 27 : positions des bandes $U1$ , $T_{1u}LO$ , $U3$ et $2 T_{1u}LO$ en $cm^{-1}$ . ....	152
Tableau 28 : propriétés microstructurales et bandes Raman associées. ....	159
Tableau 29 : caractéristiques des échantillons Ph29 irr, Ph29 Ar et Ph29 $H_2$ étudiés dans le Chapitre 4. ....	160



## Laetitia MEDYK

### **L'enjeu de la maîtrise des propriétés locales (stœchiométrie, répartition cationique...) lors de la fabrication des combustibles (U,Pu)O<sub>2-x</sub> : potentialités de la microscopie Raman**

Résumé :

Les combustibles envisagés pour les réacteurs nucléaires de génération IV à caloporteur sodium sont des pastilles d'oxyde mixte (U,Pu)O<sub>2-x</sub>. Par rapport à ceux actuellement utilisés dans les REP ou EPR, ces matériaux doivent avoir une teneur en plutonium plus élevée et être sous-stœchiométriques en oxygène. L'impact de ces nouvelles caractéristiques doit être étudié. La spectroscopie Raman, sensible aux variations de symétrie locale, pourrait être un outil prometteur afin d'étudier les propriétés des combustibles (U,Pu)O<sub>2-x</sub> telles que la teneur en Pu/(U+Pu), la stœchiométrie en oxygène et la présence de défauts structuraux. De plus, lorsque le spectromètre Raman est couplé à un microscope, ces informations peuvent être obtenues à l'échelle du micromètre permettant ainsi d'imager leur variation à une taille inférieure à celles des grains de la céramique combustible. Ce travail visait donc à développer l'imagerie Raman pour l'étude des propriétés physico-chimiques des combustibles (U,Pu)O<sub>2-x</sub>. Des pastilles à différentes teneurs en Pu ont été étudiées à l'échelle macroscopique par spectroscopie Raman, diffraction des rayons X et spectroscopie d'absorption X. Ce couplage a démontré que la spectroscopie Raman permet d'identifier les défauts présents, d'obtenir la teneur en Pu/(U+Pu) et la stœchiométrie en oxygène. L'outil de cartographie Raman a ensuite été développé afin de pouvoir déterminer les variations des propriétés à l'échelle locale. Ainsi, la répartition cationique au sein des pastilles a pu être imagée et le rapport O/M quantifié.

Ce travail a ainsi démontré l'intérêt d'utiliser la microscopie Raman pour la caractérisation des combustibles (U,Pu)O<sub>2-x</sub>.

Mots clés : Microscopie Raman, oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub>, combustible nucléaire

### **The challenge of controlling (U,Pu)O<sub>2-x</sub> fuel local properties (O/M ratio, chemical homogeneity, ...) and their variations: potentialities of Raman microscopy**

Summary:

The uranium-plutonium mixed dioxides (U,Pu)O<sub>2-x</sub> are currently the best candidate for fuel of sodium cooled 4th generation nuclear reactors. Compared to MOX fuels used in PWR or EPR, these materials have to contain more plutonium and to be oxygen hypostoichiometric. The impact of these specifications on the fuel microstructure has to be studied. Raman spectroscopy, sensitive to local symmetry and its modifications, seems to be a promising characterization tool for (U,Pu)O<sub>2-x</sub> materials and the determination of their plutonium content (Pu/(U+Pu)), the oxygen stoichiometry and the presence of structural defects. Moreover, when the Raman spectrometer is coupled with a confocal optical microscope, these properties can be determined at the local scale and variation maps of the properties can be obtained. Thus, the aim of this work was to develop Raman imaging to determine structural and microstructural properties of (U,Pu)O<sub>2-x</sub> fuels. Then, (U,Pu)O<sub>2-x</sub> pellets with different plutonium contents were studied at the macroscopic scale by Raman spectroscopy, X-Ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy. These characterizations demonstrated that Raman spectroscopy can be used to determine the plutonium content, the O/M ratio and to identify the structural defects. Then, the Raman cartography tool was developed in order to determine these properties at the local scale. The heterogeneity of the cationic distribution in the pellets was imaged and the oxygen stoichiometry was quantified.

The ability of Raman microscopy for characterizing (U,Pu)O<sub>2-x</sub> at the micrometric scale was then demonstrated in this work.

Keywords: Raman microscopy, (U,Pu)O<sub>2</sub> mixed oxides, nuclear fuel



**CEMHTI-CNRS,  
45071Orléans cedex 2**

