

UNIVERSITE AIX-MARSEILLE II
FACULTE DE LUMINY

N^o attribué par la bibliothèque

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE AIX-MARSEILLE II

Spécialité : Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

présentée et soutenue publiquement par

Boris Dorado

le 15 Septembre 2010

Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations

JURY

Guy Tréglià

Président

François Jollet

Rapporteur

Laurent Pizzagalli

Rapporteur

Robin Grimes

Examineur

Mireille Defranceschi

Directrice de thèse

Michel Freyss

Encadrant

*“To become is just like falling asleep.
You never know exactly when it happens”*
Daniel Gildenlöw

Table des matières

Introduction Générale	9
1 Description des méthodes et formalismes théoriques utilisés	15
1.1 Introduction	17
1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité	18
1.2.1 L'approximation Born-Oppenheimer	18
1.2.2 La densité électronique comme variable de base	19
1.3 Les équations de Kohn et Sham	20
1.3.1 La démarche de Kohn et Sham	20
1.3.2 Les équations de Kohn-Sham	20
1.3.3 Approximations standard pour l'échange et la corrélation	22
1.3.4 Limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité	24
1.4 Développement des fonctions d'ondes en ondes planes	24
1.4.1 Le théorème de Bloch	25
1.4.2 Les ondes planes	26
1.5 Méthodes destinées à décrire les variations des fonctions d'onde près des noyaux atomiques	27
1.5.1 Présentation des différentes approches	27
1.5.2 La méthode PAW	28
1.6 Les approximations au-delà de la DFT standard	31
1.6.1 Fonctionnelles hybrides, méthode SIC et LDA+DMFT	32
1.6.2 L'approximation DFT+U	33
1.7 Méthodes spécifiques à la modélisation du comportement des impuretés dans les solides	37
1.7.1 La méthode des supercellules	37
1.7.2 Expressions des grandeurs thermodynamiques relatives au comportement des impuretés	38
1.7.3 Modélisation du magnétisme dans les calculs de structure électronique . .	38

2	Etat de l'art sur le dioxyde d'uranium et les effets d'irradiation dans le combustible	41
2.1	Introduction	43
2.2	Etudes expérimentales du dioxyde d'uranium à basse et haute température . . .	43
2.2.1	La structure fluorine	43
2.2.2	La structure avec distorsion Jahn-Teller à basse température	46
2.3	Etudes expérimentales relatives au comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium	47
2.3.1	Caractérisation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium par spectroscopie d'annihilation de positons	47
2.3.2	Auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans le dioxyde d'uranium . .	48
2.3.3	Comportement du xénon, du krypton et de l'iode dans le dioxyde d'uranium	49
2.4	Etudes en potentiels empiriques du comportement des défauts ponctuels, de l'iode, du krypton et du xénon dans le dioxyde d'uranium	50
2.4.1	Comportement des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium	50
2.4.2	Comportement de l'iode, du krypton et du xénon dans le dioxyde d'uranium	51
2.5	Etudes en DFT et DFT+U du dioxyde d'uranium et du comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium	53
2.5.1	Etude du cristal parfait	53
2.5.2	Comportement des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium	55
2.5.3	Comportement des produits de fission dans le dioxyde d'uranium	57
3	Validation de l'approximation DFT+U pour l'étude du comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium	59
3.1	Introduction	61
3.2	Paramètres des calculs	62
3.3	Atteindre l'état fondamental du dioxyde d'uranium par contrôle des matrices d'occupation	63
3.3.1	Matrices d'occupation diagonales	64
3.3.2	Matrices d'occupation non diagonales	66
3.3.3	Echec de l'approche de Dudarev pour atteindre l'état fondamental de la fluorine lorsque les occupations électroniques ne sont pas contrôlées	67
3.3.4	Comment atteindre systématiquement l'état fondamental	69
3.3.5	Influence des symétries du cristal sur le nombre d'états métastables . . .	70

3.4	Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques du dioxyde d'uranium massif	72
3.4.1	Calcul des propriétés physiques de la phase fluorine	72
3.4.2	La distorsion Jahn-Teller statique à basse température	74
3.5	Influence de l'inclusion du couplage spin-orbite dans les calculs	77
3.6	Conclusion	78
4	Etude en DFT+U de la stabilité des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium	81
4.1	Introduction	83
4.2	Paramètres des calculs	84
4.3	Expressions des énergies de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium	85
4.4	Validation de la méthode de contrôle des occupations électroniques pour le calcul de supercellules fautées	86
4.5	Stabilité et comportement des défauts ponctuels dans la phase fluorine	90
4.5.1	Energies de formation des défauts ponctuels	90
4.5.2	Effet de la distorsion Jahn-Teller sur les énergies de formation	92
4.5.3	Description des modifications structurales et électroniques induites par la présence des défauts ponctuels dans la phase fluorine du dioxyde d'uranium	93
4.5.4	Origine des dispersions observées dans la littérature	100
4.5.5	Comparaison des énergies de formation calculées avec celles reportées dans la littérature	102
4.6	Calcul <i>ab initio</i> du temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium	102
4.7	Conclusion	104
5	Etude en DFT+U de l'auto-diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium	107
5.1	Introduction	109
5.2	Paramètres des calculs	109
5.3	Détermination du mécanisme de diffusion associé à l'auto-diffusion de l'oxygène .	110
5.4	Conclusion	115
6	Etude en DFT+U du comportement de l'iode, du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium	117
6.1	Introduction	119
6.2	Expression des énergies d'incorporation et de solution des hétéroéléments	119

6.3	Stabilité de l'iode, du xénon et du krypton dans les défauts lacunaires du dioxyde d'uranium	120
6.3.1	Cas du krypton et du xénon	121
6.3.2	Cas de l'iode	122
6.4	Description des modifications structurales et électroniques induites par la présence de l'iode, du krypton et du xénon	123
6.4.1	Incorporation en position interstitielle	123
6.4.2	Incorporation dans une lacune d'oxygène	124
6.4.3	Incorporation dans une lacune d'uranium	124
6.4.4	Incorporation dans un défaut de Schottky 1	126
6.5	Discussion sur le comportement du xénon dans le dioxyde d'uranium sous irradiation	127
6.6	Conclusion	127
Conclusion générale		129
Acronymes		135
Table des figures		139
Liste des tableaux		143
Bibliographie		145

Introduction Générale

Le dioxyde d'uranium UO_2 est le combustible nucléaire standard des réacteurs à eau pressurisée (REP). Durant le fonctionnement d'un REP, chaque fission de l'uranium 235 engendre deux nouveaux atomes appelés produits de fission (PF). Les deux PF sont projetés à travers le combustible dans lequel ils vont être ralentis, d'abord par excitations électroniques, ensuite par collisions atomiques. Le ralentissement des PF, et dans une moindre mesure la décroissance α des actinides, crée un nombre important de défauts ponctuels dans le matériau, lesquels gouvernent l'évolution de la microstructure du combustible. De plus, certains défauts ponctuels peuvent agir comme des pièges pour les PF, ce qui influence en retour leur comportement.

La probabilité d'apparition de chaque PF suit une répartition bimodale. Une grande partie des PF engendrés au moment de la fission sont des éléments radioactifs à période de désintégration courte mais ce sont essentiellement les PF ayant des périodes supérieures à quelques jours qui jouent un rôle significatif sur le comportement du dioxyde d'uranium sous irradiation. Les propriétés thermiques, mécaniques et physico-chimiques du combustible oxyde évoluent de manière continue en raison de la présence de ces PF, puisqu'ils influencent directement la conductivité thermique - et donc la température - de l'oxyde, la corrosion de la gaine, l'interaction mécanique oxyde-gaine, ainsi que les réactions avec le caloporteur en cas de rupture de gaine. Enfin, le relâchement des PF gazeux induit une pression accrue sur la gaine du combustible et l'état physico-chimique des différents composés de PF détermine le volume occupé par ces espèces et donc le gonflement du matériau résultant de la fission. La problématique du comportement des défauts ponctuels et des PF dans le combustible nucléaire est par conséquent fondamentale pour la compréhension de l'évolution du combustible sous irradiation.

L'iode, le krypton et le xénon sont trois produits de fission volatils qui apparaissent dans des proportions significativement différentes et qui jouent des rôles bien distincts dans l'oxyde. Le xénon et le krypton sont des gaz rares qui n'interagissent pas chimiquement avec la matrice UO_2 . Ils forment des bulles de gaz qui sont à l'origine du gonflement de l'élément combustible. L'iode, quant à lui, subit des migrations radiale et axiale importantes en cas de transitoire de puissance - donc d'élévation notable de la température du combustible - et est susceptible de s'accumuler au contact de la gaine et ainsi entraîner sa corrosion.

Les méthodes de modélisation à l'échelle atomique constituent la base de la modélisation multi-échelle. Elles donnent accès à des informations importantes qui sont des données d'entrée pour les codes aux échelles supérieures, basés par exemple sur des modèles cinétiques de diffusion à l'échelle du grain ou de plusieurs grains. De plus, le couplage la modélisation atomistique avec les mesures expérimentales permet d'apporter des éléments de réponse sur les grandeurs élémentaires régissant le comportement des défauts ponctuels et des PF dans le combustible.

Le comportement des défauts ponctuels et des PF dans le dioxyde d'uranium est étudié

depuis la fin des années 90 par des calculs de structure électronique, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT). Les premières études effectuées au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) ont été menées par T. Petit *et al.* [1] qui ont étudié les défauts ponctuels dans UO_2 dans l'approximation locale de la densité (local density approximation, LDA) et en utilisant la méthode linéaire d'orbitales de type muffin-tin (linear muffin-tin orbitals, LMTO). Ils se sont ensuite intéressés pour la première fois au comportement du krypton dans l'oxyde [2]. Cependant, la méthode LMTO tend à surestimer les énergies de formation de défauts ponctuels et d'incorporation des PF car elle ne permet pas l'optimisation des positions atomiques autour de l'impureté. Crocombette *et al.* [3, 4] ont par la suite étudié les défauts ponctuels et le comportement de plusieurs PF (krypton, césium, iode, strontium et xénon) dans UO_2 par la méthode pseudopotentiels/ondes planes, toujours dans l'approximation LDA. Par rapport à la méthode LMTO, l'utilisation d'ondes planes pour le développement des fonctions d'onde permet de relaxer les positions atomiques autour de l'impureté et ainsi d'améliorer le calcul des énergies de formation et d'incorporation. Cependant, l'approximation LDA présente des limites maintenant bien connues pour les matériaux dont la densité électronique subit d'importantes variations dans l'espace, et surestime les énergies de liaison des molécules et de cohésion des solides. L'approximation du gradient généralisé (GGA), qui a succédé à la LDA, prend en compte les gradients de densité électronique afin de mieux décrire les variations de densité électronique. En utilisant la fonctionnelle GGA développée par Perdew, Burke et Ernzerhof, Freyss *et al.* [5, 6] ont étudié le comportement des défauts ponctuels, de l'hélium et du xénon dans UO_2 .

Toutes ces études ont permis de générer les premières valeurs d'énergies de formation de défauts ponctuels et d'incorporation de PF dans UO_2 . Cependant, UO_2 est un isolant de Mott qui possède des électrons $5f$ fortement localisés et corrélés, et ni la LDA ou la GGA ne permet de décrire correctement ces fortes corrélations électroniques. Ces deux approximations échouent à reproduire les propriétés électroniques du dioxyde d'uranium qui est calculé métallique plutôt qu'isolant. Afin d'améliorer la description des fortes corrélations des électrons $5f$ de l'uranium, d'autres méthodes doivent être utilisées, comme l'approximation DFT+U, la théorie du champ moyen dynamique (dynamical mean field theory, DMFT) couplée à la LDA, les fonctionnelles hybrides ou la méthode de correction de l'auto-interaction (self-interaction correction, SIC). Plusieurs auteurs [7–10] ont alors appliqué la DFT+U pour la modélisation du dioxyde d'uranium. Cette approximation consiste à ajouter un terme correctif, semblable au terme U de Hubbard [11], aux approximations LDA ou GGA afin de décrire les interactions coulombiennes entre les électrons corrélés situés sur un même atome. Par rapport aux autres méthodes mentionnées ci-dessus destinées à traiter les fortes corrélations électroniques, l'approximation DFT+U avait

déjà donné des résultats satisfaisants sur les oxydes de métaux de transition et de terres rares [12] et présentait l'avantage d'être implémentée dans plusieurs codes de calcul *ab initio*. Elle permettait de plus d'étudier des mailles d'une centaine d'atomes comportant des défauts ponctuels ou des PF, tout en conservant des temps de calcul raisonnables. Cependant, le formalisme DFT+U tend à entraver la convergence du système vers son état fondamental électronique [13, 14], empêchant ainsi d'avoir des informations réellement quantitatives et soulevant des questions quant à l'influence des corrélations sur le comportement des défauts ponctuels et des PF dans UO_2 .

La présente étude a pour objectif de répondre à ces questions, en particulier la stabilité et les propriétés de transport des défauts ponctuels, de l'iode, du krypton et du xénon, tout en tenant compte des fortes corrélations électroniques des électrons $5f$ de l'uranium et des problèmes liés à l'utilisation de l'approximation DFT+U.

Ce travail s'articule en six chapitres. Le premier chapitre présente les méthodes et les formalismes théoriques qui ont été utilisés dans cette thèse. On y présente la DFT, ses approximations courantes, les différents formalismes utilisés pour le traitement des fonctions d'onde et des fortes corrélations dans UO_2 , ainsi que les formalismes spécifiques à l'étude du comportement des défauts ponctuels et des PF dans les matériaux. Le deuxième chapitre présente l'état de l'art sur les études expérimentales et théoriques du dioxyde d'uranium, ses défauts et le comportement des PF. Les chapitres 3 à 6 décrivent le cœur du travail effectué pendant la thèse. Nous mettons en évidence dans le chapitre 3 la présence d'états métastables dans le dioxyde d'uranium et nous montrons comment surmonter ces difficultés en utilisant une méthode de contrôle des occupations électroniques des orbitales $5f$ de l'uranium. Nous utilisons ensuite cette méthode pour valider l'utilisation de l'approximation DFT+U en calculant les propriétés physiques de l'état fondamental du cristal parfait de dioxyde d'uranium. Dans le chapitre 4, nous étendons l'utilisation de la méthode de contrôle des occupations électroniques à des supercellules contenant des défauts ponctuels. Nous montrons que cela permet de s'approcher au plus près de l'état fondamental des supercellules fautées et nous étudions la stabilité des défauts ponctuels. L'étude des mécanismes de migration élémentaires dans le dioxyde d'uranium est explorée dans le chapitre 5. Les résultats obtenus sur le comportement des défauts ponctuels sont corrélés d'une part aux études par dynamique moléculaire classique, afin d'obtenir des informations aux échelles supérieures, d'autre part aux études expérimentales afin d'identifier les défauts lacunaires présents dans UO_2 et de déterminer le mécanisme de diffusion à l'échelle atomique de l'oxygène. Enfin, nous nous intéressons dans le chapitre 6 au comportement de l'iode, du krypton et du xénon dans UO_2 , en vue d'étudier leurs propriétés de migration. Nous étudions leur stabilité relative et les modifications électroniques et structurales induites par leur présence dans l'oxyde.

D'un point de vue plus général, l'objectif de cette étude est par conséquent de mieux com-

prendre le comportement sous irradiation du combustible UO_2 .

Chapitre 1

Description des méthodes et formalismes théoriques utilisés

1.1 Introduction

La grandeur essentielle de tout calcul de structure électronique est l'énergie totale du système dans son état fondamental. Pour la calculer, il est possible d'utiliser des méthodes de chimie quantique (type Hartree-Fock, interactions de configurations, etc.), qui font intervenir directement la fonction d'onde polyélectronique Ψ du système, et de déterminer les solutions approchées de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$, où H est l'hamiltonien total du système. Cependant, de telles méthodes ne sont actuellement pas applicables pour les systèmes cristallins qui contiennent plusieurs dizaines, voire centaines d'atomes.

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord une alternative aux méthodes de fonctions d'onde (section 1.2) : la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT), qui place au premier plan la densité électronique plutôt que la fonction d'onde. Nous montrons comment cette théorie permet de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système une fois que sa densité électronique est calculée. Nous détaillons ensuite (section 1.3) l'approche de Kohn et Sham, basée sur la DFT, qui permet de calculer de manière pratique l'énergie totale de l'état fondamental d'un système polyélectronique. Pour cela, il est nécessaire de résoudre les équations de Kohn-Sham ce qui donne accès aux fonctions d'onde de Kohn-Sham, puis à la densité électronique. L'utilisation d'ondes planes (section 1.4) comme fonctions de base rend difficile le traitement des fortes oscillations de la fonction d'onde près du noyau atomique. Pour résoudre ce problème, on a alors recours à différentes méthodes (section 1.5), et en particulier au formalisme des ondes augmentées par projecteurs (projector augmented wave, PAW). Ce formalisme permet de déterminer la fonction d'onde de Kohn-Sham exacte - et donc la densité électronique - en passant par une pseudo fonction d'onde mathématiquement simple.

Le problème que l'on rencontre cependant dans les matériaux comme le dioxyde d'uranium est que les électrons des couches $5f$ de l'uranium sont fortement localisés près du noyau atomique. Il en résulte une interaction importante entre ces électrons qui sont dits fortement corrélés. Les approximations standard de la DFT ne permettent malheureusement pas de rendre compte de la totalité de ces corrélations. Par conséquent, il est nécessaire d'aller au-delà de ces approximations et d'utiliser une approximation telle que la DFT+U (section 1.6), qui permet de mieux décrire les fortes corrélations électroniques.

Une fois ces fondements théoriques établis, nous décrivons les méthodes qui permettent d'étudier le comportement d'impuretés (défauts ponctuels ou éléments étrangers) dans un solide cristallin (section 1.7). Nous présentons la méthode des supercellules (section 1.7.1), qui permet de minimiser les interactions entre les images périodiques d'une impureté créées par les conditions aux limites périodiques. Nous introduisons ensuite les grandeurs énergétiques d'intérêt pour cette thèse (section 1.7.2) et nous décrivons la façon de modéliser les propriétés magnétiques des solides

dans les calculs de structure électronique (section 1.7.3). Nous présentons également la méthode “nudged elastic band” (NEB), qui est utilisée pour déterminer le chemin de moindre énergie associé à la migration d’une impureté dans un matériau et qui permet de calculer la barrière de migration correspondante (section 1.7.4).

1.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT) dans sa formulation la plus moderne a vu le jour en 1964 dans le célèbre article de P. Hohenberg et W. Kohn [15]. Elle constitue l’affinement ultime de la méthode de Thomas [16] et Fermi [17] dans laquelle la densité électronique $n(\mathbf{r})$ joue un rôle fondamental. La DFT est une théorie des systèmes polyélectroniques corrélés qui est devenue l’outil principal pour les calculs de structure électronique dans la matière condensée mais est aussi très couramment utilisée pour les molécules et autres systèmes finis.

Dans la DFT, la densité électronique $n(\mathbf{r})$ devient la variable de base, c’est-à-dire que *toutes* les propriétés du système sont exprimées à partir de sa densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ dans l’état fondamental. L’approche devient alors très attrayante puisque l’équation pour la densité $n(\mathbf{r})$, qui ne contient que trois variables d’espace, est remarquablement plus simple que l’équation de Schrödinger totale qui fait intervenir $3N$ degrés de liberté pour N électrons.

1.2.1 L’approximation Born-Oppenheimer

Nous cherchons à obtenir l’énergie et la fonction d’onde totales d’un système polyélectronique *via* la résolution de l’équation de Schrödinger indépendante du temps. Cependant, ce calcul représente une tâche considérable et ne peut pas être résolu de manière analytique, même pour une molécule de taille relativement faible. Par exemple, pour le benzène, constitué de 12 noyaux et 42 électrons, cela reviendrait à résoudre une équation aux valeurs propres et dérivées partielles de 162 variables, représentant les coordonnées spatiales des noyaux et des électrons.

L’approximation Born-Oppenheimer permet de simplifier grandement le calcul de la fonction d’onde totale en se basant sur le fait que les masses des électrons sont beaucoup plus faibles que celles des noyaux. La fonction d’onde totale peut alors être séparée en une contribution électronique et une contribution nucléaire :

$$\Psi = \Psi_{\text{electrons}} \times \Psi_{\text{noyaux}}. \quad (1.1)$$

La fonction d’onde électronique est ainsi calculée pour des positions atomiques fixes et les positions d’équilibre des noyaux sont déterminées par minimisation des forces dans le système.

Nous sommes donc ramenés au calcul de la fonction d'onde électronique d'un système de N électrons se déplaçant dans un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ avec une interaction de Coulomb répulsive entre chaque électron. L'hamiltonien de ce système prend alors la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.2)$$

où les sommes portent sur les N électrons du système, $\hat{T}$ représente l'opérateur énergie cinétique des électrons *en interaction* et $\hat{V}$ représente l'opérateur énergie potentielle due au potentiel externe $v(\mathbf{r})$ créé par les noyaux atomiques. Le terme $\hat{U}$ - à ne pas confondre ici avec le terme U de la DFT+U - représente l'opérateur de l'énergie associée à l'interaction coulombienne entre les électrons et rend compte du mouvement corrélé des électrons. Cependant, même en considérant l'approximation Born-Oppenheimer, la résolution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien électronique (1.2) n'est pas envisageable pour des systèmes contenant plus d'une dizaine d'électrons. L'idée de Hohenberg et Kohn a alors été de privilégier l'utilisation de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ à la fonction d'onde électronique.

1.2.2 La densité électronique comme variable de base

L'idée principale derrière la DFT est que la densité électronique $n(\mathbf{r})$ d'un système de N électrons dans un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ détermine ce potentiel de manière unique. Cela signifie que pour une densité donnée $n(\mathbf{r})$, il existe un et un seul potentiel externe $v(\mathbf{r})$ qui génère cette densité. En conséquence, puisque $v(\mathbf{r})$ fixe l'hamiltonien (1.2), alors $n(\mathbf{r})$ détermine implicitement toutes les propriétés dérivables de cet hamiltonien *via* la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante ou non du temps. Ainsi, puisque l'énergie totale E est une fonctionnelle de la densité, alors les énergies cinétiques et potentielles le sont aussi et l'on peut écrire :

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})]. \quad (1.3)$$

On peut donc définir une fonctionnelle universelle, *i.e.* indépendante du potentiel externe $v(\mathbf{r})$, $F[n(\mathbf{r})]$ telle que :

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})]. \quad (1.4)$$

On définit ensuite, pour un potentiel $v(\mathbf{r})$ donné, la fonctionnelle de l'énergie :

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]. \quad (1.5)$$

Si la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est égale à la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$, alors la fonction d'onde Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_0 et l'énergie $E_v[n(\mathbf{r})]$

est égale à l'énergie du système dans son état fondamental E_0 . De plus, le principe variationnel stipule que la fonctionnelle $E_v[\Psi(\mathbf{r})]$ admet un minimum pour $\Psi = \Psi_0$. Puisque Ψ est une fonctionnelle unique de la densité $n(\mathbf{r})$, alors $E_v[n(\mathbf{r})]$ admet un minimum lorsque $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$.

La DFT est donc basée sur deux théorèmes démontrés par Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 : Pour un système quelconque de particules en interaction dans un potentiel externe $v(\mathbf{r})$, le potentiel $v(\mathbf{r})$ est déterminé de façon unique par la densité électronique dans l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Théorème 2 : Pour un potentiel externe $v(\mathbf{r})$ donné, l'énergie du système dans son état fondamental admet un minimum lorsque la densité électronique $n(\mathbf{r})$ est égale à la densité électronique dans l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Par conséquent, le problème gigantesque de la minimisation de E par rapport aux fonctions d'onde à $3N$ variables se transforme en une minimisation de $E_v[n(\mathbf{r})]$ par rapport à la densité électronique $n(\mathbf{r})$ qui ne dépend que des trois variables de l'espace. Il n'est cependant pas possible d'exprimer tous les termes de l'hamiltonien en fonction de la densité électronique. En effet, il n'existe pas de relation connue entre la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie cinétique T , sauf dans le cas simple de N électrons sans interaction. C'est là qu'intervient l'approche de Kohn et Sham, basée sur l'expression de l'énergie cinétique en termes de fonctions d'onde de particules indépendantes.

1.3 Les équations de Kohn et Sham

1.3.1 La démarche de Kohn et Sham

L'idée de Kohn et Sham [18] a été de remplacer le système complexe de N électrons en interaction par un système auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif, comme schématisé sur la figure 1.1.

L'approche de Kohn-Sham conduit à un système d'équations pour des particules *indépendantes*, similaires aux équations de Hartree [19] et qui peut être résolu par des méthodes numériques. Les termes polyélectroniques sont placés dans une *fonctionnelle d'échange et de corrélation*. La résolution des équations de Kohn-Sham donne alors accès à la densité et l'énergie de l'état fondamental du système en interaction.

1.3.2 Les équations de Kohn-Sham

Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie de l'état fondamental d'un gaz inhomogène d'électrons interagissant et se déplaçant dans un potentiel statique $v(\mathbf{r})$ peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$:

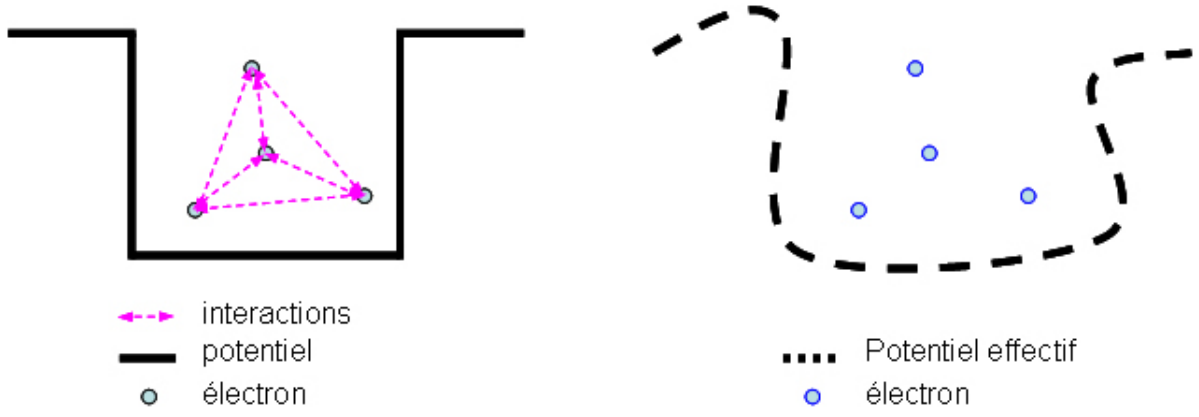


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l’approche de Kohn-Sham, qui consiste à remplacer le système complexe d’électrons en interaction (à gauche) par un système auxiliaire d’électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif (à droite).

$$E_v[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]. \quad (1.6)$$

Si l’on extrait le terme d’interaction coulombienne de la fonctionnelle $F[n(\mathbf{r})]$, on obtient alors :

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[n(\mathbf{r})], \quad (1.7)$$

avec $G[n(\mathbf{r})]$ une fonctionnelle universelle qui contient l’énergie cinétique des électrons *en interaction* ainsi que des termes polyélectroniques. $G[n(\mathbf{r})]$ est alors réécrite sous la forme :

$$G[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.8)$$

où $T_s[n(\mathbf{r})]$ est l’énergie cinétique des électrons *sans interaction* de densité $n(\mathbf{r})$ et $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ est la *fonctionnelle d’échange et de corrélation* du système d’électrons en interaction et de densité $n(\mathbf{r})$. Si l’on substitue (1.8) dans (1.7), on obtient l’expression de l’énergie de Kohn-Sham :

$$E_{KS} = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1.9)$$

Dans l’équation (1.9), tous les termes polyélectroniques ont été placés dans la fonctionnelle d’échange et corrélation $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Les solutions du système de Kohn-Sham peuvent être déterminées en minimisant E_{KS} par rapport à la densité $n(\mathbf{r})$:

$$\delta E_{KS} = \int \frac{\delta E_{KS}}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0. \quad (1.10)$$

Cela conduit à un système d’équations appelées équations de Kohn-Sham, similaires aux équations de Hartree-Fock, qui font intervenir les fonctions d’onde monoélectroniques $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.11)$$

avec

$$\varphi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (1.12)$$

et

$$\mu_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.13)$$

Enfin, la densité électronique du système de Kohn-Sham est donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.14)$$

où N est le nombre total d'électrons. Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues de manière auto-cohérente : il convient de partir d'une première approximation pour $n(\mathbf{r})$, de construire le potentiel et de résoudre l'équation (1.11) afin d'obtenir les ψ_i , puis recalculer la densité électronique $n(\mathbf{r})$ à partir de l'équation (1.14). La densité ainsi calculée doit être identique à celle utilisée au départ, à un critère de convergence près. Sinon, la procédure est réitérée jusqu'à ce que ce soit le cas.

En principe, si la fonctionnelle d'échange et de corrélation était connue exactement, tous les termes polyélectroniques seraient inclus. L'utilisation pratique de la DFT est donc directement reliée à l'exactitude de la fonctionnelle $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$.

1.3.3 Approximations standard pour l'échange et la corrélation

On ne parlera ici que des fonctionnelles les plus utilisées, en particulier les approximations LDA et GGA. Ces approximations ont une forme quasilocale, c'est à dire que l'énergie d'échange et corrélation au point $\mathbf{r}$ dépend des densités électroniques $n(\mathbf{r})$ au point $\mathbf{r}$ et $n(\mathbf{r}')$ au point $\mathbf{r}'$ très près de $\mathbf{r}$. Les fonctionnelles quasilocales s'écrivent donc sous la forme :

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int e_{\text{xc}}(\mathbf{r}, [n(\mathbf{r}')]) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.15)$$

où $e_{\text{xc}}(\mathbf{r}, [n(\mathbf{r}')])$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule au point $\mathbf{r}$.

1.3.3.1 L'approximation locale de la densité (LDA)

La LDA est la plus simple des approximations pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.16)$$

avec $e_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$. Dans la LDA, la partie d'échange est donnée explicitement (en unités atomiques) par :

$$e_{\text{x}}[n(\mathbf{r})] = -\frac{0.458}{r_{\text{s}}}, \quad (1.17)$$

où r_{s} est le rayon d'une sphère contenant un électron. La partie corrélation de la LDA a ensuite été estimée pour la première fois par Wigner [20] et plus récemment par Ceperley et Alder [21] avec des méthodes Monte Carlo.

La LDA est une approximation exacte dans le cas d'un gaz uniforme d'électrons et est une bonne approximation lorsque la densité du système varie peu. Dans les systèmes atomiques (atomes isolés ou molécules), cette condition n'est généralement pas respectée mais la LDA s'est tout de même révélée être performante dans la majorité des cas, avec une bonne précision sur les géométries. Le problème principal de la LDA est cependant la sous-estimation des distances de liaison, et donc la surestimation systématique des énergies de liaison des molécules et de cohésion des solides. On peut expliquer ces erreurs sur les énergies par l'existence en LDA d'une interaction non physique d'un électron avec lui-même, appelée *auto-interaction*, par l'intermédiaire du terme de Coulomb [22].

1.3.3.2 Les approximations du gradient généralisé (GGA)

Le succès et les limites de la LDA ont conduit au développement de plusieurs GGA avec dans la plupart des cas une amélioration significative par rapport la LDA. Les approximations GGA tiennent compte dans leur formulation de l'intensité du gradient de densité $|\nabla n(\mathbf{r})|$ en plus de la valeur de la densité $n(\mathbf{r})$ en chaque point. L'expression générale d'une GGA est donnée par :

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}} = \int e_{\text{x}}^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]F_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.18)$$

où F_{xc} est une fonction sans dimension et $e_{\text{x}}^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange du gaz homogène d'électrons donnée dans l'équation (1.17). Les différentes formulations de la GGA diffèrent par l'expression de la fonction F_{xc} , les deux plus courantes étant celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] et celle de Perdew et Wang (PW91) [24]. L'utilisation de la GGA permet ainsi de corriger la surestimation des énergies de liaison des molécules et de cohésion des solides observée en LDA. Cela conduit à une bonne précision sur les géométries et les énergies des systèmes.

1.3.4 Limitations de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Il n'existe pas de critère véritablement précis permettant de choisir une fonctionnelle en fonction du système étudié. On ne connaît pas non plus de procédure systématique permettant d'améliorer les fonctionnelles existantes, contrairement aux méthodes de chimie quantique. Ensuite, la DFT est une théorie de l'état fondamental et n'est donc pas adaptée à l'étude des états excités. Il existe de plus dans la DFT une interaction non-physique, appelée auto-interaction, représentant l'interaction d'un électron avec lui-même. Le terme d'auto-interaction apparaît dans l'expression de l'énergie d'interaction coulombienne et est en partie responsable de la sous-estimation par la DFT des largeurs de bandes interdites, de la mauvaise description du comportement dissociatif des molécules, ainsi que de l'échec à décrire les électrons fortement localisés. Pour ce dernier aspect, des fonctionnelles au-delà de la DFT standard seront introduites dans la section 1.6. Enfin, la DFT standard ne permet pas de décrire les interactions non-locales, comme les interactions de Van der Waals, et échoue donc à décrire certaines classes de matériaux.

1.4 Développement des fonctions d'ondes en ondes planes

Dans les deux sections précédentes, nous avons décrit l'hamiltonien général nécessaire au calcul de l'énergie totale d'un ensemble d'atomes. Les difficultés rencontrées lors de la mise en pratique de ces formalismes sont nombreuses et d'importants efforts ont été déployés afin de perfectionner les techniques utilisées. Une des difficultés les plus importantes concerne la représentation des fonctions d'onde électroniques de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$ qui se comportent de manière totalement différente près du noyau et dans l'espace entre les noyaux. Près du noyau atomique, les fonctions d'onde oscillent très rapidement tandis que dans la région interatomique, elles prennent une forme relativement lisse.

On distingue principalement deux catégories de fonctions sur lesquelles les fonctions d'onde peuvent être développées. Les premières sont les fonctions localisées, comme les fonctions gaussiennes, les fonctions de Slater ou encore les fonctions de type orbitales atomiques. Ces fonctions présentent l'avantage de pouvoir décrire aisément les fortes oscillations des fonctions d'onde près du cœur, mais souffrent du fait qu'elles dépendent de la position de l'atome. Par conséquent, si l'on souhaite optimiser les positions atomiques en utilisant des fonctions localisées, il est nécessaire de déplacer la base en même temps que les atomes. La deuxième catégorie de fonctions de base sont les ondes planes. L'utilisation d'ondes planes pour le développement des fonctions d'onde a plusieurs avantages :

- Les ondes planes sont mathématiquement simples.

- Le calcul des forces qui s'appliquent sur les atomes est grandement simplifié.
- Les erreurs dues à la troncature de la base peuvent être facilement supprimées en augmentant le nombre d'ondes planes.

Cependant, lorsque les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes, il devient difficile de rendre compte des fortes oscillations près des noyaux, car un nombre très important d'ondes planes doit être utilisé. Il est alors nécessaire de recourir à des méthodes telles que la méthode des pseudopotentiels ou la méthode des ondes augmentées par projecteurs (projector augmented wave, PAW), qui seront présentées dans la section 1.5.

Dans cette thèse, nous avons utilisé des ondes planes pour le développement des fonctions d'onde. Nous présentons dans cette section le formalisme associé.

1.4.1 Le théorème de Bloch

Nous avons vu dans la section 1.3 que l'approche de Kohn-Sham remplace le système polyélectronique en interaction par un système d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif. Puisque les systèmes auxquels nous nous intéressons sont des systèmes cristallins, ce potentiel effectif est périodique, c'est à dire que $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$, avec $\mathbf{R}$ un vecteur du réseau de Bravais défini par :

$$\mathbf{R} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3, \quad (x \in \mathbb{Z}), \quad (1.19)$$

où les $\mathbf{a}_i$ sont les vecteurs unitaires du réseau de Bravais. En outre, les électrons de Kohn-Sham obéissent aux équations de Kohn-Sham (1.11) qui sont des équations de Schrödinger monoélectroniques. Le théorème de Bloch [25] stipule alors que la valeur de la fonction d'onde au point $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ vaut :

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

où n est l'index de bandes : pour un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ donné, il y a plusieurs solutions à l'équation monoélectronique de Schrödinger, qui correspondent à différents niveaux énergétiques discrets. $\mathbf{k}$ est un vecteur du réseau réciproque tel que :

$$\mathbf{k} = y_1 \mathbf{b}_1 + y_2 \mathbf{b}_2 + y_3 \mathbf{b}_3, \quad (y \in \mathbb{R}), \quad (1.21)$$

où les $\mathbf{b}_i$ sont les vecteurs unitaires du réseau réciproque, perpendiculaires aux vecteurs unitaires du réseau de Bravais, et obéissent à la relation $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Par la suite, on omettra les indices et on utilisera la forme simplifiée du théorème de Bloch :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (1.22)$$

1.4.2 Les ondes planes

Le développement en ondes planes est similaire au développement en séries de Fourier à une dimension. Le théorème de Fourier stipule qu'une fonction périodique $f(x)$ de période a telle que $f(x) = f(x + a)$ peut être représentée en termes d'une série infinie d'exponentielles complexes $\exp(2\pi i n x/a)$,

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n \exp(2\pi i n x/a). \quad (1.23)$$

On dit alors que les exponentielles complexes forment une base complète de fonctions ayant la périodicité a . De la même manière, dans le cas à trois dimensions, on dira que les exponentielles complexes $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$ forment une base complète de fonctions ayant la périodicité du réseau de Bravais, avec $\mathbf{G}$ un vecteur du réseau réciproque, défini par :

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3, \quad (n \in \mathbb{Z}). \quad (1.24)$$

On a donc :

$$\exp[i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})] = \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.25)$$

et par conséquent $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$.

Toute fonction périodique peut donc être développée sur une base de fonctions exponentielles complexes $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})$, qui sont des ondes planes de vecteur d'onde $\mathbf{G}$. Il est alors pratique de définir des ondes planes normalisées :

$$\phi_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.26)$$

où Ω est le volume de la maille dans l'espace direct.

Les fonctions d'onde de Kohn-Sham peuvent donc être développées sur une base d'ondes planes :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.27)$$

En principe, la somme porte sur tous les vecteurs $\mathbf{G}$ du réseau réciproque. En pratique, il est nécessaire de tronquer le développement et de n'inclure que les vecteurs d'onde dont la norme est inférieure à une valeur seuil G_{cut} . Il est utile de noter qu'une onde plane de vecteur d'onde $\mathbf{G}$ est la fonction d'onde d'une particule libre se déplaçant avec l'énergie cinétique $\hbar^2 G^2 / 2m$. Le fait d'imposer une norme limite pour les vecteurs d'onde revient donc à imposer une énergie limite, appelée *énergie de coupure* et notée E_{cut} :

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2 G_{\text{cut}}^2}{2m}. \quad (1.28)$$

La somme porte alors sur tous les vecteurs $\mathbf{G}$ qui satisfont :

$$\frac{\hbar^2 G^2}{2m} < E_{\text{cut}}. \quad (1.29)$$

On notera de plus qu'imposer une énergie de coupure revient à restreindre les degrés de liberté de la minimisation d'énergie. En effet, plus l'énergie de coupure est élevée, plus il y a de coefficients disponibles pour la minimisation. Par conséquent, lorsque l'énergie de coupure augmente, l'énergie totale diminue. En pratique, il faudra donc s'assurer que le nombre d'ondes planes dans le développement est suffisant pour qu'une augmentation de l'énergie de coupure n'entraîne plus de variation significative de l'énergie totale.

1.5 Méthodes destinées à décrire les variations des fonctions d'onde près des noyaux atomiques

1.5.1 Présentation des différentes approches

Comme mentionné dans la section précédente, le développement des fonctions d'onde en ondes planes rend difficile le traitement des fortes oscillations de la fonction d'onde près du noyau atomique. Différentes approches ont été développées afin de résoudre ce problème. D'une part, les méthodes linéaires consistent à séparer la fonction d'onde en deux parties. Dans une sphère située autour du noyau, la fonction d'onde oscille rapidement et est développée sur une base de fonctions localisées. En dehors de la sphère, la fonction d'onde est plus lisse et est développée sur une base d'ondes planes. D'autre part, les méthodes pseudopotentiels consistent à remplacer le potentiel coulombien des noyaux et les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif ionique (un pseudopotentiel) agissant sur les électrons de valence. La fonction d'onde exacte devient alors une pseudo fonction d'onde sans oscillation qui peut ainsi être efficacement développée en ondes planes.

La méthode des ondes augmentées par projecteurs (projector augmented wave, PAW) est une méthode qui combine la simplicité du formalisme des méthodes pseudopotentiels avec la précision des méthodes linéaires. C'est cette méthode qui a été utilisée dans cette thèse et nous la présentons donc en détails.

1.5.2 La méthode PAW

1.5.2.1 Principe de la méthode PAW

La méthode PAW consiste à séparer la fonction d'onde exacte en deux parties :

- Dans une sphère Ω_R située autour du noyau, appelée sphère PAW, la fonction d'onde oscille rapidement. Elle est développée sur une base d'ondes *partielles*, calculées par résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.
- En dehors de la sphère, la fonction d'onde est plus lisse. Elle est développée sur une base d'ondes planes.

Cependant, les fortes oscillations de la fonction d'onde réelle près du noyau atomique rendent compliqué le traitement numérique. L'idée est alors d'utiliser une transformation linéaire qui relie la fonction d'onde réelle à une pseudo fonction d'onde, plus lisse, qui rend le traitement numérique plus aisé.

1.5.2.2 L'équation maîtresse de la méthode PAW

On relie la fonction d'onde de Kohn-Sham monoélectronique $|\psi\rangle$ réelle à une pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ grâce à une transformation linéaire $\mathcal{T}$ telle que :

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle, \quad (1.30)$$

et

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R. \quad (1.31)$$

Dans l'équation (1.31), les $\hat{\mathcal{T}}_R$ sont des contributions locales, appelées corrections PAW, centrées sur un atome à la position $\mathbf{R}$ et qui n'ont d'action qu'à l'intérieur de la sphère PAW. En dehors de la sphère PAW, l'équation (1.31) implique que la fonction d'onde réelle coïncide avec la pseudo fonction d'onde.

En combinant les équations (1.30) et (1.31), on obtient :

$$|\psi\rangle = (1 + \sum_R \hat{\mathcal{T}}_R)|\tilde{\psi}\rangle. \quad (1.32)$$

A l'intérieur des sphères PAW, les corrections sont ajoutées à la pseudo fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$. Ces corrections sont notées $|\psi\rangle_{\Omega_R}$ et $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}$ et sont respectivement les expressions de la fonction d'onde réelle et de la pseudo fonction d'onde à l'intérieur des sphères PAW. La fonction d'onde réelle est donc exprimée de la façon suivante :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + |\psi\rangle_{\Omega_R} - |\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}. \quad (1.33)$$

A l'intérieur des sphères PAW, $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}$ peut être développée sur une base de pseudo ondes partielles $|\tilde{\phi}_{RLn}\rangle$. Les indices représentent respectivement le site atomique R , le moment angulaire $L = (l, m)$ et un indice additionnel n destiné à différencier plusieurs ondes partielles localisées sur un même site R et possédant le même moment angulaire L . Pour la suite, nous utiliserons une notation simplifiée $|\tilde{\phi}_{RLn}\rangle \equiv |\tilde{\phi}_i\rangle$, avec $i = RLn$. On a alors :

$$|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad \text{dans la sphère PAW.} \quad (1.34)$$

En appliquant la transformation $\mathcal{T}$ sur les pseudo ondes partielles $|\tilde{\phi}_i\rangle$, nous obtenons les ondes partielles réelles correspondantes $|\phi_i\rangle$, sur lesquelles nous développons la fonction d'onde réelle :

$$|\psi\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad \text{dans la sphère PAW.} \quad (1.35)$$

Par conséquent, nous avons maintenant l'expression de la fonction d'onde réelle $|\psi\rangle$ en fonction des $|\tilde{\psi}\rangle$, $|\phi_i\rangle$ et $|\tilde{\phi}_i\rangle$:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle c_i - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i. \quad (1.36)$$

L'équation (1.36) est l'équation maîtresse de la méthode PAW. A l'extérieur des sphères PAW, les contributions locales (2^e et 3^e termes) s'annulent et la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde. A l'intérieur des sphères PAW, la fonction d'onde réelle est égale à la pseudo fonction d'onde à laquelle on ajoute une correction PAW locale. L'équation (1.36) peut être schématisée comme sur la figure 1.2 : la fonction d'onde réelle (à gauche de l'équation) est relativement lisse dans la région interatomique (en jaune) alors qu'elle oscille rapidement dans la région près du noyau (en bleu). Elle est alors décomposée en la somme de la pseudo fonction d'onde, qui est lisse dans toutes les régions de l'espace, et des ondes partielles à l'intérieur des sphères PAW. Cependant, comme les contributions dans les sphères PAW ont déjà été prises en compte dans la pseudo fonction d'onde, il est nécessaire de les retrancher de la somme. Le dernier terme est donc un terme de double-comptage.

Une fois que la transformation $\mathcal{T}$ est connue, il est alors possible d'obtenir les propriétés physiques du système, par exemple une observable A , soit à partir de la fonction d'onde réelle en calculant la valeur moyenne $\langle A \rangle$ de l'opérateur A :

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad (1.37)$$

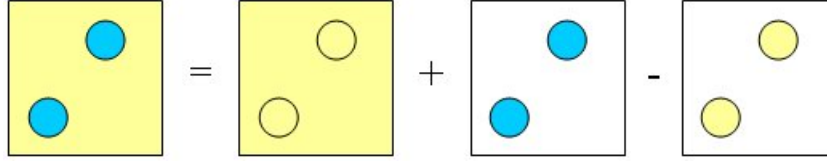


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de l'équation maîtresse de la méthode PAW.

soit à partir de la pseudo fonction d'onde en utilisant le pseudo opérateur $\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger A \mathcal{T}$:

$$\langle A \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi} \rangle. \quad (1.38)$$

1.5.2.3 Détermination des coefficients de développement en ondes partielles : les fonctions projecteurs

Dans l'équation (1.36), les coefficients c_i du développement en ondes partielles doivent être déterminés. Ils sont identiques pour les pseudo ondes partielles et les ondes partielles réelles et sont définis comme les produits scalaires de la pseudo fonction d'onde avec des *fonctions projecteurs* $\tilde{p}_i$:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (1.39)$$

Il y a exactement un projecteur $\tilde{p}_i$ pour chaque onde partielle (pseudo et réelle). A l'intérieur des sphères PAW, on peut donc exprimer les pseudo fonctions d'onde en termes de projecteurs :

$$|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R} = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (1.40)$$

Dans les sphères PAW, $|\tilde{\psi}\rangle_{\Omega_R}$ doit être égale à $|\tilde{\psi}\rangle$, ce qui conduit à :

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1, \quad (1.41)$$

et

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (1.42)$$

En résumé, la méthode PAW définit une transformation linéaire qui établit un lien entre une fonction d'onde réelle et une pseudo fonction d'onde numériquement adaptée. Grâce à cette transformation, la fonction d'onde réelle peut être déterminée à partir de la pseudo fonction d'onde *via* la relation (1.36). Les trois grandeurs qui déterminent la transformation linéaire sont donc :

- Les ondes partielles réelles $|\phi_i\rangle$ dans les sphères PAW qui sont obtenues en intégrant l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé.
- Pour chaque onde partielle réelle $|\phi_i\rangle$, la pseudo onde partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ qui coïncide avec $|\phi_i\rangle$ hors de la sphère PAW.
- Pour chaque pseudo onde partielle, la fonction projecteur $\tilde{p}_i$ qui est localisée dans la sphère PAW et qui obéit à la relation $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

1.5.2.4 Les états de cœur dans la méthode PAW

Nous n'avons jusqu'à maintenant parlé que des fonctions d'onde de valence. Les fonctions d'onde réelles de cœur sont décomposées de la même façon que les fonctions d'onde de valence. On notera toutefois quelques différences. Tout d'abord, il n'y a pas besoin de spécifier des fonctions projecteurs pour les états de cœur et les coefficients de développement en ondes partielles valent tous 1. De plus, dans l'approximation des cœurs gelés, les états de cœur sont importés de ceux de l'atome isolé, comme dans les méthodes pseudopotentiels. La méthode PAW tient compte de la densité de charge des états de cœur et permet ainsi d'obtenir l'énergie totale des électrons de valence et des électrons de cœur gelés. La méthode PAW offre cependant la possibilité d'optimiser les électrons de cœur durant le cycle auto-cohérent.

1.6 Les approximations au-delà de la DFT standard

La DFT standard, bien que performante pour beaucoup de systèmes, échoue à décrire certaines classes de matériaux, comme les isolants de Mott (oxydes de métaux de transition ou composés et éléments de terres rares ou d'actinides), qui possèdent des électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés. Dans le cas du dioxyde d'uranium par exemple, la DFT standard le calcule comme métallique alors qu'il est isolant. Afin de modéliser correctement ces fortes corrélations électroniques, il est nécessaire d'utiliser des approximations au delà de la DFT standard, telles la DFT+U, la méthode SIC, les fonctionnelles hybrides ou la DMFT couplée à la LDA.

Dans cette thèse, nous avons utilisé l'approximation DFT+U pour prendre en compte les corrélations électroniques. C'est une approximation qui a déjà donné de très bons résultats sur d'autres matériaux fortement corrélés et c'est à l'heure actuelle la seule approximation qui permet d'étudier des supercellules d'une centaine d'atomes contenant des impuretés tout en conservant des temps de calcul raisonnables. Les autres méthodes mentionnées ci-dessus n'ont été que très récemment implémentées dans les codes de calcul utilisés pour l'étude de solides cristallins. Cependant, leurs futurs développements et l'augmentation constante de la puissance des outils de calcul en font incontestablement des alternatives intéressantes de l'approximation DFT+U. Dans

cette section, nous décrirons tout d’abord brièvement les principes des fonctionnelles hybrides, de la méthode SIC et de la LDA+DMFT, avant de détailler l’approximation DFT+U qui a été utilisée dans ce travail.

1.6.1 Fonctionnelles hybrides, méthode SIC et LDA+DMFT

1.6.1.1 Les fonctionnelles hybrides

Tout comme l’approximation DFT+U, les fonctionnelles hybrides [26–28] sont des classes de fonctionnelles pour l’échange et la corrélation. Elles font cependant intervenir une partie de l’échange exact de la théorie Hartree-Fock. Une fonctionnelle hybride est généralement construite comme une combinaison linéaire de la fonctionnelle d’échange exact Hartree-Fock avec les fonctionnelles d’échange et corrélation LDA ou GGA. Les paramètres qui déterminent le poids de chaque fonctionnelle sont des paramètres empiriques qui sont ajustés sur des propriétés thermodynamiques mesurées expérimentalement ou calculées avec précision. Les deux fonctionnelles hybrides les plus utilisées actuellement sont les fonctionnelles PBE0 [26] et HSE [27].

1.6.1.2 La méthode de correction de l’auto-interaction (SIC)

Les approximations LDA ou GGA introduisent un terme d’auto-interaction non physique qui représente l’interaction coulombienne d’un électron avec lui-même. Bien que non significative dans le cas d’électrons itinérants, cette auto-interaction peut avoir des effets importants dans le cas d’électrons localisés. La méthode SIC [29] consiste à ajouter une correction à l’énergie LDA ou GGA qui va localiser les électrons sur les orbitales et supprimer l’énergie d’auto-interaction. Le formalisme SIC est donc très similaire à celui utilisé dans l’approximation DFT+U mais ne fait cependant pas intervenir de paramètres d’interaction coulombienne. Il est toutefois nécessaire de déterminer le nombre d’électrons localisés et itinérants dans le système.

1.6.1.3 La théorie du champ moyen dynamique couplée à la LDA (LDA+DMFT)

Les approximations LDA et GGA permettent de décrire de manière satisfaisante beaucoup de matériaux faiblement corrélés, tandis que la DFT+U est appropriée pour la description des isolants de Mott, où les corrélations sont bien plus importantes. La DMFT [30, 31], couplée à la LDA, permet de décrire l’ensemble des matériaux faiblement et fortement corrélés, en passant par ceux dont les électrons ont un comportement intermédiaire. Pour cela, on ajoute au formalisme DFT+U la prise en compte des fluctuations quantiques locales. La LDA+DMFT, tout comme la DFT+U, fait donc intervenir un paramètre dans son formalisme.

1.6.2 L'approximation DFT+U

L'approximation DFT+U est une *correction* apportée aux fonctionnelles DFT standard (LDA ou GGA). Elle a été introduite pour la première fois par Anisimov [32] pour traiter les matériaux corrélés. Le principe consiste à ajouter aux fonctionnelles LDA ou GGA un terme correctif qui décrit les répulsions entre électrons fortement localisés. Cette interaction additionnelle n'est alors appliquée qu'entre les orbitales à fort caractère atomique localisées sur un même site (les orbitales $5f$ dans le cas des actinides).

Dans sa formulation la plus simple, l'action de la DFT+U est de peupler des orbitales bien particulières puis d'abaisser les énergies des orbitales remplies et d'augmenter celles des orbitales vides. Le caractère itinérant des électrons, comme décrit par la LDA ou la GGA, est par conséquent atténué voire totalement supprimé si l'interaction additionnelle est assez élevée. Cela a pour effet, dans des conditions appropriées, de favoriser les états isolants par rapport aux états métalliques et ainsi de corriger des erreurs connues de la LDA ou de la GGA. L'utilisation de la DFT+U s'est donc avérée satisfaisante pour la description de nombreux matériaux fortement corrélés [12].

1.6.2.1 La fonctionnelle de l'énergie en DFT+U

La fonctionnelle de l'énergie dans l'approximation DFT+U se présente de la manière suivante :

$$E^{\text{DFT+U}} = E^{\text{DFT}} + E_{\text{Hub}} - E_{\text{dc}}. \quad (1.43)$$

Le premier terme de l'équation (1.43) représente la contribution de la DFT standard à l'énergie totale. C'est la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham donnée dans l'équation (1.9) avec la LDA ou la GGA comme fonctionnelle d'échange et de corrélation. Le deuxième terme représente le terme correctif qui prend en compte les fortes corrélations des électrons localisés. Ce terme est appelé terme de *Hubbard* car il prend une forme équivalente à celle du terme U du modèle de Hubbard [11]. Il est aussi appelé terme d'*interaction directe* car il représente l'interaction coulombienne directe entre les électrons localisés. Enfin, le dernier terme de l'équation (1.43) représente le terme de *double comptage*. Ce terme n'est pas spécifique au formalisme DFT+U. Il est en fait requis dans toutes les méthodes qui ajoutent des termes de corrélations à la fonctionnelle DFT standard. La nécessité d'avoir recours à un terme de double comptage est une conséquence du succès de la LDA ou de la GGA qui arrivent à décrire de façon correcte une partie des corrélations électroniques. Par conséquent, si l'on ajoute un terme pour décrire ces corrélations, il est nécessaire de soustraire la contribution de la LDA ou de la GGA.

1.6.2.2 Les différentes approximations de la DFT+U

L'approximation DFT+U est une classe de fonctionnelles. Chaque fonctionnelle possède la même forme donnée par l'équation (1.43) et diffère par le choix :

- de la fonctionnelle DFT d'échange et corrélation (LDA ou GGA).
- du terme de double-comptage E_{dc} .
- des valeurs des termes U et J contenus dans E_{Hub} .
- de la méthode de projection des orbitales de Kohn-Sham afin de calculer les occupations électroniques des orbitales. Cependant, avec des valeurs de U et J égales et avec le même terme de double-comptage, deux calculs d'occupations électroniques utilisant deux méthodes de projection différentes donneront des résultats similaires [33].

Le terme de Hubbard

Les deux approches les plus utilisées pour décrire l'interaction coulombienne *via* le terme de Hubbard ont été respectivement introduites par Liechtenstein [34] et Dudarev [35]. L'approche de Dudarev est une version simplifiée de l'approche de Liechtenstein et fait intervenir la différence $(U - J)$, contrairement à l'approche de Liechtenstein dans laquelle les termes U et J interviennent séparément. Cependant, quelque soit l'approximation DFT+U utilisée, le terme d'interaction de Hubbard peut s'écrire de la forme suivante [33] :

$$E_{Hub} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'}, \quad (1.44)$$

où n_m^σ est le nombre d'électrons sur l'orbitale (m, σ) et $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ l'élément de matrice d'interaction coulombienne. $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ représente la valeur de l'interaction coulombienne entre l'électron de spin σ situé sur l'orbitale m et celui de spin σ' situé sur l'orbitale m' . $W_{mm'}^{\sigma\sigma'}$ s'exprime en fonction des contributions directe et d'échange :

$$W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = (U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}). \quad (1.45)$$

D'un point de vue physique, la matrice W contient toutes les informations relatives à l'interaction coulombienne entre les électrons localisés. Si les spins des deux électrons sont différents ($\sigma \neq \sigma'$), l'interaction d'échange $J_{mm'}$ disparaît et il ne reste que l'interaction coulombienne directe $W_{mm'}^{\sigma\sigma'} = U_{mm'}$. On notera que les termes diagonaux de la matrice coulombienne W ne sont pas pris en compte dans l'équation (1.44), puisque la somme porte sur les $m\sigma \neq m'\sigma'$. Il n'y a donc aucune auto-interaction dans le terme de Hubbard.

Le terme de double comptage

Il existe plusieurs formes pour le terme de double-comptage. Dans l'approche dite autour du

champ moyen (around mean field, AMF), introduite par Czyżyk et Sawatzky [36], le terme prend la forme suivante :

$$E_{\text{dc}}^{\text{AMF}} = \frac{1}{2}UN^2 - \frac{U + 2lJ}{2l + 1} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2, \quad (1.46)$$

où N est le nombre total d'électrons, N_{σ} est le nombre total d'électrons de spin σ et l est le nombre quantique secondaire des orbitales sur lesquelles la correction DFT+U est appliquée. Dans la limite totalement localisée (fully localized limit, FLL), aussi introduite par Czyżyk [36], le terme de double comptable s'exprime de la façon suivante :

$$E_{\text{dc}}^{\text{FLL}} = \frac{1}{2}UN(N - 1) - \frac{1}{2}J \sum_{\sigma} (N_{\sigma}^2 - N_{\sigma}). \quad (1.47)$$

Ylvisaker *et al.* [33] ont montré que de façon générale, l'approche AMF tend à favoriser les états polarisés en spin tandis que l'approche FLL - qui a été utilisée dans cette thèse - tend à réduire l'intensité des moments magnétiques, voire à supprimer leur formation.

1.6.2.3 Les matrices d'occupation

Les matrices d'occupation sont des matrices qui décrivent les occupations électroniques des orbitales corrélées. Elles jouent un rôle fondamental dans l'approximation DFT+U.

Le *nombre d'occupation* d'une orbitale correspond au nombre d'électrons dans cette orbitale. On l'écrit généralement sous la forme n_m^{σ} , avec m le nombre quantique de l'orbitale et σ la projection du spin ($\uparrow$ ou $\downarrow$). Le nombre d'occupation est compris entre 0 et 1 car il n'est pas possible de mettre plus d'un électron de spin donné dans une orbitale. Pour un groupe d'orbitales, par exemple les orbitales f , m peut prendre 7 valeurs différentes, de -3 à $+3$. Pour chacune des orbitales, il y a un nombre d'occupation n_m^{σ} et l'ensemble de tous les nombres d'occupation constituent une *matrice d'occupation*. Ci-dessous est représentée une matrice d'occupation dans le cas d'orbitales f de spin $\uparrow$:

$$n_{m,m'}^{\uparrow} = \begin{pmatrix} n_{-3,-3}^{\uparrow} & n_{-3,-2}^{\uparrow} & \cdots & \cdots & n_{-3,+3}^{\uparrow} \\ n_{-2,-3}^{\uparrow} & n_{-2,-2}^{\uparrow} & \ddots & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & n_{+2,+2}^{\uparrow} & n_{+2,+3}^{\uparrow} \\ n_{+3,-3}^{\uparrow} & \cdots & \cdots & n_{+3,+2}^{\uparrow} & n_{+3,+3}^{\uparrow} \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

Le formalisme DFT+U est indépendant du système de coordonnées. On dit qu'il est rotationnellement invariant [34]. Cette invariance implique qu'il est toujours possible de trouver une base dans laquelle les matrices d'occupation sont diagonales.

1.6.2.4 La DFT+U est-elle totalement *ab initio* ?

D'un point de vue purement théorique, la DFT+U ne respecte pas le principe variationnel. Elle n'est donc pas totalement *ab initio*. Cependant, les valeurs de U et J qui interviennent dans le formalisme peuvent être soit déterminées expérimentalement, soit calculées de manière *ab initio* en utilisant l'approximation LDA sous contrainte.

Dans le cas qui nous intéresse (le dioxyde d'uranium), nous avons utilisé les valeurs de U et J déterminées expérimentalement dans UO_2 massif *via* l'analyse de spectres de photoémission de rayons X [37]. Une fois que des valeurs de U et J sont déterminées dans un matériau donné, il n'est *a priori* pas nécessaire de les modifier lorsque des impuretés (défauts ponctuels ou produits de fission) sont incorporées dans la structure. D'une part, dans le cas de UO_2 , les valeurs de U et J dépendent essentiellement de l'hybridation entre les orbitales $5f$ de l'uranium et $2p$ de l'oxygène [37]. Or, l'hybridation de ces orbitales est globalement peu modifiée par la présence d'une impureté dans le matériau, en particulier loin de l'impureté, comme cela a été vérifié par l'analyse des courbes de densités d'états issues des calculs *ab initio*. D'autre part, les termes U et J décrivent l'interaction entre les électrons corrélés situés sur un même atome et apparaissent donc comme des interactions *intra atomiques*. Compte tenu de la forte localisation des électrons f près des noyaux, il est peu probable que la présence d'une impureté modifie de façon significative la nature même de l'interaction entre ces électrons. Dans les cas où interviennent des cations de valence supérieure (5+) ou inférieure (3+) à celle de l'uranium dans UO_2 massif (4+), les modifications de charge sont directement prises en compte dans la matrice d'interaction coulombienne W .

1.6.2.5 Les états métastables en DFT+U

Dans son formalisme, l'approximation DFT+U localise les électrons fortement corrélés sur des orbitales bien particulières, au contraire de la DFT standard qui, dans le cas de UO_2 , remplit toutes les orbitales avec des occupations électroniques fractionnaires. C'est la raison pour laquelle UO_2 est calculé métallique plutôt qu'isolant en LDA ou GGA. La contrepartie de la localisation des électrons est qu'il existe alors de nombreuses possibilités de remplissages des orbitales corrélées par les électrons. Ceci conduit à la présence de multiples minima d'énergie (état fondamental et états métastables) et seul un de ces remplissages électroniques correspond à celui de l'état fondamental. Il est donc nécessaire de s'assurer que cet état fondamental est atteint dans tous les calculs DFT+U. Une méthode pour y parvenir consiste à tester plusieurs remplissages électroniques et à déterminer celui qui correspond à l'état de plus basse énergie. Une telle méthode a déjà été utilisée pour l'étude en DFT+U de différents matériaux corrélés, comme le cérium [13, 38], les nitrures de terre rare [14] ou encore les oxydes de plutonium [39],

et son application à UO_2 sera présentée dans le chapitre 3.

1.7 Méthodes spécifiques à la modélisation du comportement des impuretés dans les solides

1.7.1 La méthode des supercellules

La méthode de modélisation des solides infinis consiste à répéter une maille unitaire périodiquement dans les trois dimensions de l'espace. On dit alors que les conditions aux limites sont périodiques. Lorsqu'un défaut ponctuel ou un produit de fission est incorporé dans la maille unitaire, ce dernier interagit donc avec les images créées par la périodicité du réseau, en particulier lorsque le paramètre de maille est faible. Hormis dans le cas où l'on souhaite étudier des concentrations extrêmement importantes d'impuretés, cette interaction n'est généralement pas souhaitée et doit être minimisée. Pour cela, on crée une supercellule, définie comme l'expansion de la maille unitaire dans différentes directions de l'espace. La méthode des supercellules est schématisée sur la figure 1.3 : la maille unitaire est représentée en bleu à gauche et la supercellule, en bleu à droite, est définie comme l'expansion de trois mailles unitaires dans chaque direction de l'espace. On voit alors que dans la supercellule, les distances entre les images sont plus importantes, minimisant ainsi leurs interactions par rapport au cas avec la maille unitaire.

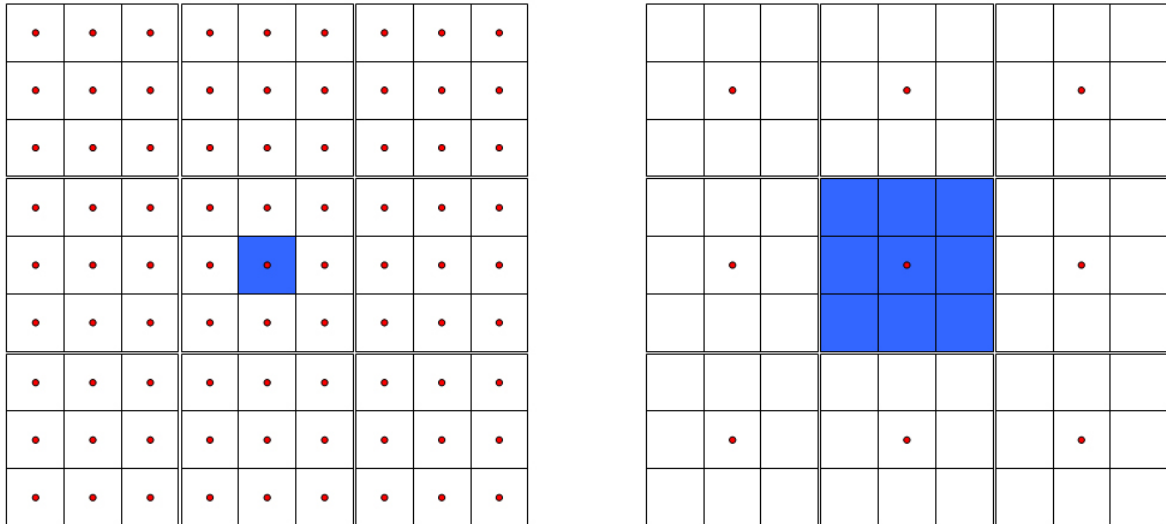


FIGURE 1.3 – Schéma en deux dimensions de la méthode des supercellules, destinée à minimiser les interactions entre une impureté (défaut ponctuel ou produit de fission) et ses images créées par la périodicité du réseau.

1.7.2 Expressions des grandeurs thermodynamiques relatives au comportement des impuretés

1.7.2.1 Relation entre l'énergie interne U et l'enthalpie libre G

La grandeur thermodynamique issue des calculs de structure électronique est l'énergie interne U , appelée énergie totale. D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne U et l'enthalpie H sont reliées par la relation suivante :

$$H = U + pV, \quad (1.49)$$

où p et V sont la pression et le volume du système, respectivement. Dans les calculs de structure électronique où le volume du système est le volume à l'équilibre, la pression finale du système est pratiquement nulle, et l'on peut donc considérer que $H \approx U$.

L'enthalpie libre G peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie H grâce à la relation :

$$G = H - TS, \quad (1.50)$$

où T et S sont respectivement la température et l'entropie du système. Là encore, la température du système dans les calculs *ab initio* est nulle car les vibrations thermiques des atomes ne sont pas prises en compte. Cette approximation n'est cependant pas particulièrement restrictive car dans les solides, la variation de l'enthalpie G en fonction de la température est faible et on a donc $G \approx H \approx U$.

En conclusion, l'énergie interne U déterminée par le calcul de structure électronique peut être directement comparée avec l'enthalpie libre G puis reliée aux enthalpies libres de réaction $\Delta_r G$ associées aux phénomènes d'intérêt pour notre étude, comme la formation de défauts ponctuels ou l'incorporation d'impuretés dans le matériau.

Dans le reste de notre étude, toutes les énergies (enthalpies H , enthalpies libres G et énergies internes U) seront assimilées à l'énergie totale et seront notées E .

1.7.3 Modélisation du magnétisme dans les calculs de structure électronique

Le dioxyde d'uranium possède une phase antiferromagnétique au-dessous de 30 K et une phase paramagnétique au-dessus. Du point de vue des calculs, la description du magnétisme se fait *via* la prise en compte de la polarisation de spin, qui donne accès au moment magnétique de spin, et du couplage spin-orbite, qui donne accès au moment magnétique orbital et à l'anisotropie magnéto-cristalline. Nous décrivons dans cette section les ordres magnétiques d'intérêt pour cette thèse ainsi que la façon de les modéliser.

Paramagnétisme : Un matériau est dit paramagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont orientés de façon aléatoire. Il n’y a donc pas d’aimantation spontanée dans un matériau paramagnétique. Cependant, sous l’effet d’un champ magnétique extérieur, le matériau acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que ce champ extérieur. Si l’on souhaite modéliser le paramagnétisme, il est nécessaire d’une part de considérer une supercellule de taille suffisamment importante pour modéliser l’ordre aléatoire, d’autre part de prendre en compte la non colinéarité des spins, avec ou sans couplage spin-orbite. La modélisation du paramagnétisme est donc complexe.

Ferromagnétisme : Un matériau est dit ferromagnétique lorsque les moments magnétiques portés par les atomes sont tous orientés dans le même sens. C’est donc un magnétisme colinéaire et sa modélisation consiste à aligner les spins dans la même direction de l’espace.

Antiferromagnétisme : Dans un matériau antiferromagnétique, les interactions d’échange entre les spins électroniques localisés tendent à aligner les spins plus proches voisins dans la même direction mais avec des orientations opposées. Il en résulte une aimantation totale nulle, mais qui peut devenir importante sous l’effet d’un champ magnétique extérieur. Si l’antiferromagnétisme est colinéaire, sa modélisation consiste à alterner les signes des moments magnétiques atomiques de façon à ce que l’aimantation totale soit nulle. S’il est non colinéaire au contraire, on retrouve les mêmes difficultés qu’avec le paramagnétisme, mais avec un ordre magnétique à courte ou longue distance, ce qui permet de diminuer la taille de la maille à modéliser.

1.7.4 Etude des chemins de migration par la méthode Nudged Elastic Band

Un état de transition (aussi appelé *point col*) dans un mécanisme de diffusion est défini comme le point le plus haut en énergie le long d’un chemin de migration. L’énergie totale et les propriétés vibrationnelles des états de transition sont importantes car elles permettent entre autres de calculer la barrière de migration et le coefficient de diffusion associés à un mécanisme donné. Cependant, déterminer l’état de transition est une tâche complexe qui ne peut pas être effectuée par une simple minimisation d’énergie. De plus, la détermination *ab initio* des états de transition met en jeu des calculs très lourds de plusieurs centaines de processeurs.

Afin de déterminer l’état de transition, il est d’abord nécessaire de déterminer le chemin de migration le plus pertinent. Le chemin de moindre énergie (minimum energy path, MEP) est typiquement le chemin le plus probable pour relier un état initial et un état final lors d’un phénomène de diffusion. La méthode Nudged Elastic Band (NEB) [40] est une méthode statique destinée à trouver le MEP en construisant un ensemble d’images entre les états initial et final. Une interaction élastique (de type ressort) est tout d’abord ajoutée entre les images

adjacentes afin de garantir la continuité du chemin de migration, imitant ainsi le comportement d'un élastique (elastic band). Les différentes configurations de l'élastique sont ensuite optimisées par minimisation des forces agissant sur les images pour converger vers le MEP. La méthode NEB présente toutefois une caractéristique essentielle qui la distingue d'autres méthodes de détermination du MEP. Dans la méthode NEB, les forces sont projetées (nudged) de façon à ce que les forces élastiques (artificielles) n'interfèrent pas avec la convergence de l'élastique en MEP. De plus, la force réelle qui s'applique sur chaque image ne modifie la distribution des images le long du chemin de migration. Ainsi, la méthode NEB n'optimise que la composante de la force réelle perpendiculaire au chemin de migration et la composante de la force élastique parallèle au chemin de migration.

Une fois que le MEP est déterminé, l'état de transition correspond à l'état de plus haute énergie le long du chemin. La barrière de migration associée est alors définie comme l'énergie de migration et est calculée par la différence d'énergie totale entre l'état de transition et l'état initial ou final, selon les énergies totales relatives.

La méthode NEB a été appliquée avec succès sur un grand nombre de systèmes. Néanmoins, elle nécessite de connaître *a priori* les états initial et final pour pouvoir être appliquée, mais aussi de disposer au préalable d'un chemin de migration probable. Ce dernier point peut être délicat, en particulier lorsque le mécanisme de migration n'est pas direct. Dans cette thèse, la méthode NEB a été utilisée pour l'étude des mécanismes de migration de l'oxygène - et par la suite des PF - dans UO_2 .

Chapitre 2

Etat de l'art sur le dioxyde d'uranium et les effets d'irradiation dans le combustible

2.1 Introduction

Le dioxyde d'uranium et en particulier les effets d'irradiation dans le dioxyde d'uranium ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études depuis le début des années 50. Beaucoup d'auteurs se sont intéressés à de nombreux aspects liés aux phénomènes d'irradiation, tant au niveau théorique qu'expérimental. Dans ce chapitre, nous parlerons tout d'abord des études expérimentales menées sur le dioxyde d'uranium afin de déterminer sa structure à basse et haute température, ainsi que ses propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques (section 2.2). Nous présenterons ensuite les études expérimentales relatives au comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans UO_2 (section 2.3). Enfin, nous ferons un état de l'art sur les études théoriques menées à l'aide de potentiels empiriques (section 2.4) et de calculs *ab initio* (section 2.5) sur les dégâts d'irradiation dans le combustible. Nous nous limiterons dans ce chapitre aux études utilisables pour la comparaison avec les calculs effectués pendant la thèse.

2.2 Etudes expérimentales du dioxyde d'uranium à basse et haute température

A pression ambiante, le dioxyde d'uranium UO_2 possède deux phases cristallines stables, avec une transition de phase à la température de Néel $T_N = 30,8 \text{ K}$, qui caractérise la transition entre la phase antiferromagnétique et la phase paramagnétique. Au-dessus de T_N , la phase la plus stable est la phase fluorine (type CaF_2). Au-dessous de T_N , la phase stable est une structure issue de la structure fluorine dans laquelle le sous-réseau oxygène subit une distorsion Jahn-Teller. Nous présentons dans cette section les propriétés physiques de ces deux phases ainsi que les principales études expérimentales dont elles ont fait l'objet. Le dioxyde d'uranium présente aussi des transitions de phase en fonction de la pression [41, 42] mais ces phases n'ont pas été considérées dans cette thèse.

2.2.1 La structure fluorine

2.2.1.1 Propriétés cristallographiques

Au-dessus de T_N , UO_2 cristallise dans la structure fluorine, comme montré pour la première fois par des expériences de diffraction de neutrons en 1963 [43]. Dans la structure fluorine, les atomes d'uranium forment un réseau cubique faces centrées et les atomes d'oxygène sont situés dans les sites tétraédriques (figure 2.1a). Du point de vue du réseau oxygène, la structure peut être considérée comme un réseau cubique avec les atomes d'oxygène situés aux sommets des cubes, un cube sur deux contenant un atome d'uranium en son centre (figure 2.1b). Le groupe

d'espace de la structure fluorine est $Fm\bar{3}m$ (numéro 225) et le groupe ponctuel de symétrie du site uranium est O_h .

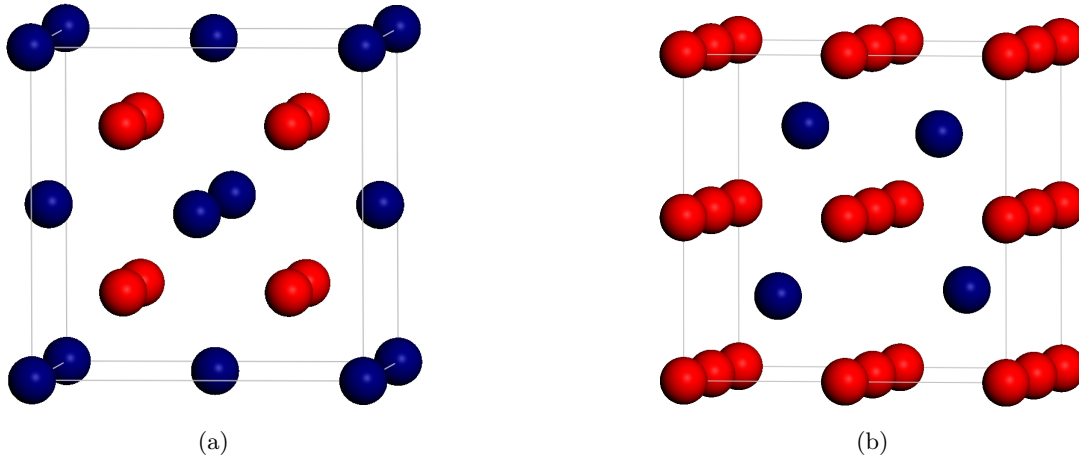


FIGURE 2.1 – La structure fluorine du dioxyde d'uranium du point de vue des réseaux cationique (a) et anionique (b). Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène.

2.2.1.2 Propriétés structurales et mécaniques

Le paramètre de maille de la structure fluorine d' UO_2 est de $5.4731(4)$ Å [41]. Le module de compressibilité B ainsi que les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} ont aussi été reportées dans la littérature par plusieurs auteurs [41, 44–48] et sont présentées dans le tableau 2.1. On observe dans ce tableau que les valeurs mesurées du module de compressibilité sont supérieures à 200 GPa. La valeur la plus récente, qui est celle généralement admise, est de 207 GPa. La dépendance en température des constantes élastiques a été mesurée par Brandt et Walker [45]. Ils ont montré que les constantes élastiques subissent une transition du premier ordre à T_N , sauf pour la constante C_{44} dont la dépendance en température est bien plus importante, avec une forte atténuation au-dessous de 200 K pour atteindre presque zéro vers T_N .

2.2.1.3 Propriétés électroniques et magnétiques

Les premières mesures de la structure électronique de UO_2 ont été effectuées en 1980 par Baer et Schoenes [49] par spectroscopie de photoémission de rayons X (X-Ray Photoemission Spectroscopy, XPS) et spectroscopie Bremsstrahlung isochrone (Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy, BIS). Dans leur étude, ces auteurs ont déterminé la valeur de l'énergie de Coulomb $U = 4,6 \pm 0,8$ eV. Les spectres XPS obtenus par Baer et Schoenes ont par la suite été analysés par Kotani et Yamazaki [37] *via* le modèle d'impureté d'Anderson. Ils ont ainsi déterminé les valeurs des énergies de Coulomb ($U = 4,50$ eV) et d'échange ($J = 0,54$ eV) des électrons $5f$ de

	Wachtman	Marlowe	Fritz	Benedict	Idiri
	1965	1969	1976	1982	2004
	[44]	[46]	[47]	[48]	[41]
Température (K)	ambiante	—	ambiante	N/A	ambiante
B (GPa)	213	203	209	190	207
C_{11} (GPa)	396	—	389	—	—
C_{12} (GPa)	121	—	119	—	—
C_{44} (GPa)	64	—	60	—	—

TABLE 2.1 – Module de compressibilité B et constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) du dioxyde d’uranium déterminés expérimentalement dans la phase fluorine.

l’uranium dans UO_2 qui sont habituellement utilisées comme paramètres dans l’approximation DFT+U. La détermination expérimentale de la structure électronique de UO_2 a aussi permis de déterminer la valeur de l’énergie de cohésion : $E_{\text{coh}} = 21,9$ eV [50] ainsi que la largeur de la bande interdite : $\Delta = 2,14$ eV [51].

D’un point de vue magnétique, la phase fluorine est paramagnétique [52]. Les électrons $5f$ de l’uranium dans UO_2 sont fortement localisés près des noyaux [49, 53, 54] et on peut adopter une représentation purement ionique dans laquelle les atomes d’uranium sont chargés $4+$ ($[\text{Rn}] 5f^2$) tandis que les atomes d’oxygène sont chargés $2-$ ($[\text{He}] 2s^2 2p^6$). Les moments magnétiques atomiques des atomes d’uranium sont orientés de manière aléatoire et l’aimantation totale dans UO_2 est nulle.

Bien que la structure cristallographique de la fluorine paraisse simple, ses propriétés électroniques sont complexes et ont été étudiées de manière intensive depuis la fin des années 60. L’interaction entre les cations U^{4+} et les anions O^{2-} donne naissance à un champ cristallin octaédrique. Ce dernier a pour effet de lever les dégénérescences des sept orbitales $5f$ de l’uranium qui sont initialement dégénérées dans l’atome libre. Les orbitales $5f$ sont alors séparées en deux niveaux triplement dégénérés (T_{1u} et T_{2u}) et un niveau non dégénéré (A_{2u})¹. L’état fondamental ainsi que les états excités des niveaux créés par le champ cristallin ont fait l’objet d’un nombre important d’études expérimentales. Blume [55] a énoncé la première théorie de la transition paramagnétique/antiferromagnétique dans UO_2 à 30,8 K et a suggéré que l’état fondamental dans la fluorine est un singulet non dégénéré. Ceci fut infirmé la même année par l’étude de Rahman et Runciman [56] qui ont suggéré que l’état fondamental de UO_2 à haute température est en fait

1. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/rep/programs/sam/point.py?sg=221> : la décomposition des orbitales f est explicitée dans le tableau du groupe de rotation, au bas de la page.

triplement dégénéré. Comly [57] confirma ce résultat en montrant que le comportement de type Curie de la susceptibilité est incompatible avec le modèle de Blume. Il montra aussi que la transition de premier ordre ainsi que la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de UO_2 pouvaient s'expliquer par un couplage des ions magnétiques avec le réseau cristallin (couplage magnon-phonon) à l'origine d'une distorsion du réseau. Caciuffo *et al.* [58] ont alors apporté la première preuve expérimentale de l'existence d'une distorsion dans la phase fluorine au-dessus de T_N . Par diffraction inélastique de neutrons, ils ont montré que la distorsion est de type Jahn-Teller et affecte les atomes d'oxygène qui se déplacent dans les directions $\langle 100 \rangle$ de l'espace (distorsion dite $1\mathbf{k}$). La distorsion induit une baisse de symétrie du cristal et une levée de dégénérescence de l'état fondamental triplement dégénéré en trois singulets non dégénérés. Dans la phase paramagnétique de UO_2 , la distorsion est dynamique et fluctue continuellement dans le temps, pour donner en moyenne une structure fluorine. Selon l'échelle de temps considérée, l'état fondamental de UO_2 au-dessus de T_N est donc soit un triplet, soit un singulet. Lorsque la température approche la température de transition, la distorsion dynamique se transforme petit à petit en une distorsion statique responsable des propriétés électroniques et magnétiques de UO_2 à basse température.

2.2.2 La structure avec distorsion Jahn-Teller à basse température

Du point de vue structural, la phase à basse température est moins bien connue que la phase fluorine. Seuls les déplacements des atomes d'oxygène suite à la distorsion Jahn-Teller (environ $0.014 \text{ \AA}$) ont été reportés dans la littérature [59]. Les paramètres structuraux et mécaniques de UO_2 à basse température restent inconnus. L'étude de Brandt [45] permet toutefois d'avoir une estimation des constantes élastiques à basse température ($C_{11} \approx 400 \text{ GPa}$, $C_{12} \approx 126 \text{ GPa}$ et $C_{44} \approx 59 \text{ GPa}$). Il apparaît ainsi qu'à très basse température, les constantes élastiques dans la phase distordue Jahn-Teller sont similaires à celles qui ont été déterminées dans la fluorine.

En revanche, les propriétés électroniques et magnétiques de UO_2 au-dessous de T_N ont été étudiées de manière intensive. La transition de phase à $30,8 \text{ K}$ a pour la première fois été observée par Jones *et al.* [60] par des mesures de chaleur spécifique. En se basant sur le comportement de la susceptibilité magnétique de UO_2 à haute température, ils ont supposé que la transition de phase fait intervenir un ordre antiferromagnétique, ce qui fut confirmé quelques années plus tard par les mesures de susceptibilité magnétique d'Arrott et Goldman [61] : au-dessous de $30,8 \text{ K}$, UO_2 est antiferromagnétique (AFM), avec un moment magnétique de $1,74(2) \mu_B/\text{atome d'uranium}$ [62, 63].

Si le caractère AFM de UO_2 était connu depuis les années 50, la nature exacte de l'ordre AFM n'a été déterminée que récemment. Allen [64, 65] a tout d'abord suggéré un ordre AFM de

type $1\mathbf{k}$, dans lequel les moments magnétiques de l'uranium sont colinéaires et orientés dans les directions $\langle 100 \rangle$ de l'espace, accompagné d'une distorsion du réseau cristallin. Des études ultérieures de diffusion de neutrons [63, 66] ont confirmé l'existence d'une distorsion mais d'un autre type que celui proposé par Allen, avec un ordre AFM $2\mathbf{k}$ (moments orientés dans les directions $\langle 110 \rangle$). Plus récemment, un ordre AFM de type $3\mathbf{k}$ (moments orientés dans les directions $\langle 111 \rangle$) a été proposé par Burlet *et al.* afin de rendre compte de leurs résultats obtenus par diffusion de neutrons sous champ magnétique [67]. Des mesures indirectes de l'ordre AFM $3\mathbf{k}$ ont par la suite été reportées dans la littérature [68, 69] et ce n'est que très récemment que l'ordre $3\mathbf{k}$ a été observé directement par diffraction anormale de rayons X [70].

2.3 Etudes expérimentales relatives au comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium

Nous présentons dans cette section les études expérimentales menées sur le dioxyde d'uranium visant à caractériser le comportement des défauts ponctuels et des produits de fission. Ces études sont dites à *effets séparés* car elles s'attachent à décrire séparément les effets des nombreux phénomènes liés à l'irradiation. Nous introduisons tout d'abord la spectroscopie d'annihilation des positons (SAP), qui permet de sonder la structure électronique du matériau en mesurant les caractéristiques d'annihilation d'un électron avec un positon, antiparticule de l'électron. La SAP permet donc de caractériser directement les défauts ponctuels lacunaires dans le matériau et de déterminer leurs propriétés. Ensuite, nous décrivons les études expérimentales relatives à l'auto-diffusion de l'uranium et de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium, puis celles relatives à la localisation et à la précipitation des produits de fission volatils, en particulier les gaz rares (krypton et xénon).

2.3.1 Caractérisation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium par spectroscopie d'annihilation de positons

Le positon est l'antiparticule de l'électron. Une fois introduit dans le solide, un positon perd son énergie par interactions avec le matériau. Il se retrouve alors en équilibre thermique avec son environnement, diffuse dans le matériau, interagit avec les défauts et finit par annihiler un électron avec émission de deux ou trois photons γ . La spectroscopie d'annihilation de positons (SAP) permet de sonder la structure électronique du matériau en mesurant les caractéristiques de l'annihilation de la paire électron-positon.

Il n'existe cependant que peu d'études relatives à son application au dioxyde d'uranium.

Upadhyaya *et al.* [71] ont mesuré en 1982 le temps de vie des positons dans des poudres de dioxyde d'uranium. Evans *et al.* [72] ont ensuite étudié les défauts ponctuels et le comportement du krypton dans des pastilles de dioxyde d'uranium. Plus récemment, Barthe *et al.* [73] ont caractérisé les défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium vierge puis irradié aux électrons et particules α , à différentes doses. Ils ont calculé les caractéristiques d'annihilation des positons dans les différents échantillons. Ils ont déterminé un temps de vie de 169 ± 1 ps dans UO_2 vierge et ont observé une composante du temps de vie à 305 ± 4 ps dans les échantillons irradiés. Ils ont suggéré que ce temps de vie est associé à la présence d'une lacune mettant en jeu un atome d'uranium, dont la nature précise reste inconnue. Il peut s'agir d'une lacune simple d'uranium, d'une bilacune uranium/oxygène ou d'un défaut de Schottky.

2.3.2 Auto-diffusion de l'oxygène et de l'uranium dans le dioxyde d'uranium

Les énergies d'activation de l'auto-diffusion de l'oxygène [74–78] et de l'uranium [77, 79, 80] dans UO_2 ont été déterminées et reportées dans la littérature.

Auto-diffusion de l'oxygène : dans UO_2 stoechiométrique, l'énergie d'activation a été estimée à 2,5 eV [74–77]. Cependant, dans ces études, la pression partielle en oxygène n'est généralement pas contrôlée, ce qui signifie que la composition en oxygène dans le matériau varie selon les températures considérées. De plus, le mécanisme associé à la migration de l'oxygène n'a jamais été déterminé de façon univoque. La principale raison pour cela réside dans la difficulté de contrôler tous les paramètres physiques qui affectent le matériau, à savoir la température, la pression partielle en oxygène et la teneur en impuretés. Dans UO_2 sous-stoechiométrique, l'oxygène diffuserait *via* un mécanisme lacunaire, tandis que dans UO_2 faiblement sur-stoechiométrique, il diffuserait *via* un mécanisme interstitiel. Si l'on augmente encore l'écart à la stoechiométrie, Willis a mis en évidence la création d'un défaut avec une configuration spatiale bien particulière des atomes d'oxygène [81], qui modifie probablement les énergies d'activation de l'auto-diffusion.

Auto-diffusion de l'uranium : de la même façon qu'avec l'oxygène, la mesure précise de l'énergie d'activation associée à l'auto-diffusion de l'uranium présente des difficultés importantes. On observe une grande dispersion dans les énergies d'activation publiées (comprises entre 3 eV et 4,8 eV) ainsi qu'une variation de six ordres de grandeur sur le coefficient de diffusion. Sabioni *et al.* [80] ont montré qu'une grande partie des dispersions observées est due au fait que le coefficient de diffusion intergranulaire de l'uranium est 10^5 fois plus important que le coefficient intragranulaire. Mais, là encore, les effets de la pression partielle d'oxygène, de la température et de la teneur en impuretés sur l'auto-diffusion de l'uranium sont mal connus. On suppose toutefois que le mécanisme de migration serait lacunaire avec

une énergie d'activation de 4,4 eV dans UO_2 stœchiométrique [80].

2.3.3 Comportement du xénon, du krypton et de l'iode dans le dioxyde d'uranium

Précipitation des gaz de fission : Les gaz rares sont particulièrement insolubles dans UO_2 et sont sujets à la précipitation. Ce phénomène peut en retour induire des modifications dans les mécanismes de diffusion, en retardant par exemple leur relâchement. Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes de nucléation de bulles de gaz rares sous irradiation. Un des éléments essentiels à la compréhension de ces mécanismes est la détermination des grandeurs physiques des agrégats - densité, taille et pression - et leur évolution. Pour accéder à ces grandeurs, deux techniques complémentaires sont couplées au laboratoire : la microscopie électronique à transmission (MET) pour les mesures de densité et de taille des bulles et la spectroscopie d'absorption X (SAX) pour la détermination de la pression interne. Pour des concentrations locales en xénon de l'ordre de 2,0% atomique après implantation, les caractérisations MET ont mis en évidence la précipitation de bulles d'une densité de 4×10^{23} bulles. m^{-3} et de taille de 2 nm après un traitement thermique de 2 heures à 600°C [82]. Les caractérisations par SAX ont permis d'une part de déterminer une taille moyenne de bulle similaire (1 – 2 nm) mais surtout d'accéder à la pression interne qui se révèle être très élevée, de l'ordre de $2,8 \pm 0,3$ GPa [83]. Afin de suivre l'évolution à plus haute température, une étude complémentaire par SAX sur des échantillons implantés avec une concentration de 6% atomique en xénon a été réalisée. Dans ces conditions, dès implantation, la précipitation de bulles de 2 nm ayant une pression de $2,8 \pm 0,3$ GPa est observée et n'évolue pas jusqu'à 800°C. Pour des traitements thermiques au-delà de 1500°C, une population bi-modale de bulles est clairement mise en évidence avec la présence de bulles de plus grandes tailles non pressurisées et des bulles nanométriques fortement pressurisées observées après implantation [84]. Le couplage original des ces deux techniques a donc permis d'obtenir une caractérisation complète de la population des bulles de gaz rare dans le combustible tout en donnant accès à des valeurs de pression interne de ces dernières.

Diffusion des gaz de fission : le relâchement des gaz de fission dans UO_2 - en particulier le xénon et dans une moindre mesure le krypton - a été largement étudié à partir des années 1960.

En ce qui concerne le xénon, Lawrence [85] a fait une analyse de tous les coefficients de diffusion publiés et a mis en évidence d'importantes dispersions dans les valeurs reportées. Par exemple, dans le cas d'échantillons de dioxyde d'uranium fritté, le coefficient

pré-exponentiel varie de $1,2 \times 10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à $4 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et l'énergie d'activation est comprise entre 2 et 4,8 eV. Ainsi, à 1200 °C, le coefficient de diffusion du xénon varie de trois ordres de grandeur. Carlot et Garcia [86] ont par la suite montré que la diversité des conditions expérimentales (taux de combustion, stœchiométrie, conditions de recuit, protocoles de préparation des échantillons, etc.) est en partie responsable de la dispersion observée dans les résultats. Ils ont conclu que la détermination précise du coefficient de diffusion du xénon passe par un contrôle rigoureux de tous les paramètres ci-dessus. Plus récemment, Carlot *et al.* [87] ont effectué de nouvelles mesures du coefficient de diffusion du xénon dans du dioxyde d'uranium implanté en xénon radioactif. Ils ont déterminé le coefficient de diffusion du xénon au voisinage des joints de grain $D_{\text{inter}} = 3,2 \times 10^{-9} \exp(-3,7/k_{\text{B}}T) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ainsi que celui au cœur des grains $D_{\text{intra}} = 1.75 \times 10^{-3} \exp(-6,45/k_{\text{B}}T) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. En ce qui concerne le krypton, les résultats sont trop peu nombreux pour conclure sur la validité des coefficients de diffusion publiés. L'étude menée par Auskern [88] peut toutefois servir de référence car les conditions expérimentales ont été bien contrôlées. La loi d'Arrhénus définissant la diffusion du krypton dans le dioxyde d'uranium est $D_{\text{Kr}} = 4,9 \times 10^{-8} \exp(-3,2/k_{\text{B}}T) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Diffusion de l'iode : l'iode a fait l'objet de bien moins d'études expérimentales que les gaz de fission. On citera cependant les travaux de Hocking *et al.* [89] et Saidy *et al.* [90] qui ont étudié la diffusion thermique de l'iode dans UO_2 stœchiométrique mono et polycristallin, entre 1200 et 1600 °C. Ils ont déterminé une loi d'Arrhénus pour la diffusion de l'iode $D_{\text{I}} = 2,04 \times 10^{-8} \exp(-3,6/k_{\text{B}}T) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ils ont de plus observé une augmentation de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'iode dans UO_2 faiblement sur-stœchiométrique ($\text{UO}_{2,02}$).

2.4 Etudes en potentiels empiriques du comportement des défauts ponctuels, de l'iode, du krypton et du xénon dans le dioxyde d'uranium

2.4.1 Comportement des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium

L'étude du comportement des défauts ponctuels à l'aide de potentiels empiriques peut être effectuée par des méthodes statiques ou par dynamique moléculaire classique. Govers *et al.* [91, 92] ont effectué une revue complète des travaux effectués par calculs statiques et dynamiques et ils ont comparé de nombreux types de potentiels de paires dans l'approximation d'ions rigides existants pour UO_2 afin de déterminer leurs domaines d'application. Ils ont mis en évidence

que le potentiel de Morelon *et al.* [93] est le potentiel qui reproduit le mieux les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels dans UO_2 . Devanathan *et al.* [94] ont aussi comparé cinq potentiels différents pour la simulation de cascades de déplacement par dynamique moléculaire classique. Ils ont mis en évidence que les populations de défauts issues de cascades de déplacement générées par des noyaux de 1 keV sont significativement différentes selon les potentiels considérés. Le potentiel de Morelon a été utilisé en dynamique moléculaire classique par Van Brutzel et Crocombette [95] qui ont simulé des cascades de déplacements jusqu'à une énergie de noyau de recul de 80 keV, représentative d'une désintégration α d'un actinide mineur au sein du combustible utilisé par exemple. Ils ont montré que le nombre de défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium sature au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente et ont observé des agrégats lacunaires de taille importante à la fin des cascades de déplacements. Martin *et al.* [96] ont simulé des cascades de déplacement avec des noyaux de recul d'une énergie de 1 keV à 80 keV, entre 300 et 1400 K. Ils ont observé que le cœur des cascades fondait, diminuant ainsi les seuils des énergies de déplacement des atomes, puis recristallisait. Ils ont de plus étudié l'influence de l'irradiation, en particulier des chocs ballistiques, sur les propriétés de transport induites par irradiation dans UO_2 . Plus récemment, ils ont étudié la superposition de dizaines de cascades de déplacements initiées par des noyaux de recul de 10 keV [97]. Ils ont observé la création d'agrégats de défauts - nanocavités et boucles de dislocation - directement pendant l'irradiation.

En ce qui concerne les propriétés de transport du combustible, Van Brutzel *et al.* [98] ont étudié la façon dont se recombinaient les paires de Frenkel dans le dioxyde d'uranium. Ils ont montré que les chemins de recombinaison des paires de Frenkel sont complexes, autant pour l'uranium que pour l'oxygène, et que les rayons de recombinaison sont importants. Pour l'uranium, les paires de Frenkel peuvent se recombiner spontanément lorsque l'atome d'uranium interstitiel est placé jusqu'au troisième voisin de la lacune. Pour l'oxygène, elles peuvent se recombiner spontanément lorsque l'interstitiel est placé en premier ou deuxième voisin de la lacune. Pour des positions plus éloignées, les recombinaisons sont thermiquement activées, avec des énergies d'activation respectivement inférieures à 1,5 eV et 0,5 eV pour l'uranium et l'oxygène.

2.4.2 Comportement de l'iode, du krypton et du xénon dans le dioxyde d'uranium

Comportement des gaz de fission : les premiers calculs en potentiels empiriques des énergies d'incorporation et de migration du xénon et du krypton dans UO_2 ont été effectués en 1977 et 1978, par Catlow [99, 100], avec une approche basée sur la méthode de Mott et Littleton [101], avec un potentiel de type "shell model" de Dick et Overhauser [102] pour le

traitement de la polarisation ionique. Si les énergies absolues données par cette méthode doivent être considérées avec précaution, la comparaison des énergies relatives peut donner des informations qualitatives intéressantes. Ainsi, Catlow a montré l'importance des agrégats lacunaires - défauts de Schottky ou tétralacunes - dans les mécanismes de diffusion du xénon et du krypton dans UO_2 . En 1985, Jackson *et al.* [103, 104] ont repris cette étude avec une amélioration de la description des interactions entre le gaz rare et les atomes du réseau. Les mêmes conclusions ont alors été tirées en ce qui concerne l'importance des agrégats lacunaires dans l'incorporation du xénon dans UO_2 et les premiers mécanismes de diffusion faisant intervenir ce type de défauts ont été proposés. Le comportement du xénon dans UO_2 a été une nouvelle fois étudié par Grimes *et al.* [105] et Ball *et al.* [106]. Ils ont eux aussi utilisé un potentiel de type "shell model" mais avec une amélioration de la description des liaisons xénon-réseau et réseau-réseau. Les résultats ont mis en évidence que les énergies de solution du xénon et du krypton sont d'autant plus faibles que les sites d'incorporation sont volumineux. De plus, ils ont montré que la localisation préférentielle du xénon diffère avec l'écart à la stoechiométrie et que le mécanisme de diffusion mettrait en jeu une tétralacune chargée dans laquelle le xénon se déplacerait d'une lacune d'uranium à l'autre. Suivant l'étude de Catlow et Grimes sur les états de charge du xénon [107], Ball *et al.* [106] ont de plus étudié la diffusion du xénon avec différents états de charge pour le xénon (Xe^+ et Xe^{2+}). Ils ont montré que les mécanismes faisant intervenir le xénon neutre seraient toujours plus favorables, et l'étude fut par la suite étendue à $\text{UO}_{2\pm x}$ et U_3O_8 [108]. Nicoll *et al.* [109] ont par la suite montré que la concentration de xénon dans le matériau modifie la localisation préférentielle du xénon : à basse concentration de xénon, les atomes de xénon auraient tendance à s'incorporer dans les bilacunes tandis qu'à plus forte concentration, ils s'incorporeraient préférentiellement dans les défauts de Schottky. Plus récemment, Parfitt *et al.* [110] ont déterminé les énergies minimum de remise en solution du xénon et du krypton dans la matrice UO_2 à travers une surface $\langle 111 \rangle$. Ils ont déterminé que ces énergies valent en moyenne respectivement 53,0 eV et 56,4 eV pour le krypton et le xénon.

Comportement de l'iode : Le comportement de l'iode dans UO_2 a d'abord été étudié par Grimes *et al.* [105, 111, 112], avec la méthodologie de Mott-Littleton. Ils ont montré que l'état de charge de l'iode dans UO_2 dépend de la stoechiométrie de l'oxyde. Dans la phase sous-stoechiométrique UO_{2-x} , l'iode s'incorporerait préférentiellement dans une lacune d'oxygène et serait chargé I^- , tandis que dans la phase sur-stoechiométrique, le site préférentiel serait une lacune d'uranium dans laquelle l'iode serait chargé I^+ . Dans UO_2 stoechiométrique, l'iode serait neutre et s'incorporerait préférentiellement dans les bila-

cunes U-O ou dans les défauts de Schottky. Quelques années plus tard, Busker *et al.* [113] a confirmé l'incorporation préférentielle de l'iode dans les défauts de type lacunaires : bilacunes oxygène pour UO_{2-x} , bilacunes uranium pour UO_{2+x} et bilacunes uranium/oxygène dans UO_2 stoechiométrique.

2.5 Etudes en DFT et DFT+U du dioxyde d'uranium et du comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium

2.5.1 Etude du cristal parfait

Les premières études de la phase fluorine basées sur la DFT ont été effectuées en utilisant la méthode LMTO, dans l'approximation des sphères atomiques (atomic sphere approximation, ASA) [114–117]. Dans cette méthode, le potentiel dans lequel se déplacent les électrons, appelé potentiel muffin-tin, possède une forme bien particulière : il adopte une symétrie sphérique à l'intérieur d'une sphère centrée autour de chaque atome et vaut zéro partout ailleurs. Les premières valeurs théoriques du module de compressibilité et de l'énergie de cohésion du dioxyde d'uranium ont été calculées dans ce formalisme. La méthode LMTO-ASA ne permet cependant pas de relaxer les positions atomiques dans la structure autour des défauts et tend donc à surestimer leurs énergies de formation. De nouvelles valeurs pour les propriétés structurales et électroniques du cristal parfait UO_2 ont ensuite été calculées dans le formalisme ondes planes/pseudopotentiels (OP/PP) en utilisant les approximations LDA et GGA pour l'échange et la corrélation [3, 5]. Les valeurs du paramètre de maille, de l'énergie de cohésion et du module de compressibilité calculées en LDA et GGA sans prendre en compte la polarisation en spin sont reportées dans le tableau 2.2.

	Approximations	Formalisme	(a, b, c) (Å)	E_{coh} (eV)	B (GPa)
Petit [117]	LDA	LTMO-ASA	(5, 25; 5, 25; 5, 25)	22, 2	261
Crocombette [3]	LDA	OP/PP	(5, 24; 5, 24; 5, 24)	—	252
Freyss [5]	GGA	OP/PP	(5, 40; 5, 40; 5, 40)	24, 6	194

TABLE 2.2 – Paramètres de maille (a, b, c) , énergie de cohésion E_{coh} et module de compressibilité B du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine, calculés par la DFT sans prise en compte de la polarisation en spin.

Comme on pouvait s'y attendre, la LDA sous-estime les distances de liaison et conduit

donc à des paramètres de maille trop faibles. On constate une nette amélioration en GGA de la description des paramètres de maille ainsi que du module de compressibilité. Cependant, la DFT standard décrit le dioxyde d’uranium comme un métal. Comme mentionné dans la section 1.6, il est nécessaire d’aller au-delà des approximations standard de la DFT pour décrire correctement les fortes corrélations des électrons $5f$ de l’uranium dans UO_2 . Les propriétés physiques du cristal parfait UO_2 ont donc été calculées par de nombreux auteurs dans l’approximation DFT+U [7–10, 42, 118–122], avec des fonctionnelles hybrides [28, 123–125] et par la méthode SIC [126]. Les valeurs sont reportées dans le tableau 2.3.

Auteurs	Approximation	(a, b, c) (Å)	E_{coh} (eV)	B (GPa)	Δ (eV)
Dudarev [7]	LSDA+U	(5, 36; 5, 36; 5, 36)	—	—	1, 1
Dudarev [118]	LSDA+U	(5, 37; 5, 37; 5, 37)	22, 2	173	1, 3
Yun [9]	PBE+U	(5, 44; 5, 44; 5, 44)	20, 3	209	1, 8
Iwasawa [10]	PBE+U	(5, 52; 5, 52; 5, 47)	—	190	1, 8
Prodan [124]	PBE0	(5, 45; 5, 45; 5, 45)	—	219	3.1
	HSE	(5, 46; 5, 46; 5, 46)	—	222	2.4
Gupta [119]	PW91+U	(5, 52; 5, 52; 5, 52)	21, 7	209	1, 8
Geng [42]	LSDA+U	(5, 44; 5, 44; 5, 44)	32, 8	208	1, 5
	PBE+U	(5, 55; 5, 55; 5, 55)	28, 8	181	1, 6
Nerikar [120]	PW91+U	(5, 49; 5, 49; 5, 49)	—	—	1, 9
Gryaznov [121]	LSDA+U	(5, 46; 5, 46; 5, 42)	26, 0	196	1, 8
	PBE+U	(5, 57; 5, 57; 5, 51)	23, 0	180	1, 9
	PW91+U	(5, 56; 5, 56; 5, 51)	23, 1	183	1, 9
Yu [122]	GGA+U	(5, 54; 5, 54; 5, 49)	21, 2	—	1, 2
L. Petit [126]	SIC	(5, 47; 5, 47; 5, 47)	—	219	2, 6

TABLE 2.3 – Paramètres de maille (a, b, c) , énergie de cohésion E_{coh} , module de compressibilité B et largeur de la bande interdite Δ du dioxyde d’uranium dans la phase fluorine, calculés par la DFT+U, en fonctionnelles hybrides et par la méthode SIC.

On peut voir que les différentes approximations mènent sensiblement aux mêmes résultats. Les paramètres de maille calculés en GGA+U (PBE+U ou PW91+U) valent approximativement 5, 57 Å, tandis que ceux calculés en LSDA+U sont plus faibles et de l’ordre de 5, 46 Å. Là encore, on retrouve la tendance de la LDA à sous-estimer les distances de liaison. Les paramètres de maille restent toutefois en bon accord avec la valeur expérimentale 5, 47 Å, tout comme l’énergie de cohésion calculée par chacun des auteurs. En ce qui concerne le module de compressibilité,

la dispersion des valeurs est plus grande. Les valeurs de B varient de 173 GPa à 222 GPa, les valeurs les plus élevées étant calculées en fonctionnelles hybrides (PBE0 et HSE) et en SIC. La valeur expérimentale la plus précise du module de compressibilité est d'environ 207 GPa [41]. Les densités d'états calculées par la DFT+U et par la fonctionnelle hybride HSE sont similaires, avec une largeur de bande interdite d'environ 2 eV, en bon accord avec la valeur expérimentale de 2,14 eV [51].

Le phase distordue du dioxyde d'uranium, stable au-dessous de T_N , n'a fait l'objet que d'une seule étude par Laskowski *et al.* [127]. La principale difficulté pour modéliser cette phase provient de l'ordre AFM de type $3k$ non colinéaire dont la prise en compte alourdit considérablement les temps de calcul. Laskowski *et al.* ont effectué les calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FLAPW) et ont analysé les trois ordres AFM ($1k$, $2k$ et $3k$) dans UO_2 avec la distorsion Jahn-Teller. Ils ont calculé les gradients des champs électriques des atomes d'uranium et ont montré que seul l'ordre $3k$ pouvait rendre compte des gradients mesurés expérimentalement. Ils ont aussi calculé le déplacement des atomes d'oxygène dans la distorsion à basse température. Le déplacement obtenu est de 0,16 Å, ce qui est significativement plus élevé que la valeur expérimentale de 0,014 Å [59].

2.5.2 Comportement des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium

Le comportement des défauts ponctuels dans UO_2 a été étudié à la fois dans les approximations standard de la DFT (LDA et GGA, sans polarisation en spin) et plus récemment dans l'approximation DFT+U. Les valeurs des énergies de formation calculées sont reportées dans le tableau 2.4. Nous avons également indiqué dans ce tableau les références en énergie qui ont été utilisées pour les atomes d'uranium et d'oxygène. On notera que Yu *et al.* [122] n'ont pas précisé dans leurs travaux la fonctionnelle GGA utilisée. Les défauts suivants ont été étudiés :

- Interstitiels d'oxygène et d'uranium (I_O et I_U), caractérisés par la présence d'un atome d'oxygène (ou d'uranium) en position interstitielle octaédrique dans le cristal.
- Lacunes d'oxygène et d'uranium (V_O et V_U), caractérisées par la suppression d'un atome d'oxygène (ou d'uranium) de sa position d'équilibre dans le cristal.
- Paires de Frenkel isolées d'oxygène et d'uranium (FP_O et FP_U), constituées d'une lacune et d'un interstitiel d'oxygène (ou d'uranium) et calculées dans des supercellules distinctes. L'énergie de formation de la paire de Frenkel correspond alors à la somme des énergies de formation de l'interstitiel et de la lacune de l'élément correspondant.
- Défauts de Schottky isolé (S^i), constitués d'une lacune d'uranium et de deux lacunes d'oxygène, calculées dans des supercellules distinctes. L'énergie de formation du défaut de Schottky fait alors intervenir les énergies de formation des lacunes d'uranium et d'oxygène.

Auteurs	Approximation	Références		I _O	I _U	V _O	V _U	FP _O	FP _U	S ⁱ
		Uranium	Oxygène							
T. Petit [1]	LDA	atome U _(g)	atome O _(g)	−3,3	11,5	10,0	19,1	5,9	22,1	14,5
Crocombette [3]	LDA	U _α (métal)	molécule O _{2(g)}	−2,9	7,3	6,7	3,3	3,9	10,7	5,8
Freyss [5]	PBE	U _α (métal)	molécule O _{2(g)}	−2,5	7,0	6,1	4,8	3,6	11,8	5,6
Iwasawa [10]	PBE+U	U _α (métal, en DFT+U)	molécule O _{2(g)}	−0,4	4,7	4,5	8,4	4,1	13,1	—
Gupta [119]	PW91+U	—	molécule O _{2(g)}	−1,6	8,2	5,6	6,0	4,0	14,2	7,2
Nerikar [120]	PW91+U	U _α (métal)	molécule O _{2(g)}	−1,3	6,1	5,3	9,0	4,0	15,1	7,6
Yu [122]	GGA+U	U _α (métal, en DFT+U)	molécule O _{2(g)}	−2,4	2,5	5,1	4,5	2,6	7,0	3,6
Tiwary [128]	GGA+U	—	—	—	—	—	—	3,9	10,1	7,4

TABLE 2.4 – Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels dans le dioxyde d’uranium calculées en LDA, GGA et DFT+U. Les états de référence utilisés pour les atomes d’uranium et d’oxygène sont également indiquées.

On voit dans le tableau 2.4 que les résultats donnés par la DFT standard sont cohérents. Les énergies de formation ont en effet tendance à converger, avec une nette différence entre les formalismes LMTO/ASA (T. Petit *et al.*) et ondes planes/pseudopotentiels (Crocombette *et al.*), due à la prise en compte des relaxations atomiques autour du défaut. On observe de plus que les résultats obtenus en GGA (Freyss *et al.*) sont similaires à ceux obtenus en LDA (Crocombette *et al.*). Etant donné que la GGA améliore significativement la description du cristal parfait, le fait d’obtenir des énergies de formation similaires provient probablement d’une compensation d’erreur.

La comparaison des énergies de formation est beaucoup plus difficile dans le cas des résultats en DFT+U. On note en effet des dispersions importantes dans les valeurs qui sont pourtant calculées en utilisant le même formalisme et les mêmes approximations. Cependant, les références en énergie pour les atomes d’uranium ne sont pas identiques dans toutes les études. Pour comparer de façon significative les résultats obtenus, il faut donc comparer les paires de Frenkel, dont l’énergie de formation ne fait pas intervenir de référence pour les atomes d’uranium ou d’oxygène. Dans le cas de la paire de Frenkel d’uranium par exemple, l’énergie de formation peut varier du simple au double, avec respectivement 7 et 14,2 eV dans l’étude de Yu *et al.* et Gupta *et al.* On ne peut donc pas tirer de conclusions précises des valeurs des énergies de formation données par la DFT+U. L’origine des dispersions observées sera étudiée en détail dans le chapitre 4.

2.5.3 Comportement des produits de fission dans le dioxyde d’uranium

De nombreuses études ont été dédiées au comportement des produits de fission dans UO_2 , à la fois en DFT et DFT+U. Parmi les produits étudiés issus de la fission ou de désintégrations α , on trouve l’hélium [4, 6, 121, 129–131], le krypton [2, 4], le xénon [6, 130, 132, 133], l’iode [4], le strontium [4, 133], le zirconium [134], le molybdène [135], le césium [4, 133, 135, 136] et le barium [134]. Nous ne parlerons ici que des éléments d’intérêts pour cette thèse, à savoir le xénon, le krypton et l’iode.

Le xénon a été étudié en DFT et DFT+U par Freyss *et al.* [6], Yun *et al.* [130, 132], Nerikar *et al.* [133] et Yu *et al.* [122]. En DFT, Freyss et Yun ont étudié la stabilité du xénon dans UO_2 et Yun a de plus étudié les mécanismes de migration interstitiels et lacunaires. Puisque la DFT standard ne reproduit pas correctement la structure électronique du dioxyde d’uranium, il n’est pas possible d’exploiter quantitativement les énergies d’incorporation et de migration ainsi calculées. Cependant, d’un point de vue qualitatif, Freyss a montré que le xénon était hautement insoluble dans UO_2 , avec des énergies de respectivement 12,01 eV, 5,77 eV et 9,14 eV pour l’incorporation en position interstitielle, dans une lacune d’uranium et dans une lacune d’oxygène.

Yun a mis en évidence que la diffusion du xénon dans UO_2 mettrait en jeu préférentiellement des défauts de Schottky. En DFT+U, Nerikar et Yu ont montré que le xénon est insoluble dans UO_2 stoechiométrique avec le défaut de Schottky comme site préférentiel d'incorporation.

Le krypton n'a été étudié qu'en DFT standard [2, 4]. Les énergies d'incorporation dans plusieurs défauts du dioxyde d'uranium ont été calculées et il ressort de ces études que le krypton s'incorpore préférentiellement dans les défauts de Schottky.

Comme le krypton, l'iode n'a pas encore fait l'objet d'étude en DFT+U. En DFT, il n'a été étudié que par Crocombette [4], qui a calculé les énergies d'incorporation de l'iode en position interstitielle et dans les lacunes d'oxygène et d'uranium, à différentes stoechiométries.

Chapitre 3

Validation de l'approximation DFT+U pour l'étude du comportement des défauts ponctuels et des produits de fission dans le dioxyde d'uranium

3.1 Introduction

Le dioxyde d’uranium est un matériau dont les atomes d’uranium possèdent des électrons $5f$ fortement corrélés. Afin de décrire ces corrélations électroniques, il est nécessaire d’utiliser des approximations au-delà des approximations standard LDA et GGA de la DFT. Dans cette thèse, nous avons choisi d’utiliser l’approximation DFT+U. Cette approximation a en effet déjà donné de très bons résultats sur les oxydes de métaux de transition et de terres rares, et permet de modéliser des structures comportant des défauts ponctuels ou des produits de fission en des temps de calculs raisonnables. Les autres méthodes au-delà de la DFT que nous avons présentées dans le chapitre 1 sont bien plus gourmandes en ressources informatiques.

L’utilisation de l’approximation DFT+U n’est toutefois pas sans difficulté. En effet, le formalisme DFT+U tend à localiser les électrons sur des orbitales bien particulières grâce à l’ajout du terme correctif d’interaction coulombienne. La conséquence de cette localisation électronique est qu’il existe plusieurs façons de remplir les orbitales, ce qui conduit à l’apparition de nombreux minima d’énergie (état fondamental et états métastables) qui entravent la convergence du système vers son état fondamental. Ceci a été mis en évidence au cours de cette thèse par les premiers calculs DFT+U effectués sur des supercellules : en partant de systèmes avec des positions atomiques initiales légèrement différentes, les configurations finales présentaient des différences dans les énergies totales allant jusqu’à plusieurs dizaines d’électron-volts. Ceci peut expliquer les dispersions importantes dans les énergies de formation des défauts ponctuels et d’incorporation des PF dans UO_2 reportées dans la littérature. D’un point de vue pratique, la présence des états métastables n’affecte pas la convergence du calcul DFT+U. Par conséquent, le résultat final “apparaît” tout à fait valide alors que le système n’est pas dans son état fondamental.

Ce chapitre a pour objectif de déterminer dans quelles conditions l’approximation DFT+U peut être utilisée pour l’étude du comportement des impuretés dans UO_2 . Nous avons tout d’abord mis en évidence la présence d’états métastables dans le dioxyde d’uranium (section 3.3), correspondant à différents remplissages électroniques des orbitales $5f$ de l’uranium. Nous avons alors montré comment une méthode de contrôle des occupations électroniques permet d’atteindre systématiquement l’état fondamental du cristal parfait. Suite à cela, nous avons utilisé cette méthode afin de calculer les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques du dioxyde d’uranium dans son état fondamental, à fois dans la phase fluorine (section 3.4.1) et dans la phase Jahn-Teller (section 3.4.2). Dans la phase Jahn-Teller, l’ordre antiferromagnétique colinéaire $1\mathbf{k}$ a été comparé à l’ordre non colinéaire $3\mathbf{k}$ afin de justifier l’approximation colinéaire (section 3.4.2.2). La dernière étape (section 3.5) a consisté à évaluer l’influence du couplage spin-orbite - négligé tout au long de ce travail - dans les calculs.

3.2 Paramètres des calculs

Tous les calculs ont été effectués avec la fonctionnelle GGA de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23], dans le formalisme PAW tel qu’implémenté dans les codes VASP [137–139] et ABINIT [140, 141]. Nous avons utilisé les approches de Liechtenstein et Dudarev de la DFT+U, avec un terme de double-comptage de type FLL et avec les valeurs de U et J déterminés expérimentalement par Kotani *et al.* ($U = 4,50$ eV et $J = 0,54$ eV) [37].

Pour les calculs sur UO_2 massif décrits dans ce chapitre, nous avons utilisé des mailles de 6 ou 12 atomes. Nous avons étudié les ordres antiferromagnétiques (AFM) colinéaire $1\mathbf{k}$ et non colinéaire $3\mathbf{k}$ qui sont respectivement représentés sur les figures 3.1a et 3.1b. L’ordre AFM colinéaire $1\mathbf{k}$ est une approximation couramment utilisée pour modéliser l’ordre AFM non colinéaire $3\mathbf{k}$ de la phase JT et le paramagnétisme de la phase fluorine observés expérimentalement.

Le couplage spin-orbite a été négligé compte tenu des difficultés liées à sa prise en compte. Cela augmente considérablement les temps de calcul, qui sont multipliés par un facteur quatre, ainsi que le nombre d’états métastables, qui rendent la convergence vers l’état fondamental difficile. Ces aspects seront discutés en détail dans la section 3.5. Une énergie de coupure de 600 eV et une grille Monkhorst-Pack [142] $6 \times 6 \times 6$ de points k ont été choisis. Des tests de convergence de l’énergie totale en fonction de l’énergie de coupure et de l’échantillonnage en points k ont été effectués pour déterminer ces valeurs. L’énergie totale est alors convergée à moins d’1 meV/atome dans chacun des cas. Les occupations fractionnaires sont calculées grâce à la méthode des tétraèdres avec les corrections de Blöchl [143].

Nous avons utilisé l’approche de Liechtenstein de la DFT+U pour tous les calculs dans la phase fluorine, car l’approche de Dudarev échoue à atteindre l’état fondamental dans cette phase (cf. section 3.3.3). Cependant, nous n’avons pas réussi à stabiliser la phase Jahn-Teller en utilisant l’approche de Liechtenstein. Par conséquent, les calculs dans la phase Jahn-Teller ont été effectués avec l’approche de Dudarev.

Le code de calcul ABINIT a été utilisé dans un premier temps car il offre directement la possibilité de contrôler les occupations électroniques des orbitales $5f$ de l’uranium, contrairement au code VASP. Dans un deuxième temps, nous avons implémenté le contrôle des occupations électroniques dans VASP afin de pouvoir l’utiliser pour les études du comportement des défauts ponctuels et des PF et pouvoir comparer directement nos résultats avec ceux de la littérature.

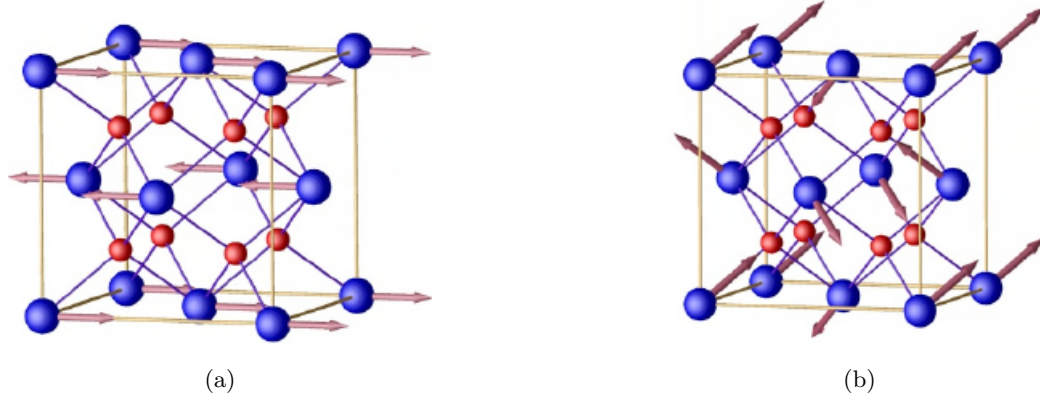


FIGURE 3.1 – Représentations des ordres antiferromagnétiques (a) colinéaire $1\mathbf{k}$ et (b) non colinéaire $3\mathbf{k}$. Les illustrations sont issues de l'article de Laskowski *et al.* [127]. Les flèches représentent les orientations des moments magnétiques de spin portés par les atomes d'uranium (en bleu).

3.3 Atteindre l'état fondamental du dioxyde d'uranium par contrôle des matrices d'occupation

De par son formalisme qui localise les électrons, l'approximation DFT+U induit la présence de minima d'énergie locaux appelés états métastables. Dans le dioxyde d'uranium, les différents états métastables correspondent aux différentes façons de placer les deux électrons du cation U^{4+} dans les sept orbitales $5f$. Afin de déterminer le remplissage électronique correspondant à l'état de plus basse énergie (état fondamental), il est nécessaire d'analyser les propriétés de symétrie des orbitales $5f$ dans le système.

Nous nous intéressons tout d'abord à la phase fluorine paramagnétique stable au-dessus de 30 K. Dans la phase paramagnétique, le groupe ponctuel de symétrie du site uranium est O_h . Cependant, nous avons approximé le paramagnétisme par un ordre AFM $1\mathbf{k}$ qui modifie le groupe ponctuel de symétrie du site uranium en D_{4h} . Les orbitales $5f$ se scindent alors en deux niveaux deux fois dégénérés ($2 \times E_u$) et trois niveaux non dégénérés (A_{2u} , B_{1u} et B_{2u}). L'état fondamental des atomes d'uranium est alors obtenu en plaçant les deux électrons des cations U^{4+} dans les deux niveaux les plus bas en énergie. Cependant, l'ordre énergétique exact des orbitales $5f$ n'est pas connu. Il est donc nécessaire de faire une étude systématique de tous les remplissages électroniques possibles des orbitales $5f$ par les deux électrons afin de déterminer celui qui correspond à l'état fondamental. Compte tenu des symétries des orbitales f issues du champ cristallin octaédrique, certains remplissages électroniques sont équivalents, c'est-à-dire qu'ils doivent converger vers la même énergie totale. Cependant, afin de tester l'efficacité de la méthode, nous n'avons pas tenu compte de ces équivalences. Nous avons donc considéré au total

$C_2^7 = 21$ façons différentes de placer les deux électrons dans les sept orbitales.

3.3.1 Matrices d'occupation diagonales

Les différents remplissages électroniques des orbitales $5f$ sont caractérisés par les matrices d'occupation des atomes d'uranium. Dans un premier temps, nous n'avons considéré que des matrices d'occupation diagonales. Puisqu'elles sont diagonales, nous avons introduit une notation simplifiée dans laquelle seuls les éléments diagonaux de la matrice apparaissent. Ainsi, par exemple, la matrice d'occupation dans laquelle les orbitales m_{-2} et m_3 sont remplies est notée $[0100001]$. Pour chacune des 21 occupations électroniques possibles, nous imposons au début du calcul la matrice d'occupation diagonale correspondante pendant les quinze premiers pas électroniques auto-cohérents (pas SCF). Ceci a pour conséquence de forcer le remplissage électronique initial. Le nombre de pas SCF pendant lesquels les occupations électroniques sont imposées doit être choisi judicieusement. En effet, le potentiel total dans lequel se déplacent les électrons est constitué du potentiel DFT standard et du potentiel DFT+U. Cependant, ce dernier ne constitue qu'une faible partie du potentiel total puisque la DFT+U n'est qu'une correction de la DFT. Par conséquent, si le nombre de pas SCF pendant lesquels les matrices sont imposées est trop faible, le cycle auto-cohérent n'aura pas le temps de prendre en compte la modification par le potentiel DFT+U et la configuration électronique initialement imposée sera rapidement modifiée puis réoptimisée. S'il est trop grand au contraire, le cycle auto-cohérent atteindra le seuil de convergence avant d'avoir pu prendre en compte l'influence du potentiel DFT standard sur le potentiel DFT+U. L'énergie totale du système sera dans ce cas erronée.

Les différents états atteints en fonction des occupations électroniques initialement imposées sont reportés dans le tableau 3.1. La largeur de la bande interdite Δ a aussi été calculée afin de déterminer le caractère isolant ou métallique des états finaux obtenus.

Les résultats montrent qu'il existe un nombre important d'états métastables dans UO_2 et que l'état final atteint par le cycle auto-cohérent dépend fortement des occupations électroniques initiales. Parmi les neuf états obtenus, six sont isolants, trois sont métalliques, et la différence en énergie entre l'état le plus bas et celui le plus haut en énergie atteint plus de 3 eV/ U_2O_4 . Il apparaît aussi que les configurations initiales identiques par symétrie ont bien convergé vers la même énergie totale.

Nous avons également remarqué que certains états obtenus possédaient des matrices d'occupation non diagonales donc différentes de celles initialement imposées. Puisque les matrices d'occupation sont exprimées dans la base des harmoniques sphériques réelles, cela signifie que certaines orbitales $5f$ dans le champ cristallin octaédrique sont des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques. Cependant, comme nous n'avons imposé que des matrices diagonales, il

i	j	Matrice initiale	$E - E_{\min}$ (eV/U ₂ O ₄)	Δ (eV)	Commentaire
-3	-2	[1100000]	--	--	Pas de convergence
-3	-1	[1010000]	0.00	2.8	
-3	0	[1001000]	1.87	--	Métallique
-3	1	[1000100]	0.71	1.6	
-3	2	[1000010]	1.63	--	Métallique
-3	3	[1000001]	3.45	0.1	
-2	-1	[0110000]	--	--	Pas de convergence
-2	0	[0101000]	1.65	0.9	
-2	1	[0100100]	--	--	Pas de convergence
-2	2	[0100010]	2.62	0.2	
-2	3	[0100001]	--	--	Pas de convergence
-1	0	[0011000]	1.87	--	Métallique
-1	1	[0010100]	0.71	1.6	
-1	2	[0010010]	1.63	--	Métallique
-1	3	[0010001]	0.00	2.8	
0	1	[0001100]	1.87	--	Métallique
0	2	[0001010]	0.10	2.0	
0	3	[0001001]	1.87	--	Métallique
1	2	[0000110]	1.63	--	Métallique
1	3	[0000101]	0.00	2.8	
2	3	[0000011]	2.32	--	Métallique

TABLE 3.1 – Etats de UO₂ atteints dans ABINIT en fonction des matrices d’occupation diagonales initialement imposées (définies par m_i et m_j). Δ représente la largeur de la bande interdite. L’énergie de l’état le plus bas est fixée à zéro.

est très probable que nous n'ayons pas testé toutes les occupations électroniques initiales possibles. Par conséquent, la deuxième étape de l'étude a consisté à imposer une série de matrices d'occupation non diagonales.

3.3.2 Matrices d'occupation non diagonales

Les matrices d'occupation non diagonales observées dans les états finaux obtenus possèdent la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} & 0 & \mathbf{b} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{b} & 0 & 1-\mathbf{a} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1-\mathbf{a} & 0 & -\mathbf{b} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\mathbf{b} & 0 & \mathbf{a} \end{pmatrix}$$

avec a et b réels tels que :

$$\begin{aligned} 0 &\leq a \leq 1 \\ -1 &\leq b \leq 1 \quad b \neq 0 \end{aligned}$$

Nous avons donc imposé 40 matrices non diagonales, avec a et b variant par pas de 0,25. A l'issue de cette analyse systématique, le cycle auto-cohérent a convergé vers le même état fondamental que celui présenté dans le tableau 3.1. Compte tenu du caractère systématique de notre analyse, cet état est très probablement l'état fondamental de UO_2 dans la structure fluorine. Les matrices d'occupation correspondant au remplissage électronique des orbitales $5f$ dans l'état fondamental avec l'approche de Liechtenstein de la DFT+U (spin $\uparrow$ et spin $\downarrow$) sont :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{0.32222} & 0.00000 & \mathbf{0.43716} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & \mathbf{0.12536} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ \mathbf{0.43716} & 0.00000 & \mathbf{0.67802} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.03222} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.67802} & 0.00000 & \mathbf{-0.43716} \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.02127} & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{-0.43716} & 0.00000 & \mathbf{0.32222} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{0.02852} & 0.00000 & \mathbf{0.00204} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & \mathbf{0.09534} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ \mathbf{0.00204} & 0.00000 & \mathbf{0.02065} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.02909} & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.02065} & 0.00000 & \mathbf{-0.00204} \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{0.02255} & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & 0.00000 & \mathbf{-0.00204} & 0.00000 & \mathbf{0.02852} \end{pmatrix}$$

Quant aux matrices d'occupation du premier état métastable (état le plus bas en énergie dans le tableau 3.1), elles sont similaires à celles de l'état fondamental. La seule différence concerne la matrice d'occupation de spin $\uparrow$: les valeurs absolues des occupations électroniques sont identiques mais les signes sont inversés entre les quarts haut-gauche et bas-droite. Les matrices d'occupation de l'état fondamental de la fluorine présentées ci-dessus seront dorénavant notées OM_F et seront utilisées par la suite comme occupations électroniques initiales pour les calculs de supercellules avec défauts dans la phase fluorine.

D'après les matrices d'occupation, l'état fondamental de la phase fluorine correspond au remplissage d'un des deux niveaux E_u par les deux électrons, comme représenté sur la figure 3.2. Quant au premier état métastable, il correspond au remplissage du second niveau E_u , situé 37 meV/ UO_2 au dessus du premier. Les états métalliques présentés dans le tableau 3.1 sont obtenus en plaçant le premier électron dans un des trois niveaux non dégénéré A_{1u} , B_{1u} ou B_{2u} et le second électron dans le niveau E_u doublement dégénéré le plus haut.

3.3.3 Echec de l'approche de Dudarev pour atteindre l'état fondamental de la fluorine lorsque les occupations électroniques ne sont pas contrôlées

Lorsque les occupations électroniques ne sont pas contrôlées, l'approche de Dudarev de la DFT+U converge automatiquement vers le premier état métastable de la phase fluorine du dioxyde d'uranium et ne permet donc pas d'atteindre l'état fondamental, contrairement à l'approche de Liechtenstein.

En effet, quelque soit l'approche utilisée, un calcul sans contrôle des occupations électroniques converge toujours vers le même état électronique. Ceci est cohérent avec le fait que l'approche de Dudarev n'est qu'une simplification de l'approche de Liechtenstein. Cependant, nous avons remarqué que l'état électronique qui est atteint est l'état fondamental dans l'approche de Liechtenstein mais le premier état métastable dans l'approche de Dudarev. Ainsi, les deux approches inversent la position des deux premiers minima d'énergie (l'état fondamental dans l'approche de Liechtenstein est le premier état métastable dans l'approche de Dudarev, et *vice-versa*) et

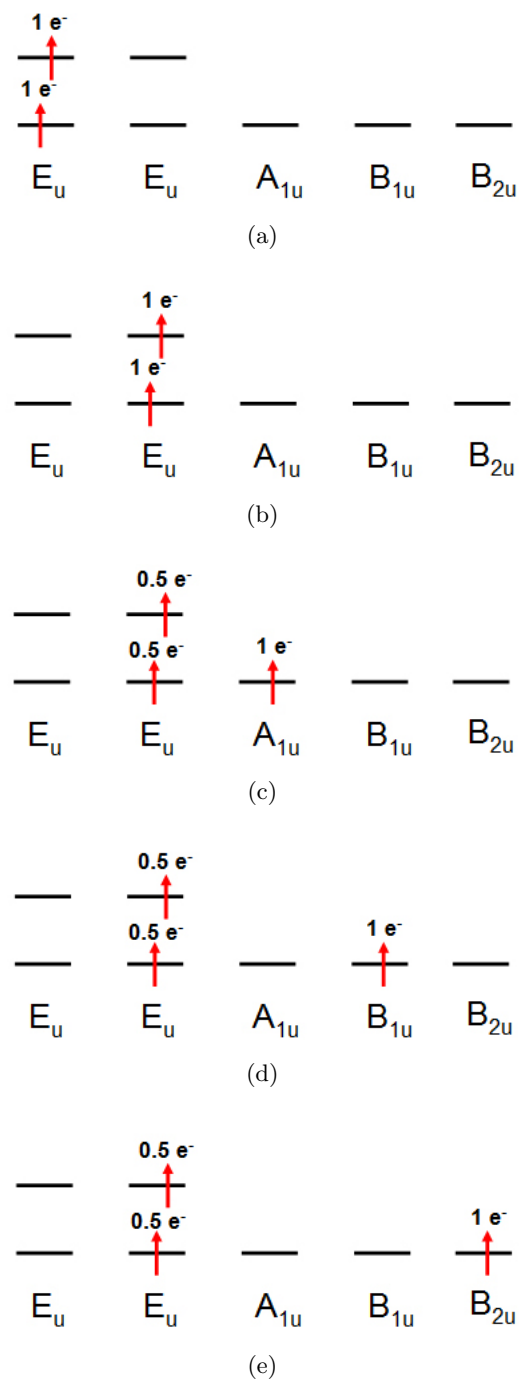


FIGURE 3.2 – Représentation schématique des remplissages électroniques des orbitales $5f$ de l'uranium correspondant à l'état fondamental (a), le premier état métastable (b) et les trois états métalliques (c), (d) et (e).

seul le contrôle des occupations électroniques permet de converger dans l'état fondamental de la fluorine avec l'approche de Dudarev.

Lorsque le premier état métastable est atteint pour le dioxyde d'uranium parfait, cela crée une erreur de 1,5 eV pour une supercellule de 96 atomes. Puisque l'énergie totale de la supercellule parfaite entre dans l'expression de l'énergie de formation, cette différence de 1,5 eV impacte directement les énergies de formation qui sont alors sous-estimées. Cependant, l'erreur de 1,5 eV peut être partiellement voire totalement annulée dans un calcul d'énergie de formation de défaut ponctuel ou d'incorporation de produit de fission. En effet, le fait que l'approche de Dudarev ne permet pas d'atteindre l'état fondamental électronique de la supercellule parfaite se reflète aussi dans le cas de la supercellule fautée. Cependant, on ne retrouve pas la totalité des 1,5 eV puisque la présence du défaut ponctuel va localement briser les symétries dans le cristal, ce qui facilite la recherche de l'état fondamental. Par conséquent, seuls les atomes d'uranium loin du défaut seront dans le premier état métastable et une partie seulement des 1,5 eV sera corrigée. Cependant, si en plus de cela un état métastable est obtenu pour les atomes proches du défaut, il est possible que la totalité de l'erreur de 1,5 eV soit annulée dans le calcul.

3.3.4 Comment atteindre systématiquement l'état fondamental

Maintenant que l'on a déterminé le remplissage électronique des orbitales $5f$ correspondant à l'état fondamental, il est possible de s'assurer de toujours atteindre l'état fondamental en utilisant une méthode de contrôle des matrices d'occupation comme cela a été fait dans d'autres matériaux [38, 39]. La méthode consiste à imposer le remplissage électronique de l'état fondamental au début du calcul, puis à vérifier que le système ne tombe pas dans un état métastable lors de l'optimisation des occupations électroniques. Si aucun contrôle n'est effectué sur les matrices d'occupation, alors des états métastables peuvent être atteints pendant les calculs, comme on peut le voir sur la figure 3.3, qui représente la variation de volume d'une maille de U_4O_8 en fonction des paramètres U et J de la DFT+U. Les courbes en pointillés représentent une série de calculs dans lesquels les matrices d'occupation ont été contrôlées. On observe tout d'abord que le volume de la maille augmente avec U , ce qui est normal puisque les électrons $5f$ participent de moins en moins à la liaison lorsque U - et donc la localisation des électrons - augmente. Plus important, on observe que les courbes croissent de façon relativement lisse, contrairement à la courbe en trait plein qui présente plusieurs singularités alors qu'elle devrait être parfaitement confondue avec les points de couleur jaune (car même valeur de J). Il apparaît alors clairement que dans une série de calculs où les matrices sont contrôlées, l'état fondamental du système est systématiquement atteint.

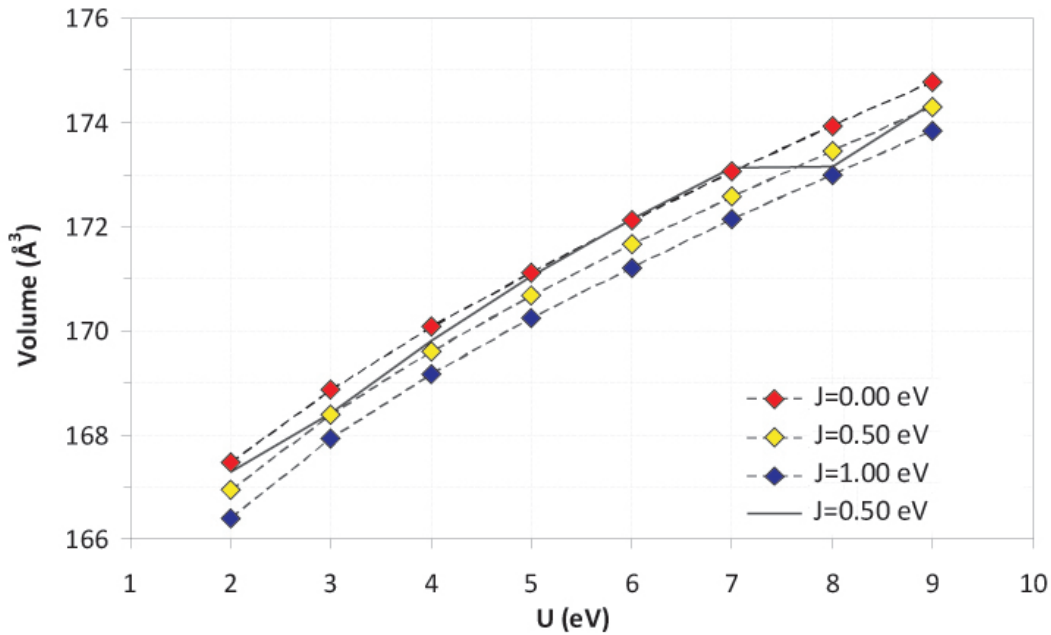


FIGURE 3.3 – Variation du volume de la maille unitaire de 12 atomes (U_4O_8) en fonction des paramètres U et J de la DFT+U. La courbe noire (trait plein) représente une série de calculs dans lesquels les matrices d’occupation n’ont pas été contrôlées.

3.3.5 Influence des symétries du cristal sur le nombre d’états métastables

Lorsqu’un défaut est incorporé dans la structure fluorine de UO_2 , sa présence abaisse localement le nombre de symétries dans le cristal. Il est donc important de déterminer l’influence de cette baisse de symétrie sur le nombre et la nature des états métastables. Pour cela, nous avons effectué des calculs similaires à ceux effectués dans la section 3.3.1 mais en supprimant la prise en compte des symétries dans le calcul. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2.

Les calculs effectués sans prendre en compte les symétries du cristal montrent que le nombre d’états métastables a légèrement augmenté puisqu’il y a maintenant dix états différents (au lieu de neuf avec les symétries). On notera de plus que l’état le plus bas en énergie obtenu dans le tableau 3.2 est plus bas en énergie que celui obtenu dans le cas avec symétries. Il y a deux raisons pour cela. La première est qu’il est nécessaire de briser la symétrie cubique afin d’atteindre l’état fondamental, comme déjà montré par Larson *et al.* dans les nitrures de terres rares [14]. Ceci s’explique par le fait que la brisure de symétrie entraîne une levée de dégénérescence des orbitales. En conséquence, les électrons ont plus de liberté pour atteindre l’état fondamental. La seconde raison est spécifique au dioxyde d’uranium et aura des conséquences importantes pour les calculs mettant en jeu des défauts ponctuels ou des produits de fission (Chapitres 4 et 6). Comme nous l’avons déjà mentionné, le dioxyde d’uranium possède deux phases stables. Au-dessous de 30 K, la phase stable n’est pas la fluorine idéale mais une structure possédant une distorsion Jahn-

i	j	Matrice initiale	$E - E_{\min}$ (eV)	Δ (eV)
-3	-2	[1100000]	1,67	0,8
-3	-1	[1010000]	0,15	1,9
-3	0	[1001000]	0,01	2,5
-3	1	[1000100]	0,03	2,3
-3	2	[1000010]	0,07	2,5
-3	3	[1000001]	0,03	2,3
-2	-1	[0110000]	1,67	0,8
-2	0	[0101000]	1,72	0,9
-2	1	[0100100]	1,67	0,8
-2	2	[0100010]	2,68	0,2
-2	3	[0100001]	1,67	0,8
-1	0	[0011000]	0,00	2,4
-1	1	[0010100]	0,78	1,6
-1	2	[0010010]	0,07	2,5
-1	3	[0010001]	0,03	2,3
0	1	[0001100]	0,00	2,4
0	2	[0001010]	0,16	2,0
0	3	[0001001]	0,01	2,5
1	2	[0000110]	0,07	2,5
1	3	[0000101]	0,15	1,9
2	3	[0000011]	0,07	2,5

TABLE 3.2 – Etats de UO_2 atteint dans ABINIT en fonction des matrices d’occupation diagonales initialement imposées (définies par m_i et m_j), en ne tenant pas compte des symétries dans le cristal. Δ représente la largeur de la bande interdite. L’énergie de l’état le plus bas est fixée à zéro.

Teller qui diminue les symétries dans le cristal. Par conséquent, puisque nos calculs sont effectués à 0 K et que nous avons supprimé toutes les symétries, le cycle auto-cohérent a convergé vers une structure intermédiaire fluorine/Jahn-Teller dont l'énergie totale est plus basse que celle de la fluorine. Pour finir, on observe dans le tableau 3.2 qu'il n'y a plus aucun état métallique. Ceci s'explique par la levée de dégénérescence de toutes les orbitales $5f$ qui rend défavorables les occupations fractionnaires qui conduisent au caractère métallique.

On notera de plus que l'état de plus basse énergie obtenu dans le tableau 3.2 n'est probablement pas l'état fondamental puisque nous n'avons imposé ici que des matrices diagonales. Cependant, compte tenu du nombre important de calculs à effectuer pour rechercher l'état fondamental, l'objectif de ces calculs n'était pas d'obtenir l'état fondamental mais de s'en approcher le plus possible et démontrer que le nombre d'états métastables augmente lorsque le nombre de symétries dans le cristal diminue.

3.4 Etude des propriétés structurales, mécaniques et électroniques du dioxyde d'uranium massif

Nous avons montré comment l'état fondamental du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine peut être systématiquement atteint grâce au contrôle des matrices d'occupation. Nous avons donc utilisé cette méthode pour calculer les propriétés structurales, mécaniques et électroniques des deux phases du dioxyde d'uranium. Enfin, nous avons étudié l'influence de l'ordre antiferromagnétique dans la phase stable à basse température.

3.4.1 Calcul des propriétés physiques de la phase fluorine

3.4.1.1 Propriétés structurales et mécaniques

Les paramètres de maille, les constantes élastiques et le module de compressibilité du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine sont reportés dans le tableau 3.3. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont extraites du tenseur élastique qui est déterminé *via* un calcul de la réponse linéaire de UO_2 à six déformations finies du réseau. Le module de compressibilité est ensuite calculé grâce à la relation $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$.

On observe que les paramètres structuraux et élastiques calculés en DFT+U sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales. On observe aussi les mêmes tendances que les autres résultats DFT+U reportés dans la littérature. On note toutefois une légère compression de la maille selon l'axe Oz due à l'approximation AFM $1\mathbf{k}$ qui modifie le groupe ponctuel de symétrie du site uranium. Les niveaux T_{2u} de la symétrie O_h ont été séparés en un niveau rempli E_u et un niveau vide B_{2u} dans la symétrie D_{4h} . Comme le niveau doublement dégénéré E_u

	DFT+U	Expérimental
Groupe ponctuel de symétrie	D _{4h}	O _h
(a, b, c) (Å)	(5, 57; 5, 57; 5, 49)	5, 47
C_{11} (GPa)	346	389
C_{12} (GPa)	118	119
C_{44} (GPa)	58	60
B (GPa)	194	207

TABLE 3.3 – Paramètres de maille (a, b, c) , constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité (B) du dioxyde d’uranium dans la phase fluorine, calculés par l’approximation DFT+U.

$[x(y^2 - z^2)$ et $y(z^2 - x^2)]$ est orienté selon l’axe z , la compression a lieu dans cette direction. Nous avons aussi observé que dans le premier état métastable, ce n’est pas une compression, mais une dilatation qui a lieu. Avec l’approche de Dudarev, c’est l’inverse, puisque les deux premiers minima d’énergie sont inversés (cf. section 3.3.1). Par conséquent, le calcul du rapport c/a constitue un test simple pour vérifier si l’état fondamental est atteint. Nous avons récapitulé ces résultats dans le tableau 3.4 en fonction de l’état obtenu et de l’approche utilisée.

	Liechtenstein	Dudarev
Etat fondamental	Compression	Dilatation
	$c/a = 0,99$	$c/a = 1,01$
1 ^{er} état métastable	Dilatation	Compression
	$c/a = 1,01$	$c/a = 0,99$

TABLE 3.4 – Compression ou dilatation de la maille unitaire de dioxyde d’uranium en fonction de l’état obtenu et de l’approximation utilisée pour la DFT+U.

3.4.1.2 Propriétés électroniques

Nous avons représenté sur la figure 3.4 la densité d’états totale du dioxyde d’uranium dans l’état fondamental (à gauche) et dans le premier état métastable (à droite). On observe que la largeur de la bande interdite est significativement différente dans les deux états. En effet, elle est d’approximativement 2,3 eV et 2,8 eV respectivement pour l’état fondamental et le premier état métastable. Ce comportement est inhabituel mais a déjà été observé dans les oxydes de plutonium [39] : l’état fondamental n’est pas forcément l’état dont la bande interdite est la plus

large.

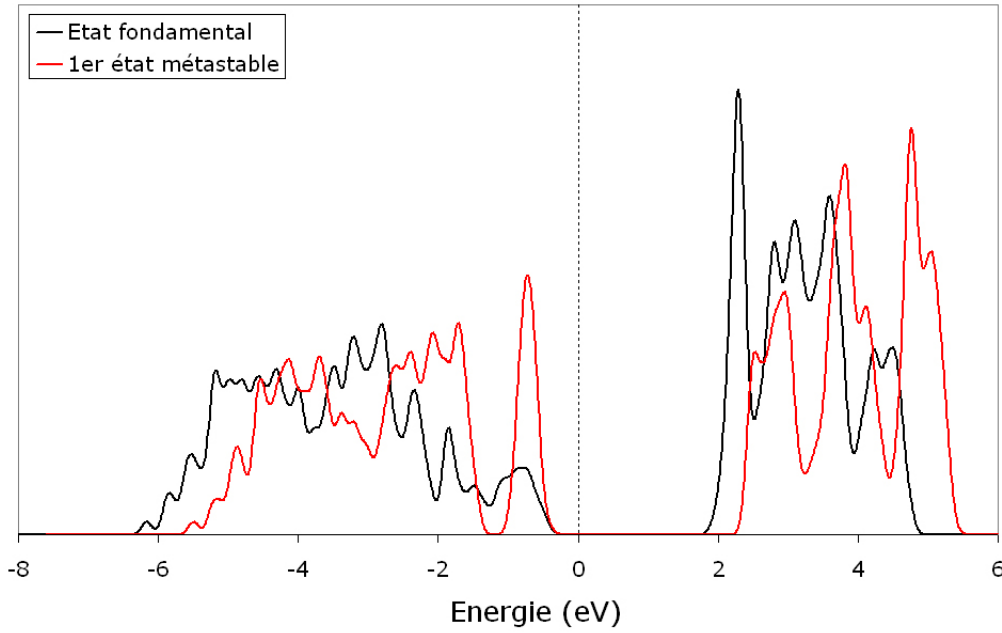


FIGURE 3.4 – Densité d'états totale de l'état fondamental et du premier état métastable du dioxyde d'uranium dans la structure fluorine.

3.4.2 La distorsion Jahn-Teller statique à basse température

Comme mentionné dans la section 2.2, le sous-réseau oxygène subit une distorsion Jahn-Teller (JT) statique et l'ordre magnétique devient antiferromagnétique $3\mathbf{k}$ au-dessous de 30 K. Dans un premier temps, nous avons étudié la stabilité de la distorsion JT avec l'approximation de l'ordre AFM $1\mathbf{k}$. Nous avons ensuite justifié l'approximation $1\mathbf{k}$ en comparant les énergies totales des ordres $1\mathbf{k}$ et $3\mathbf{k}$.

3.4.2.1 Stabilité et propriétés physiques de la phase distordue JT dans l'ordre AFM $1\mathbf{k}$

Afin d'étudier la distorsion JT, les atomes d'oxygène sont initialement placés dans les positions déterminées expérimentalement (groupe d'espace : $\text{Pa}\bar{3}$). Les paramètres de maille et les positions atomiques de la maille unitaire sont ensuite optimisés et l'énergie totale est comparée à celle obtenue dans l'état fondamental de la fluorine $1\mathbf{k}$.

Les résultats montrent que la distorsion JT stabilise la structure fluorine d'environ 50 meV/ UO_2 . Cette différence d'énergie est significative car dans le cas d'une supercellule avec 96 atomes utilisée pour le calcul du comportement des impuretés, la distorsion JT devrait abaisser l'énergie totale de la structure fluorine d'environ 1,6 eV/ $\text{U}_{32}\text{O}_{64}$. Plusieurs calculs ont été effectués dans la phase JT avec différentes matrices d'occupation initiales. Tous les calculs ont

convergé vers le même état final suggérant ainsi que l'état fondamental a très probablement été atteint pour cette phase. Ce résultat met en évidence qu'il est plus facile d'atteindre l'état fondamental lorsque les symétries du système sont abaissées suite à des déplacements atomiques.

Malgré les nombreuses études dédiées à la détermination de l'ordre AFM dans la phase JT, il n'existe que très peu de données expérimentales concernant les paramètres structuraux de cette phase. Les valeurs des constantes élastiques à 0 K peuvent être extrapolées à partir de l'étude de Brandt et Walker [45] (cf. chapitre 2) effectuée en 1967 mais n'ont pas été mesurées depuis. Dans le tableau 3.5 sont reportées les valeurs théoriques et expérimentales des paramètres de maille, constantes élastiques et module de compressibilité du dioxyde d'uranium dans la phase JT.

	DFT+U	Expérimental
(a, b, c) (Å)	5,54	—
C_{11} (GPa)	358	400
C_{12} (GPa)	109	126
C_{44} (GPa)	65	59
B (GPa)	192	217

TABLE 3.5 – Paramètres de maille (a, b, c) , constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité (B) du dioxyde d'uranium dans la phase JT dans l'ordre AFM $1\mathbf{k}$, calculés par l'approximation DFT+U.

Là encore, les valeurs calculées par la DFT+U sont en assez bon accord avec les valeurs expérimentales. On note de plus que les constantes élastiques ne varient pas de façon significative entre la phase fluorine et la phase JT à 0 K. Enfin, les calculs montrent que la maille est parfaitement cubique, ce qui n'est pas le cas de la fluorine calculée par la DFT+U. La distorsion du réseau oxygène que nous avons calculée (déplacement de 0,09 Å essentiellement dans les directions $\langle 100 \rangle$) n'est cependant pas en accord avec celle observée expérimentalement (déplacement de 0,014 Å dans les directions $\langle 111 \rangle$). Le fait que les directions des déplacements soient différentes s'explique par l'approximation colinéaire $1\mathbf{k}$ qui a été faite pour l'ordre AFM.

Dans la phase JT $1\mathbf{k}$, toutes les matrices d'occupation des atomes d'uranium sont similaires et ne diffèrent que par le signe de certains éléments. Ces matrices d'occupation sont notées OM_{JT} et seront utilisées par la suite comme occupations électroniques initiales pour les calculs de supercellules avec défauts dans cette phase. Les résultats montrent aussi que dans le cristal parfait, les occupations électroniques des atomes d'uranium sont directement reliées aux positions atomiques des atomes d'oxygène. Ceci est dû au fait que les positions des atomes d'oxygène gouvernent le

forme champ cristallin qui est appliqué sur les atomes d'uranium. Ce champ cristallin modifie en retour le groupe ponctuel de symétrie du site uranium, donc les dégénérescences des orbitales $5f$. Dans la structure fluorine $1\mathbf{k}$, le groupe ponctuel de symétrie est D_{4h} et le champ cristallin impose une forme particulière aux matrices d'occupation. Dans le cas où la cage oxygène est distordue, le groupe ponctuel de symétrie devient C_{3i} et les matrices d'occupation adoptent alors une forme différente. Réciproquement, les matrices d'occupation initiales gouvernent la position finale des atomes d'oxygène. Nous avons effectué un calcul DFT+U avec les atomes d'oxygène en position fluorine et nous avons imposé au début du calcul les matrices d'occupation correspondant à la phase distordue Jahn-Teller. Nous avons alors observé que les atomes d'oxygène se déplacent de leurs positions fluorine à leur positions Jahn-Teller correspondantes et que l'énergie totale est égale à celle de la phase Jahn-Teller.

3.4.2.2 Stabilité de l'ordre antiferromagnétique non colinéaire $3\mathbf{k}$

Afin de valider l'ordre AFM colinéaire $1\mathbf{k}$ comme approximation de l'ordre AFM non colinéaire $3\mathbf{k}$, nous avons calculé et comparé l'énergie totale de la phase JT de UO_2 avec les deux ordres AFM, en négligeant l'effet du couplage spin-orbite. L'orientation des moments magnétiques portés par les atomes d'uranium dans l'ordre AFM $3\mathbf{k}$ est reportée dans le tableau 3.6. Comme précédemment, les atomes d'oxygène sont initialement placés aux positions déterminées expérimentalement, puis les paramètres de maille et les positions atomiques sont optimisés.

Coordonnées réduites	Moments magnétiques (x, y, z)	Moment magnétique total ($\mu_B/\text{atome d'U}$)
(0, 00; 0, 00; 0, 00)	(+1, 2; +1, 2; +1, 2)	2, 1
(0, 50; 0, 50; 0, 00)	(+1, 2; -1, 2; -1, 2)	
(0, 50; 0, 00; 0, 50)	(-1, 2; -1, 2; +1, 2)	
(0, 00; 0, 50; 0, 50)	(-1, 2; +1, 2; -1, 2)	

TABLE 3.6 – Orientation des vecteurs moments magnétiques et moment magnétique total porté par les atomes d'uranium dans une maille primitive de 12 atomes avec un ordre AFM $3\mathbf{k}$ non colinéaire.

Les résultats montrent que la structure AFM $3\mathbf{k}$ a sensiblement la même énergie totale que la structure AFM $1\mathbf{k}$, avec une différence d'énergie de seulement 0.61 meV/ UO_2 . Cependant, l'ordre $3\mathbf{k}$ n'est pas obtenu comme étant plus stable, contrairement aux observations expérimentales. L'inclusion du couplage spin-orbite pourrait cependant inverser cet ordre de stabilité. Son influence est discutée dans la section suivante. Nous observons que l'ordre non colinéaire $3\mathbf{k}$ est

associé à une distorsion du réseau oxygène avec des déplacements de 0,09 Å dans les directions $\langle 111 \rangle$ de l'espace. Si l'orientation de la distorsion est en excellent accord avec les observations expérimentales, l'amplitude de la distorsion est quant à elle significativement plus élevée. Nos résultats sont cependant en bon accord avec les résultats de calculs tous-électrons effectués par Laskowski *et al.* [127] qui ont aussi trouvé que la structure $1\mathbf{k}$ est plus stable que la structure $3\mathbf{k}$ avec une distorsion du réseau oxygène de 0,16 Å. Les résultats ci-dessus mettent toutefois en évidence que l'ordre AFM colinéaire $1\mathbf{k}$ est une très bonne approximation de l'ordre AFM non colinéaire $3\mathbf{k}$ et justifie donc son utilisation pour les calculs de structure électronique de la phase distordue Jahn-Teller.

3.5 Influence de l'inclusion du couplage spin-orbite dans les calculs

Nous n'avons pas inclus le couplage spin-orbite (CSO) dans nos calculs sur le cristal parfait. Nous l'avons de plus négligé dans nos études sur le comportement des défauts ponctuels et des produits de fission (voir chapitres suivants). L'inclusion du CSO dans les calculs a des conséquences importantes. D'une part, cela multiplie d'un facteur quatre les temps de calcul. Il n'est donc pas envisageable de l'inclure dans les calculs de supercellules contenant des défauts ponctuels ou des produits de fission. Plus important encore, l'inclusion du CSO a pour effet de remplir les éléments de matrice de spin non diagonaux, à savoir les composantes de spin $\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$, qui donnent naissance au moment magnétique orbital. Ceci se traduit donc par une augmentation significative du nombre d'états métastables puisqu'il est alors nécessaire de considérer huit matrices d'occupation par atome d'uranium (quatre composantes de spin, avec chacune une partie réelle et imaginaire), au lieu de deux lorsque le CSO n'est pas inclus (deux composantes de spin réelles). Cela signifie que si l'on souhaite inclure le CSO dans nos calculs, il est absolument nécessaire de refaire une étude systématique de tous les états métastables dans UO_2 . Compte tenu du nombre important d'états métastables et des temps de calculs mis en jeu lorsque le CSO est inclus, cette étude n'a pas été effectuée pendant cette thèse mais constitue une perspective de ce travail.

En dépit de cela, un nombre important de calculs ont été effectués avec l'inclusion du CSO dans le but de calculer le moment magnétique orbital du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine. Nous avons tout d'abord effectué des calculs dans lesquels les fonctions d'onde initiales sont déterminées à partir des densités de charge calculées sans couplage spin-orbite. Nous avons constaté que cette méthode ne fonctionnait pas, puisque les matrices d'occupations obtenues à la fin du calcul ne contenaient aucun élément de spin non diagonal, c'est-à-dire que seuls les

éléments de spins $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ étaient non nuls. En conséquence, le moment orbital était nul, alors que Dudarev *et al.* [144] et Laskowski *et al.* [127] l’ont calculé à environ $3.5 \mu_B$.

Nous avons donc réalisé une nouvelle série de calculs dans lesquels les fonctions d’onde initiales ont été déterminés de manière aléatoire, c’est-à-dire sans contrôle des matrices d’occupation. Nous avons cette fois observé que les éléments de spin non diagonaux étaient non nuls, avec un moment magnétique orbital de $3.3 \mu_B$. Cependant, le moment magnétique de spin de $0.7 \mu_B$ calculé n’était pas du tout en accord avec la valeur expérimentale. En vérifiant la forme des matrices d’occupation à la fin de ces calculs, nous avons observé qu’un état hautement métastable avait été atteint, avec des remplissages électroniques très improbables. Suite à cela, nous avons effectué des calculs dans lesquels les parties réelles des matrices d’occupation $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ ont été contrôlées. La valeur du moment magnétique de spin a alors été amélioré ($2.0 \mu_B$) mais le moment magnétique orbital était nul. Ces résultats mettent donc en évidence la difficulté que représente l’inclusion du CSO dans les calculs. Par conséquent, les calculs ultérieurs avec CSO en DFT+U devront être effectués avec un contrôle rigoureux des occupations électroniques.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la présence d’états métastables dans le dioxyde d’uranium. Ces états métastables, dont la signification physique correspond aux différents remplissages électroniques des orbitales $5f$ de l’uranium, entravent la convergence du calcul vers l’état fondamental et sont vraisemblablement à l’origine des dispersions importantes observées dans les énergies de formation de défauts ponctuels publiées dans la littérature. Nous avons alors montré comment le contrôle des occupations électroniques des orbitales $5f$ permet de s’assurer que l’état fondamental est systématiquement atteint dans les calculs sur UO_2 massif. Nous avons ensuite calculé les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des deux phases du dioxyde d’uranium et nous avons montré que l’approximation DFT+U - avec contrôle des occupations électroniques - décrit ces propriétés de manière satisfaisante. Dans la phase Jahn-Teller, nous avons comparé les énergies totales des ordres antiferromagnétiques colinéaire $1\mathbf{k}$ et non colinéaire $3\mathbf{k}$. Nous soulignons le fait que l’ordre $1\mathbf{k}$ ne peut pas, pour le moment, être justifié comme approximation de l’ordre paramagnétique de la fluorine. Les calculs montrent que l’ordre $1\mathbf{k}$ est plus stable que l’ordre $3\mathbf{k}$, contrairement aux observations expérimentales. Cet ordre de stabilité pourrait être inversé grâce à l’inclusion du couplage spin-orbite, qui est négligé dans toute notre étude. Cependant, les énergies totales des ordres $1\mathbf{k}$ et $3\mathbf{k}$ étant très proches, on peut considérer que l’ordre $1\mathbf{k}$ est une bonne approximation de l’ordre $3\mathbf{k}$, avec ou sans couplage spin-orbite. Nous avons récapitulé sur la figure 3.5 les énergies relatives des différents états électroniques calculés avec le code VASP dans les phases fluorine et JT du dioxyde

d'uranium.

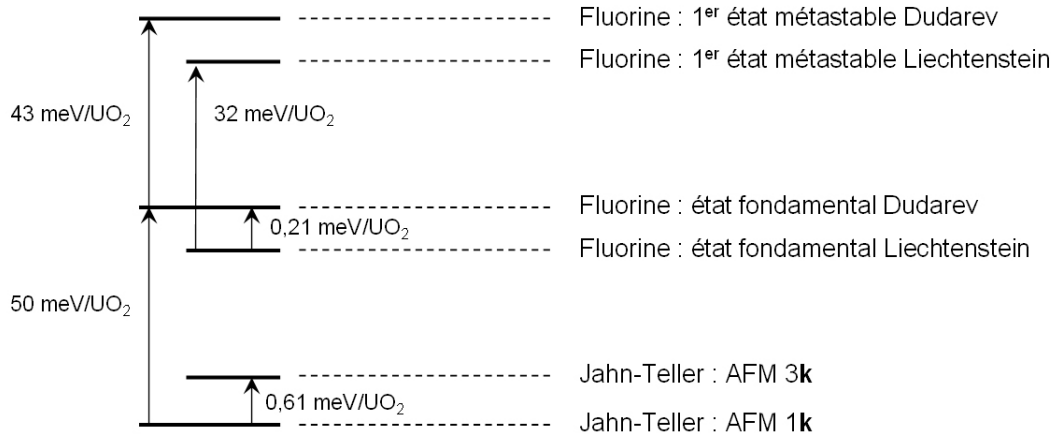


FIGURE 3.5 – Représentation schématique des énergies relatives des états électroniques calculés avec le code VASP dans les deux phases du dioxyde d'uranium.

Les résultats ci-dessus constituent une première validation de l'approximation DFT+U et de la méthode de contrôle des occupations électroniques pour l'étude du cristal parfait du dioxyde d'uranium. Nous allons maintenant voir dans quelle mesure la combinaison de ces deux approches permet de déterminer avec précision les énergies de formation de défauts ponctuels dans UO₂.

Chapitre 4

Etude en DFT+U de la stabilité des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium

4.1 Introduction

Comme mentionné dans l'introduction de ce travail, les défauts ponctuels dans UO_2 sont créés suite au ralentissement par excitations électroniques et chocs ballistiques des produits de fission. L'étude en DFT+U du comportement des défauts ponctuels dans UO_2 est fondamentale pour deux raisons. Tout d'abord, elle présente un intérêt méthodologique. En effet, l'efficacité de la méthode de contrôle des occupations électroniques, présentée dans le chapitre précédent, n'a jamais été démontrée dans le cas de calculs effectués sur des supercellules contenant des impuretés (supercellules fautées). Par rapport aux calculs effectués sur le cristal parfait, l'étude du comportement des défauts ponctuels fait intervenir une centaine d'atomes qui vont être perturbés par la présence des défauts ponctuels, induisant des transferts de charge, etc. De plus, les symétries du cristal sont abaissées par la présence de l'impureté et le nombre d'états métastables augmente considérablement. Ceci est probablement à l'origine des importantes dispersions dans les énergies de formation de défauts ponctuels reportées dans la littérature (cf. tableau 2.4). Le deuxième aspect important de cette étude est l'obtention de données précises, en particulier les énergies de formation des défauts ponctuels, qui peuvent fournir des informations qualitatives sur les populations de défauts dans UO_2 présentes sous irradiation.

L'objectif de ce chapitre est en premier lieu de montrer que la structure électronique des supercellules fautées peut être calculée de manière précise en contrôlant les occupations électroniques. Pour cela, nous avons commencé par donner les expressions des expressions des énergies de formation des défauts ponctuels dans UO_2 (section 4.3) puis nous avons calculé l'énergie de formation de deux défauts ponctuels simples (interstitiel et lacune d'oxygène) dans les deux phases du dioxyde d'uranium (section 4.4). Plusieurs calculs ont été effectués, avec différentes occupations électroniques initiales, puis comparés. Après cela, nous avons étudié le comportement de divers défauts ponctuels dans UO_2 (section 4.5), en calculant les énergies de formation (section 4.5.1), en étudiant l'influence de la distorsion Jahn-Teller sur ces énergies (section 4.5.2) puis en analysant les modifications structurales et électroniques induites par la présence des défauts ponctuels (section 4.5.3). Une étape importante de l'étude a été la détermination de l'origine exacte des désaccords observés dans la littérature (section 4.5.4). Nous avons de plus montré que la méthode de contrôle des occupations permet de s'approcher au plus près de l'état fondamental des supercellules fautées (section 4.5.5). Enfin, dans le cadre d'une collaboration, G. Jomard du CEA DAM de Bruyères-le-Châtel a calculé en DFT standard les premiers temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium parfait et fauté (section 4.6). Les résultats peuvent alors être couplés aux observations expérimentales afin d'aider à l'identification des types de défauts lacunaires présents dans le matériau fauté irradié aux électrons ou aux particules α .

4.2 Paramètres des calculs

Pour les calculs sur les systèmes contenant des défauts ponctuels, nous avons utilisé une supercellule de dioxyde d’uranium comportant 96 atomes (32 atomes d’uranium et 64 atomes d’oxygène). Dans chacun des calculs, l’ordre AFM colinéaire $1\mathbf{k}$ est utilisé comme approximation de l’ordre paramagnétique de la phase fluorine et de l’ordre non colinéaire $3\mathbf{k}$ de la phase Jahn-Teller. Le couplage spin-orbite a là encore été négligé pour les raisons détaillées dans la section 3.5. Nous avons utilisé une énergie de coupure de 500 eV, qui est la valeur minimale pour assurer la convergence des paramètres de maille au millièème d’angström et de l’énergie totale à environ 25 meV/atome. Nous avons utilisé un échantillonnage $2 \times 2 \times 2$ de la zone de Brillouin. Puisqu’il y a peu de points k dans ces calculs, la méthode des tétraèdres n’est pas applicable et nous avons alors utilisé un smearing Gaussien pour le calcul des occupations électroniques fractionnaires. Il est difficile de déterminer l’influence de la taille de la supercellule sur les énergies de formation. En effet, il faudrait pour cela effectuer des calculs d’énergie de formation avec une supercellule de 324 atomes, ce qui n’est pas envisageable compte tenu des temps de calculs mis en jeu. Cependant, nous avons calculé les variations de volume des supercellules fautées induites par la présence des défauts (section 4.5.1) et les résultats montrent que la taille de la supercellule de 96 atomes apparaît suffisante pour accommoder les défauts ponctuels.

Les expressions des énergies de formation des défauts ponctuels font intervenir des références en énergie pour les atomes d’oxygène et d’uranium (cf. section 4.3 ci-dessous). Dans notre étude, la référence en énergie pour l’oxygène est l’énergie totale de la molécule de dioxygène O_2 dans son état triplet, calculée en GGA en prenant en compte la polarisation en spin. Nous avons calculée l’énergie de liaison de la molécule et nous avons trouvé qu’elle était supérieure à la valeur expérimentale, avec une erreur de près de 30%. La majorité de cette erreur (2/3) provient de la fonctionnelle GGA PBE que nous avons utilisée [23], le reste provenant probablement des données atomiques PAW. De plus, il est difficile de dire si l’erreur intervient dans la description de la molécule O_2 ou de l’atome d’oxygène isolé (dans ce cas elle n’aurait aucune influence sur les énergies de formation).

En ce qui concerne l’état de référence de l’uranium, nous avons reporté dans le tableau 4.1 les paramètres de maille (a, b, c) et le moment magnétique m de la phase métallique α , calculés en GGA et GGA+U. Nous avons également indiqué les valeurs expérimentales ainsi que la différence d’énergie totale ΔE entre le calcul en GGA et celui en GGA+U.

On observe que la GGA+U décrit plutôt mal l’uranium métallique. D’une part, les paramètres de maille ne sont pas bien reproduits, d’autre part le métal est calculé magnétique, alors qu’il ne l’est pas. La GGA standard, par contre, le décrit très bien. La description de l’uranium α ne nécessite donc pas l’utilisation de la DFT+U car le matériau est faiblement corrélé et bien

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ΔE (eV/U)	m (μ_B /atome d'U)
GGA	2,84	5,81	4,97	-2,66	non magnétique
GGA+U	3,38	5,95	5,71	0,00	-2,4
Exp.	2,84	5,87	4,94	--	non magnétique

TABLE 4.1 – Paramètres de maille (a, b, c) et moment magnétique de spin m de la phase α de l'uranium métallique, calculés en GGA et GGA+U. Les valeurs expérimentales et la différence d'énergie totale entre le calcul GGA et GGA+U sont également reportés.

décrit par la DFT standard. Cependant, puisque toutes les énergies totales des supercellules de dioxyde d'uranium parfaites et fautées ont été calculées en DFT+U, il est aussi nécessaire d'inclure la correction de Hubbard pour l'uranium métallique.

Comme expliqué dans le chapitre 3, les calculs sur UO_2 dans sa phase fluorine ont été effectués avec l'approche de Liechtenstein de la DFT+U tandis que ceux dans sa phase Jahn-Teller ont été effectués avec l'approche de Dudarev.

4.3 Expressions des énergies de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium

La stabilité d'un défaut ponctuel dans UO_2 peut être déterminée par le calcul de son énergie de formation. L'énergie de formation d'un défaut ponctuel représente l'enthalpie libre de la réaction associée à la formation du défaut ponctuel dans le cristal parfait. Si la valeur de l'énergie de formation est positive, la création du défaut est alors endothermique et nécessite un apport d'énergie. Si elle est négative au contraire, la formation du défaut est exothermique et donc spontanée.

Dans cette thèse, nous avons considéré les défauts ponctuels suivants :

- Interstitiel d'oxygène I_O et d'uranium I_U en position octaédrique.
- Lacune d'oxygène V_O et d'uranium V_U .
- L'oxygène di-interstitiel $I_{O_2}^O$, formé par l'insertion de deux atomes d'oxygène en positions interstitielles octaédriques voisines.
- L'oxygène di-interstitiel partagé $I_{O_2}^X$, formé par l'insertion de deux atomes d'oxygène qui partagent un site du réseau avec un troisième atome d'oxygène [145].
- Le défaut de Willis 2 : 2 : 2, ($W_{2:2:2}$), constitué de deux atomes d'oxygène en positions interstitielles octaédriques voisines avec une configuration spatiale particulière déterminée par Willis par diffraction de neutrons [81].

- La bilacune d’uranium V_{U-U} , constituée de deux lacunes d’uranium adjacentes.
- Les défauts de Schottky S_1 , S_2 et S_3 , constitués d’une lacune d’uranium et de deux lacunes d’oxygène adjacentes. Il existe trois types de défauts de Schottky, selon la configuration spatiale des lacunes d’oxygène par rapport à la lacune d’uranium (cf. figure 4.1).
- La tétralacune $V_{U_2O_2}$, constituée de deux lacunes d’oxygène et deux lacunes d’uranium adjacentes.
- Les paires de Frenkel d’oxygène FP_O et d’uranium FP_U .

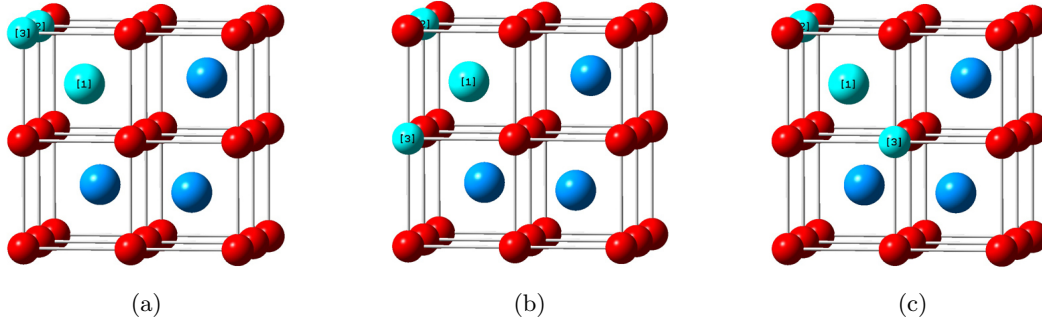


FIGURE 4.1 – Les trois types de défaut de Schottky, respectivement dénotés S_1 , S_2 , et S_3 . Les atomes d’uranium sont représentés en bleu, les atomes d’oxygène en rouge et les trois lacunes en turquoise.

On appellera *défauts complexes* les défauts composés d’au moins deux défauts simples (interstitiels et lacunes). On dit que les défauts complexes sont isolés lorsque les défauts simples qui les constituent sont séparés d’une distance telle qu’ils ne sont pas en interaction les uns avec les autres. Au contraire, si les défauts simples sont assez proches pour être en interaction, on dit que les défauts complexes sont liés. Dans ce travail, les défauts isolés sont annotés par un astérisque. Les expressions des énergies de formation des défauts ponctuels sont reportées dans le tableau 4.2, où $E_{UO_2}^N$ représente l’énergie totale de la supercellule parfaite de dioxyde d’uranium comportant N atomes, $E_D^{N\pm x}$ représente l’énergie totale de la supercellule de $N \pm x$ atomes contenant le défaut D et E_X^{ref} est l’énergie totale de l’élément chimique X (uranium ou oxygène) dans son état standard de référence.

4.4 Validation de la méthode de contrôle des occupations électroniques pour le calcul de supercellules fautées

Comme nous l’avons mentionné, les calculs sur les supercellules fautées sont beaucoup plus complexes que ceux sur le cristal parfait, à cause du nombre d’atomes important, de la baisse des symétries dans le cristal et des transferts de charge qui peuvent avoir lieu. Notre objectif est

Défauts ponctuels	Energie de formation
Interstitiels I_U, I_O	$E_{I_X}^{\text{for}} = E_{I_X}^{N+1} - E_X^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Lacunes V_U, V_O	$E_{V_X}^{\text{for}} = E_{V_X}^{N-1} + E_X^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Oxygène di-interstitiel $I_{O_2}^O$	$E_{I_{O_2}^O}^{\text{for}} = E_{I_{O_2}^O}^{N+2} - 2 \times E_O^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Oxygène di-interstitiel partagé $I_{O_2}^X$	$E_{I_{O_2}^X}^{\text{for}} = E_{I_{O_2}^X}^{N+2} - 2 \times E_O^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Défaut de Willis 2 : 2 : 2 $W_{2:2:2}$	$E_{I_{O_2}}^{\text{for}} = E_{I_{O_2}}^{N+2} - 2 \times E_O^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Bilacune U-U liée V_{U-U}	$E_{V_{U-U}}^{\text{for}} = E_{V_{U-U}}^{N-2} + 2 \times E_U^{\text{ref}} - E_{UO_2}^N$
Bilacune U-U isolée V_{U-U}^*	$E_{V_{U-U}}^{\text{for}} = 2 \times E_{V_U}^{\text{for}}$
Défauts de Schottky liés $S_{1,2,3}$	$E_{S^i}^{\text{for}} = E_{V_{UO_2}}^{N-3} - \frac{N-3}{N} \times E_{UO_2}^N$
Défauts de Schottky isolés S^*	$E_{S^i}^{\text{for}} = E_{V_U}^{N-1} + 2 \times E_{V_O}^{N-1} - 3 \times \frac{N-1}{N} \times E_{UO_2}^N$
Tétralacune liée $V_{U_2O_2}$	$E_{V_{U_2O_2}}^{\text{for}} = E_{V_{U_2O_2}}^{N-4} + 2 \times (E_U^{\text{ref}} + E_O^{\text{ref}}) - E_{UO_2}^N$
Tétralacune isolée $V_{U_2O_2}^*$	$E_{V_{U_2O_2}}^{\text{for}} = 2 \times (E_{V_U}^{\text{for}} + E_{V_O}^{\text{for}})$
Paires de Frenkel isolées FP_U^*, FP_O^*	$E_{FP_X^i}^{\text{for}} = E_{V_X}^{N-1} + E_{I_X}^{N+1}$

TABLE 4.2 – Expression des énergies de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium.

donc de s'assurer que l'état fondamental des supercellules fautées peut être atteint ou approché le plus possible. Pour cela, nous avons effectué de nombreux calculs d'énergie de formation de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène dans chacune des deux phases du dioxyde d'uranium, avec des occupations électroniques initiales différentes pour chaque calcul. Nous détaillons ci-dessous les occupations électroniques imposées :

1. Le calcul est effectué à partir de fonctions d'onde aléatoires. Les occupations électroniques sont donc initialisées arbitrairement par le code. Ce calcul correspond au calcul dans lequel les occupations électroniques ne sont pas contrôlées.
2. Le calcul est effectué à partir des fonctions d'onde calculées en GGA. Pour cela, un calcul préliminaire de la supercellule fautée est effectuée en GGA, en tenant compte de la polarisation en spin. La densité électronique issue de ce calcul est alors utilisée pour calculer les occupations électroniques initiales du calcul en GGA+U.
3. Le calcul est effectué à partir des matrices d'occupation de l'état fondamental du cristal parfait dans la phase fluorine ($Fm\bar{3}m$) ou distordue Jahn-Teller ($Pa\bar{3}$), en fonction de la phase dans laquelle se trouve le défaut.
4. Le calcul est effectué dans les mêmes conditions que le calcul précédent, mais les occupations électroniques de certains atomes d'uranium de la supercellule sont modifiées pour rendre compte de la présence de cations de charge 5+ ou 3+ qui apparaissent par compensation de charge suite à l'incorporation des défauts oxygène. Plusieurs configurations pour la position de ces cations sont ensuite testées afin de déterminer les configurations les plus favorables.

Nous avons reporté dans le tableau 4.3 les énergies de formation de l'interstitiel (I_O) et de la lacune (V_O) d'oxygène issues des quatre calculs décrits ci-dessus, dans la phase fluorine et Jahn-Teller du dioxyde d'uranium.

Les résultats obtenus mettent tout d'abord en évidence que les énergies de formation (et donc les énergies totales des supercellules fautées) sont toujours plus basses lorsque les occupations électroniques sont imposées et modifiées pour rendre compte des transferts de charge (calcul 4), à la fois dans les phases fluorine et Jahn-Teller. Si l'on impose les matrices OM_F et OM_{JT} sur tous les atomes d'uranium sans aucune modification, le système s'en trouve restreint et les transferts de charge normalement créés par compensation de charge n'ont pas lieu. Le système reste alors piégé dans un état métastable et il en résulte une énergie de formation plus élevée. Si, au contraire, on impose les matrices d'occupation OM_F et OM_{JT} sur tous les atomes d'uranium exceptés ceux sujets à des transferts de charge (OM_F et OM_{JT} modifiées dans le tableau 4.3), on obtient alors les états de plus basse énergie. Cela nécessite cependant de faire plusieurs calculs où sont testés différents transferts de charge afin de déterminer lesquels sont les plus favorables.

Phase	Occupations électroniques	Energies de formation	
	initiales	I_O	V_O
Fluorine	Arbitraires	1, 27	6, 33
	GGA-SP	0, 14	6, 22
	OM_F	1, 27	5, 67
	OM_F modifiées	-0, 05	5, 36
Jahn-Teller	Arbitraires	0, 80	6, 01
	GGA-SP	0, 49	7, 39
	OM_{JT}	0, 48	6, 02
	OM_{JT} modifiées	0, 47	5, 72

TABLE 4.3 – Energies de formation (en eV) de l’interstitiel et de la lacune d’oxygène dans les deux phases du dioxyde d’uranium, calculées en DFT+U avec des occupations électroniques initiales différentes.

On notera, de plus, que les différences dans les énergies de formation avec et sans contrôle des occupations sont du même ordre de grandeur que les dispersions des valeurs observées dans la littérature. Ceci laisse donc penser que ces dispersions trouvent leur origine dans la présence des états métastables. Une des conséquences majeures du contrôle des occupations électroniques est qu’il permet de s’assurer que les atomes d’uranium loin du défaut, donc qui ne sont pas affectés par sa présence, sont dans leur état fondamental correspondant approximativement à celui du cristal parfait. Ce n’est pas le cas lorsque les occupations ne sont pas contrôlées. Enfin, nous avons observé que les calculs effectués dans la phase Jahn-Teller convergent plus rapidement et facilement vers des états de basse énergie, à la fois avec et sans contrôle des occupations électroniques. Ceci s’explique par la symétrie réduite de cette phase comparée à la phase fluorine. De la même façon que dans le cristal parfait (section 3.3.5), les dégénérescences des orbitales $5f$ sont levées et les électrons ont plus de degrés de liberté pour atteindre l’état fondamental. Il n’est pas possible, cependant, de supprimer les symétries dans la phase fluorine pour améliorer la convergence vers l’état fondamental. En effet, si l’on ne prend pas en compte les symétries de la phase fluorine, le système tend alors à converger vers la phase distordue Jahn-Teller, plus stable.

4.5 Stabilité et comportement des défauts ponctuels dans la phase fluorine

4.5.1 Energies de formation des défauts ponctuels

Nous avons recalculé les énergies de formation des défauts ponctuels présentés dans la section 4.3 en contrôlant les occupations électroniques et nous les avons reportées dans le tableau 4.4. La variation du volume de la supercellule associée à la présence du défaut est également indiquée.

Défaut ponctuel		ΔV (%)	Energie de formation (eV)
Interstitiel oxygène	I_O	-0,28	-0,05
Lacune oxygène	V_O	0,12	5,36
Interstitiel uranium	I_U	1,81	5,38
Lacune uranium	V_U	-0,76	10,43
Di-interstitiel oxygène	$I_{O_2}^O$	-0,50	0,43
Di-interstitiel oxygène partagé	$I_{O_2}^X$	0,21	-0,26
Défaut de Willis 2 : 2 : 2	$W_{2:2:2}$	convergé vers $I_{O_2}^X$	
Bilacune uranium/uranium liée	V_{U-U}	-1,49	20,16
Bilacune uranium/uranium isolée	V_{U-U}^*	-	19,92
Défaut de Schottky 1 lié	S_1	0,25	3,32
Défaut de Schottky 2 lié	S_2	0,41	2,54
Défaut de Schottky 3 lié	S_3	0,21	2,82
Défaut de Schottky isolé	S^*	-	10,66
Tétralacune liée	$V_{U_2O_2}$	-0,99	23,22
Tétralacune isolée	$V_{U_2O_2}^*$	-	32,20
Paire de Frenkel uranium isolée	FP_U^*	-	15,81
Paire de Frenkel oxygène isolée	FP_O^*	-	4,96

TABLE 4.4 – Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels dans la phase fluorine du dioxyde d’uranium et variations de volume induites.

On observe tout d’abord que la présence des défauts ponctuels dans la phase fluorine n’induit pas de variation de volume de plus de 1% par rapport au volume de la fluorine parfaite, excepté pour l’interstitiel d’uranium et la bilacune. Cela met en évidence que la taille de la supercellule est *a priori* assez grande pour accomoder la plupart des défauts ponctuels que nous avons étudiés.

L'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène que nous avons calculée est faiblement négative ($-0,05$ eV), contrairement à beaucoup d'énergies de formation largement négatives reportées dans la littérature et calculées en DFT [1, 3, 5] ou DFT+U [119, 120, 122]. Dans les études antérieures, les auteurs expliquent leurs valeurs par le fait que le dioxyde d'uranium s'oxyde spontanément à l'air. Or, des études expérimentales suggèrent que les atomes d'oxygène ne s'incorporent pas spontanément dans UO_2 à température ambiante [146] et que seule la surface est oxydée. Par conséquent, il n'est pas anormal de ne trouver qu'une énergie de formation faiblement négative pour l'interstitiel d'oxygène.

On notera, de plus, que les valeurs relatives des énergies de formation de la lacune et de l'interstitiel d'uranium sont inversées par rapport aux résultats que donnait la DFT standard, qui prédisait la lacune d'uranium bien plus stable que l'interstitiel d'uranium.

L'énergie de formation du di-interstitiel oxygène ($\text{I}_{\text{O}_2}^{\text{O}}$) est de $0,43$ eV. Cette valeur est bien plus élevée que deux fois l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène isolé. Cela signifie donc qu'il y a une interaction hautement répulsive entre les deux atomes d'oxygène interstitiels dans des sites octaédriques voisins. Une part de cette interaction répulsive est la répulsion électrostatique entre les deux ions oxygène, chargés -2 et séparés d'une distance de $3,76$ Å. Cependant, une autre part de cette interaction pourrait être liée à la présence de cations U^{5+} créés pour compenser la charge $2-$ des atomes d'oxygène. Ce point sera discuté dans la section 4.5.3.

En ce qui concerne le défaut de Willis, nous sommes partis des positions atomiques suggérées par Willis [81] mais le système a convergé vers une autre structure, appelée di-interstitiel partagé $\text{I}_{\text{O}_2}^{\text{X}}$, qui a été mis en évidence par Andersson *et al.* [145]. Dans ce défaut, les deux atomes d'oxygène interstitiels partagent un site du réseau avec un troisième atome d'oxygène. Nous avons calculé son énergie de formation à $-0,26$ eV. Là encore, puisque l'énergie de formation du di-interstitiel partagé est supérieure à l'énergie de formation de deux interstitiels isolés, cela signifie qu'il y a des interactions répulsives entre les deux ions oxygène. Puisque le défaut de Willis ne semble pas être stable, nous n'en parlerons plus dans cette thèse.

Enfin, on observe que le défaut de Schottky le plus stable est celui que nous avons dénoté Schottky lié 2, qui est aussi nettement plus stable que le Schottky isolé. Ce résultat est cohérent avec les calculs effectués en dynamique moléculaire classique par Martin *et al.* [97]. Ils ont en effet observé que le Schottky 2 est le défaut majoritairement créé par des cascades de déplacement avec un noyau de recul ayant des énergies jusqu'à 80 keV.

De façon générale, les différences d'énergies de formation entre les défauts liés et isolés sont significatives (en particulier pour les défauts de Schottky et la tétralacune). La différence d'énergie est nettement moins importante en ce qui concerne la bilacune uranium-uranium. Ce résultat

met en évidence l'importance des interactions entre défauts oxygène et uranium dans UO_2 . Par conséquent, si l'on souhaite décrire le comportement de défauts ponctuels dans UO_2 , il n'est pas suffisant de considérer les défauts isolés. Il est cependant difficile de calculer les énergies de formation des paires de Frenkel liées. En effet, la taille relativement faible de la boîte de simulation ne permet de considérer qu'un interstitiel en premier ou second voisin de la lacune. Nous avons effectué ces calculs pour l'oxygène et l'uranium et nous avons observé que l'interstitiel revenait systématiquement dans la lacune correspondante pour redonner le cristal parfait. Ceci est cohérent avec les récents résultats obtenus par Van Brutzel *et al.* [98] par dynamique moléculaire classique, où la recombinaison spontanée est aussi observée pour ces deux positions de l'interstitiel d'oxygène. Ils ont aussi observé des recombinaisons activées thermiquement lorsque les interstitiels d'oxygène sont placés à des distances plus importantes, jusqu'à 7 Å. En ce qui nous concerne, la modélisation d'autres paires de Frenkel liées nécessite d'augmenter la taille de la supercellule mais cela est actuellement très difficile compte tenu des ressources informatiques mises en jeu. Cela constitue cependant une perspective de ce travail.

4.5.2 Effet de la distorsion Jahn-Teller sur les énergies de formation

Dans le tableau 4.5 sont reportées les énergies de formation de l'interstitiel et des lacunes simples (d'oxygène et d'uranium) et des défauts de Schottky dans la phase distordue Jahn-Teller. Les énergies de formation dans la phase fluorine sont aussi reportées pour comparaison.

Défaut ponctuel		Energie de formation (eV)	
		Jahn-Teller	Fluorine
Interstitiel oxygène	I_O	0,47	-0,05
Lacune oxygène	V_O	5,72	5,36
Interstitiel uranium	I_U	5,05	5,38
Lacune uranium	V_U	9,56	10,43
Défaut de Schottky 1 lié	S_1	4,07	3,32
Défaut de Schottky 2 lié	S_2	3,26	2,54
Défaut de Schottky 3 lié	S_3	3,41	2,82

TABLE 4.5 – Energies de formation des défauts ponctuels dans les phases fluorine et distordue Jahn-Teller du dioxyde d'uranium.

On notera que les énergies de formation des défauts ponctuels calculées dans la phase Jahn-Teller ne peuvent pas être comparées à celles obtenues expérimentalement dans la fluorine. Elles peuvent toutefois servir de références pour des expériences effectuées à basse température et

permettent de conclure sur l'influence de la distorsion Jahn-Teller - et donc du champ cristallin - sur les énergies de formation. D'après les résultats obtenus, on voit que le champ cristallin a une influence relativement faible, inférieure à 1 eV, et qu'il agit de manière opposée sur les défauts oxygène et uranium. Quant aux ordres de stabilité des trois défauts de Schottky, ils sont conservés dans la phase Jahn-Teller, avec des énergies de formation plus élevées que dans la fluorine. Un résultat important concerne l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène, qui vaut 0,47 eV dans la phase Jahn-Teller, en comparaison à $-0,05$ eV dans la phase fluorine. L'influence du champ cristallin, bien que faible, a eu pour effet de rendre positive l'énergie de formation, signifiant ainsi que l'interstitiel d'oxygène n'est pas stable dans la phase Jahn-Teller, contrairement au cas de la fluorine. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'expérimentalement, la phase sur-stoechiométrique UO_{2+x} n'est pas stable à 0 K [147].

4.5.3 Description des modifications structurales et électroniques induites par la présence des défauts ponctuels dans la phase fluorine du dioxyde d'uranium

4.5.3.1 Interstitiel d'oxygène

La figure 4.2 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d'uranium contenant un interstitiel d'oxygène en position octaédrique.

Lorsqu'un atome d'oxygène est incorporé dans UO_2 , ce dernier se charge $2-$ en récupérant deux électrons sur deux atomes d'uranium distincts, qui deviennent en retour des cations U^{5+} . Nous avons effectué plusieurs calculs supplémentaires afin de déterminer les positions favorables pour les cations U^{5+} . Les résultats montrent que la configuration la plus favorable correspond aux cations U^{5+} situés dans la seconde sphère de coordination des atomes d'oxygène (représentés en vert sur la figure 4.2). Cela correspond à une distance de $9,64 \text{ \AA}$ entre les deux cations U^{5+} .

Les atomes d'oxygène premiers voisins, situés à $2,56 \text{ \AA}$ de l'atome d'oxygène interstitiel, ont été légèrement repoussés d'une distance d'environ $0,16 \text{ \AA}$. Le sous-réseau cationique ne présente pas de déplacement significatif mais l'on notera que la distance de liaison uranium-uranium autour de l'atome interstitiel a diminué de $5,56 \text{ \AA}$ dans la fluorine parfaite à $5,34 \text{ \AA}$ dans la structure avec l'atome interstitiel. Cela induit une diminution du paramètre de maille autour du défaut qui confirme les observations expérimentales de Teske *et al.* [148] qui ont observé une diminution du paramètre de maille en fonction de l'écart à la stoechiométrie x selon la relation suivante :

$$a = (5.4705 - 0.1306x) \quad (4.1)$$

avec une pente négative de 0,1306. Le calcul de la pente associée à la diminution du paramètre

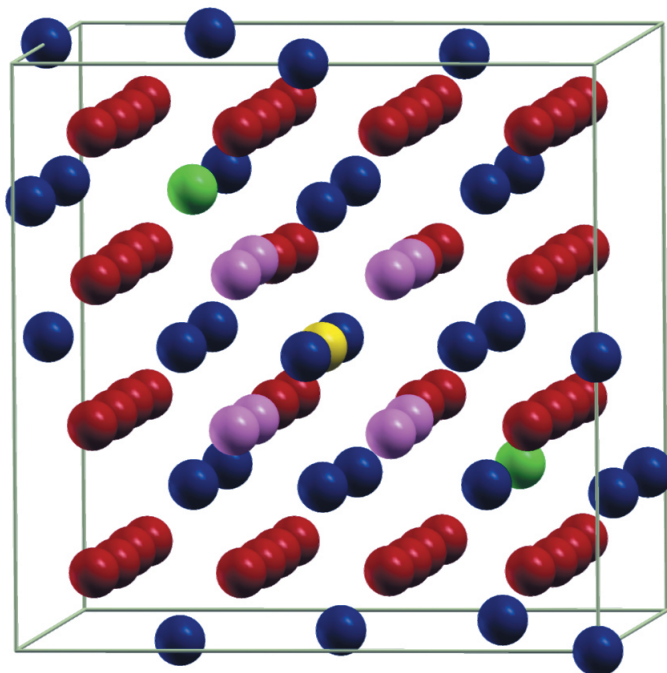


FIGURE 4.2 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un interstitiel d’oxygène en position octaédrique. La sphère jaune au centre de la supercellule représente l’atome d’oxygène interstitiel, les atomes en vert sont les cations U^{5+} et les atomes en rose sont les atomes d’oxygène qui ont été significativement déplacés suite à la création du défaut.

de maille dans notre supercellule donne 0,1093, ce qui se compare très bien avec la valeur déterminée expérimentalement. On notera aussi que la diminution du paramètre de maille suite à l’incorporation d’oxygène n’était pas observée dans les études en DFT standard. Ce résultat constitue donc une validation supplémentaire de l’utilisation de l’approximation DFT+U.

4.5.3.2 Lacune d’oxygène

La figure 4.3 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant une lacune d’oxygène.

Seulement deux atomes d’oxygène ont subi des déplacements significatifs suite à la création de la lacune. Ces atomes, en rose sur la figure 4.3, se trouvent directement au-dessus et au-dessous de la lacune, à une distance de 2,65 Å. Leur déplacement est faible : 0,1 Å, ce qui correspond à seulement 3% de la distance de liaison oxygène-oxygène dans UO_2 parfait.

L’atome d’oxygène qui a été retiré de la supercellule afin de créer la lacune aurait normalement dû récupérer deux électrons et être chargé $2-$. Une fois la lacune créée, ces deux électrons sont redistribués sur deux atomes d’uranium pour donner des cations U^{3+} (en vert sur la figure 4.3), situés respectivement à 2,47 Å et 4,60 Å de la lacune d’oxygène. La distance entre les deux cations U^{3+} est de 3.91 Å, qui est la plus courte distance entre deux atomes d’uranium dans

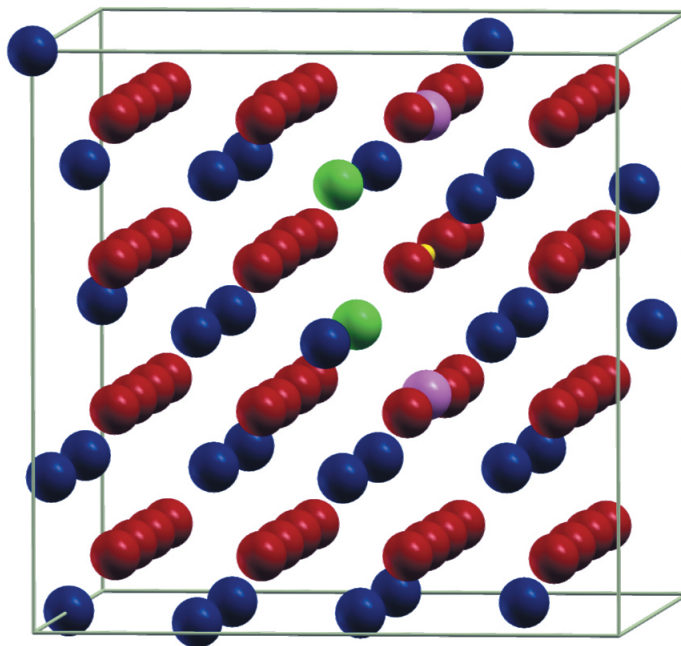


FIGURE 4.3 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant une lacune d’oxygène. La sphère jaune au centre de la supercellule représente la lacune d’oxygène, les atomes en vert sont les cations U^{3+} et les atomes en rose sont les atomes d’oxygène qui ont été significativement déplacés suite à la création du défaut.

UO_2 .

4.5.3.3 Interstitiel d’uranium

La figure 4.4 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant un interstitiel d’uranium.

L’ajout d’un atome d’uranium en position interstitielle octaédrique ne crée de modification structurale qu’au niveau du sous-réseau uranium. Le sous-réseau oxygène n’est pas affecté par sa présence. De plus, les seuls atomes d’uranium qui se déplacent de manière significative sont les premiers voisins (en vert sur la figure 4.4) de l’atome interstitiel, situés à environ 3 Å et dont le déplacement vaut 0.23 Å dans les directions $\langle 100 \rangle$.

L’uranium en position interstitiel est chargé 4+ comme tous les autres atomes d’uranium de la supercellule. On s’attend à observer la présence de quatre cations U^{3+} créés par compensation de charge. Ce n’est cependant pas ce qui est observé. En effet, les calculs suggèrent que l’excès d’électrons ne peut pas être récupéré par les atomes d’oxygène et est donc réparti de façon homogène et fractionnaire sur plusieurs atomes d’uranium voisins. Si l’on impose au début du calcul le caractère U^{3+} à des atomes d’uranium bien choisis (par exemple les atomes premiers voisins de même spin que l’atome interstitiel), alors un état métastable de plus haute énergie

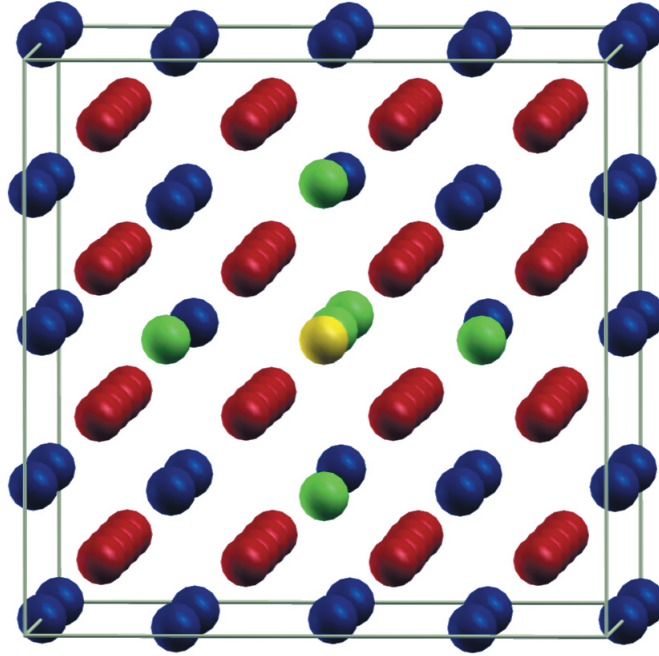


FIGURE 4.4 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un interstitiel d’uranium. L’atome jaune représente l’interstitiel d’uranium et les atomes d’uranium en vert représentent les atomes qui ont été déplacés significativement suite à la création du défaut.

est obtenu.

4.5.3.4 Lacune d’uranium

La figure 4.5 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant une lacune d’uranium.

On observe tout d’abord que les atomes d’oxygène premiers voisins de la lacune (en rose sur la figure 4.5) se sont éloignés de la lacune d’une distance de $0,27 \text{ \AA}$ dans les directions $\langle 110 \rangle$, ce qui représente environ 10% de la distance de liaison uranium-oxygène dans UO_2 . Ceci s’explique par le fait que la création de la lacune brise les liaisons entre l’atome d’uranium supprimé et les atomes d’oxygène voisins qui tendent alors à renforcer les liaisons avec les autres atomes d’uranium.

D’un point de vue électronique, la lacune d’uranium induit par compensation de charge la création de quatre cations U^{5+} , représentés en vert sur la figure 4.5. Ces quatre atomes correspondent aux atomes d’uranium de même spin ($\uparrow$) premiers voisins de la lacune, situés à une distance de $3,88 \text{ \AA}$.

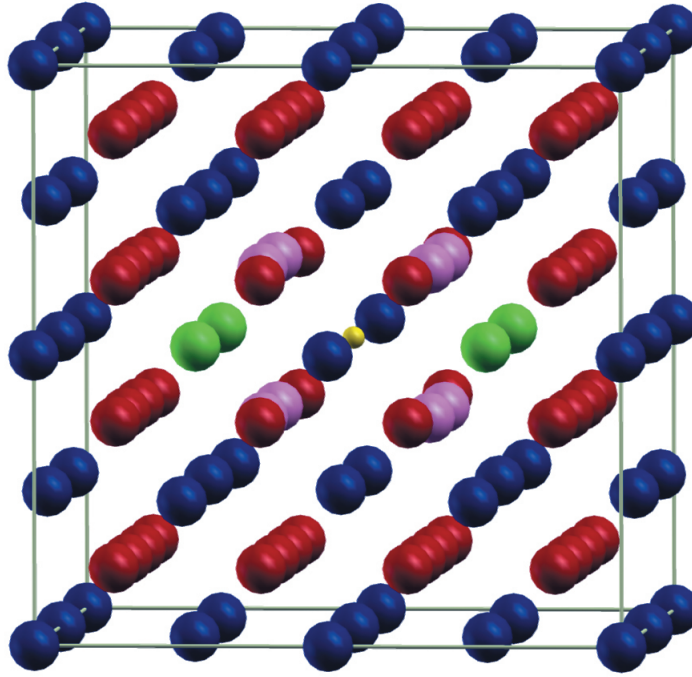


FIGURE 4.5 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant une lacune d’uranium. La sphère jaune au centre de la supercellule représente la lacune d’uranium, les atomes d’uranium en vert représentent les cations U^{5+} et les atomes d’oxygène en rose sont ceux qui ont été déplacés significativement suite à la création du défaut.

4.5.3.5 Di-interstitiel d’oxygène

La figure 4.6 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant deux interstitiels d’oxygène dans des sites octaédriques voisins.

Ce défaut crée beaucoup de perturbations dans le sous-réseau oxygène et peu dans le sous-réseau uranium. Les deux seuls atomes d’uranium qui se déplacent de manière significative sont les deux premiers voisins *communs* des deux interstitiels, qui se rapprochent l’un de l’autre d’une distance de 0,4 Å. Par rapport au dioxyde d’uranium parfait, la distance a donc été raccourcie de plus de 10%. En ce qui concerne le sous-réseau oxygène, un nombre important d’atomes a bougé de près de 0,15 Å. Deux atomes du réseau se démarquent toutefois avec un déplacement de presque 0,3 Å dans les directions $\langle 001 \rangle$ (en rose sur la figure 4.6). Ces deux atomes s’éloignent des deux interstitiels et correspondent aux deux atomes qui ont été mis en évidence expérimentalement dans le défaut de Willis de type 2 : 2 : 2 [81], avec toutefois une différence dans la direction du déplacement (Willis annonce un déplacement dans les directions $\langle 111 \rangle$).

Au niveau électronique, le di-interstitiel d’oxygène correspond au cas de la lacune d’uranium. Les deux interstitiels ont chacun une charge de 2– qui est compensée par la création de quatre cations U^{5+} , en vert sur la figure 4.6. Comme nous l’avons mentionné dans la section 4.5.1, la

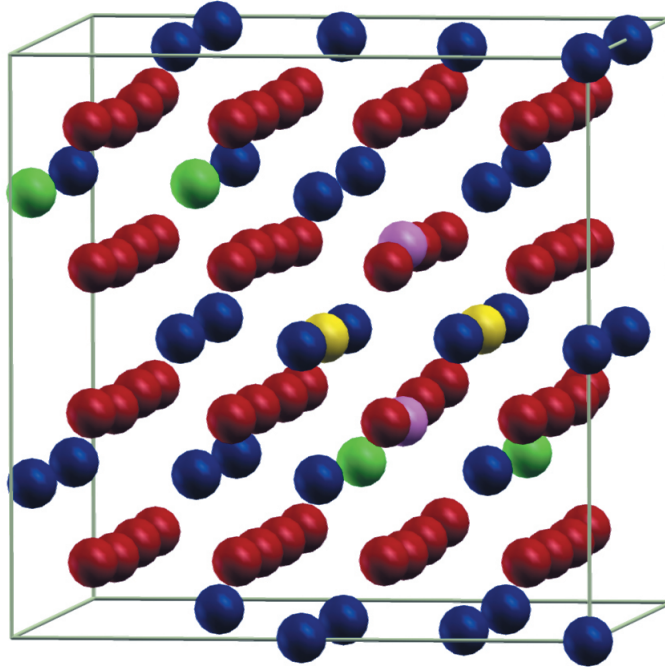


FIGURE 4.6 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un di-interstitiel d’oxygène. Les atomes d’oxygène en jaune représentent les deux oxygène interstitiels, les atomes d’uranium en vert représentent les cations U^{5+} et les atomes d’oxygène en rose représentent les atomes mis en évidence dans la création du défaut de Willis [81].

répulsion électrostatique entre les cations U^{5+} serait défavorable et contribuerait à augmenter l’énergie de formation du di-interstitiel par rapport à celle de deux interstitiels d’oxygène isolés.

4.5.3.6 Di-interstitiel d’oxygène partagé

La figure 4.7 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant un di-interstitiel d’oxygène partagé, comme déjà calculé par Andersson *et al.* [145].

Dans le di-interstitiel d’oxygène partagé, les deux atomes d’oxygène placés dans les sites interstitiels octaédriques voisins se déplacent dans les directions $\langle 111 \rangle$ et viennent pousser un troisième atome d’oxygène du réseau. La configuration finale est telle que les trois atomes d’oxygène partagent le même site du réseau cristallin, en formant un triangle parfaitement isocèle autour de celui-ci, comme schématisé sur la figure 4.8. Le résultat de notre calcul est en parfait accord avec l’étude d’Andersson *et al.* [145] qui ont aussi obtenu le di-interstitiel d’oxygène partagé en partant de la configuration du défaut de Willis. Ce défaut pourrait constituer une première étape de l’oxydation du dioxyde d’uranium. Nous avons observé la présence de quatre cations U^{5+} , créés par compensation de charge. Nous n’avons cependant pas pu tester différentes configurations pour la position de ces cations afin de déterminer les stabilités relatives.

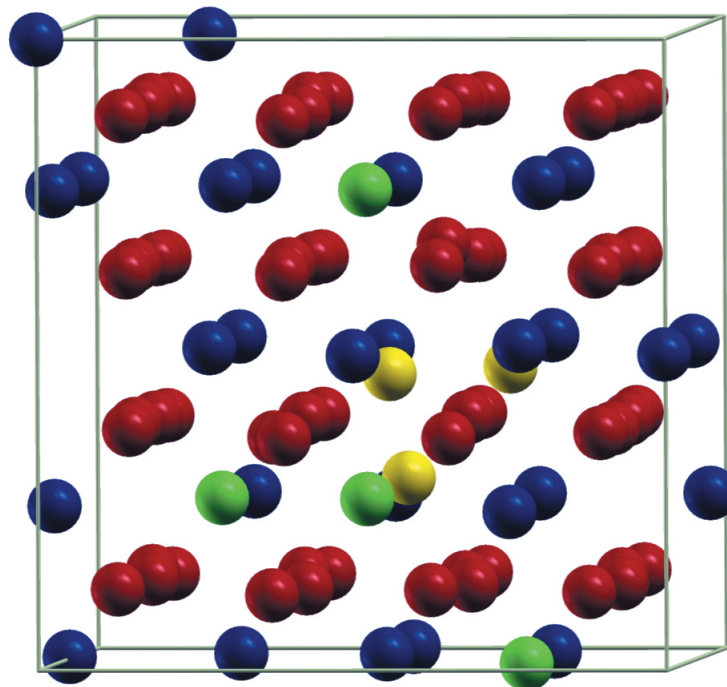


FIGURE 4.7 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un di-interstitiel d’oxygène partagé. Les atomes d’oxygène en jaune représentent les trois atomes d’oxygène qui partagent le même site du réseau. Les atomes d’uranium en vert représentent les cations U^{5+} .

Ces calculs constituent toutefois une perspective de ce travail.

4.5.3.7 Les défauts de Schottky

La figure 4.9 représente les configurations finales optimisées obtenues pour les supercellules de dioxyde d’uranium contenant chacune un type de défaut de Schottky.

Les calculs sur les défauts lacunaires simples présentés dans les paragraphes précédents ont montré que la création d’une lacune d’uranium tend à éloigner les atomes d’oxygène voisins tandis que la lacune d’oxygène tend à les rapprocher. Dans les défauts de Schottky, nous observons donc une combinaison de ces tendances. Compte tenu du volume relativement important de ces défauts, beaucoup d’atomes se déplacent et nous ne les avons pas représentés sur la figure 4.9. Les résultats montrent que les atomes premiers voisins des lacunes se déplacent d’environ 0,25 Å en moyenne. De part sa configuration bien particulière, le défaut de Schottky S_1 est celui qui offre le volume vacant le plus important une fois que tous les atomes entourant le défaut ont relaxé vers leur position d’équilibre. Vient ensuite le Schottky S_3 , puis S_2 . On notera donc que les stabilités relatives des défauts de Schottky ne sont pas directement liées à la taille de leur volume vacant.

Enfin, nous n’avons observé aucun transfert de charge particulier dans les supercellules contenant les défauts de Schottky.

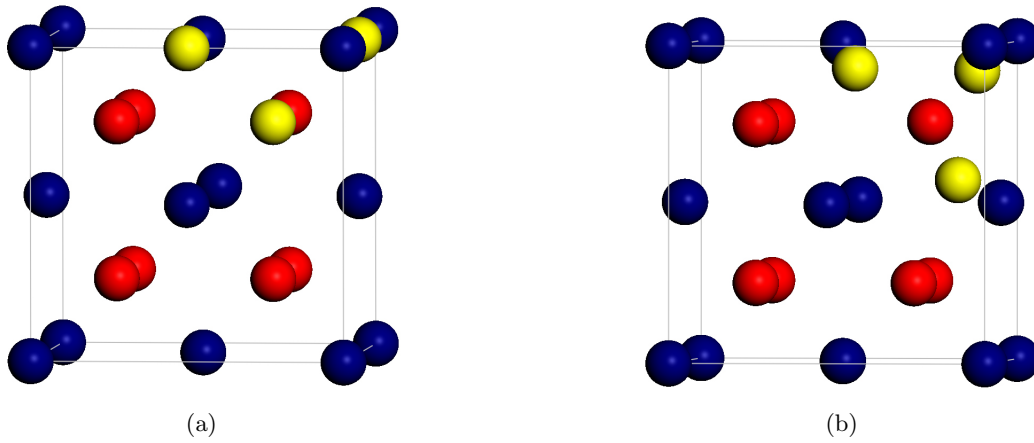


FIGURE 4.8 – (a) Maille unitaire de dioxyde d’uranium avec deux interstitiels d’oxygène et un atome d’oxygène du réseau, représentés en jaune. (b) Dans le di-interstitiel d’oxygène partagé, les atomes d’oxygène en position interstitielle se déplacent dans les directions $\langle 111 \rangle$ et poussent l’atome d’oxygène du réseau. Les trois atomes partagent alors le même site du réseau.

4.5.4 Origine des dispersions observées dans la littérature

Nous avons reporté dans le tableau 4.6 les énergies de formation de l’interstitiel et de la lacune d’oxygène calculées par plusieurs auteurs dans la phase fluorine du dioxyde d’uranium. Comme nous l’avons déjà mentionné, on observe une dispersion importante dans les résultats obtenus. Il est possible de déterminer précisément l’origine des dispersions observées. Pour cela, nous avons analysé le cas de l’oxygène en considérant l’expression de l’énergie de formation. On y retrouve en effet trois termes : l’énergie totale de la supercellule parfaite de 96 atomes, l’énergie totale de référence pour l’atome d’oxygène et l’énergie totale de la supercellule fautée de respectivement 95 et 97 atomes pour la lacune et l’interstitiel d’oxygène. Dans toutes les études antérieures, le premier état métastable du dioxyde d’uranium parfait a été atteint. Ceci peut être vérifié par le rapport $c/a < 1$, qui permet de déterminer si l’état fondamental a été atteint (cf. section 3.4.1.1). Par conséquent, les dispersions ne proviennent pas d’une différence d’énergie totale de la supercellule parfaite. De plus, dans toutes les études, les états de référence pour l’atome d’oxygène est prise comme l’énergie totale de la molécule de dioxygène dans son état triplet, calculée en GGA et en utilisant les mêmes données atomiques PAW. Une erreur sur l’énergie totale de la molécule de dioxygène ne devrait donc conduire qu’à une faible erreur sur les énergies de formation. La référence en énergie choisie pour l’atome d’oxygène n’est donc pas la source des désaccords observés, contrairement à l’affirmation de Yu [122]. Par conséquent, ce sont les calculs des supercellules fautées qui sont à l’origine des dispersions. Ceci n’est pas anormal puisque le nombre d’états métastables augmente considérablement dans les supercellules fautées et l’état fondamental est difficile à atteindre lorsque les symétries du cristal sont conservées. Or,

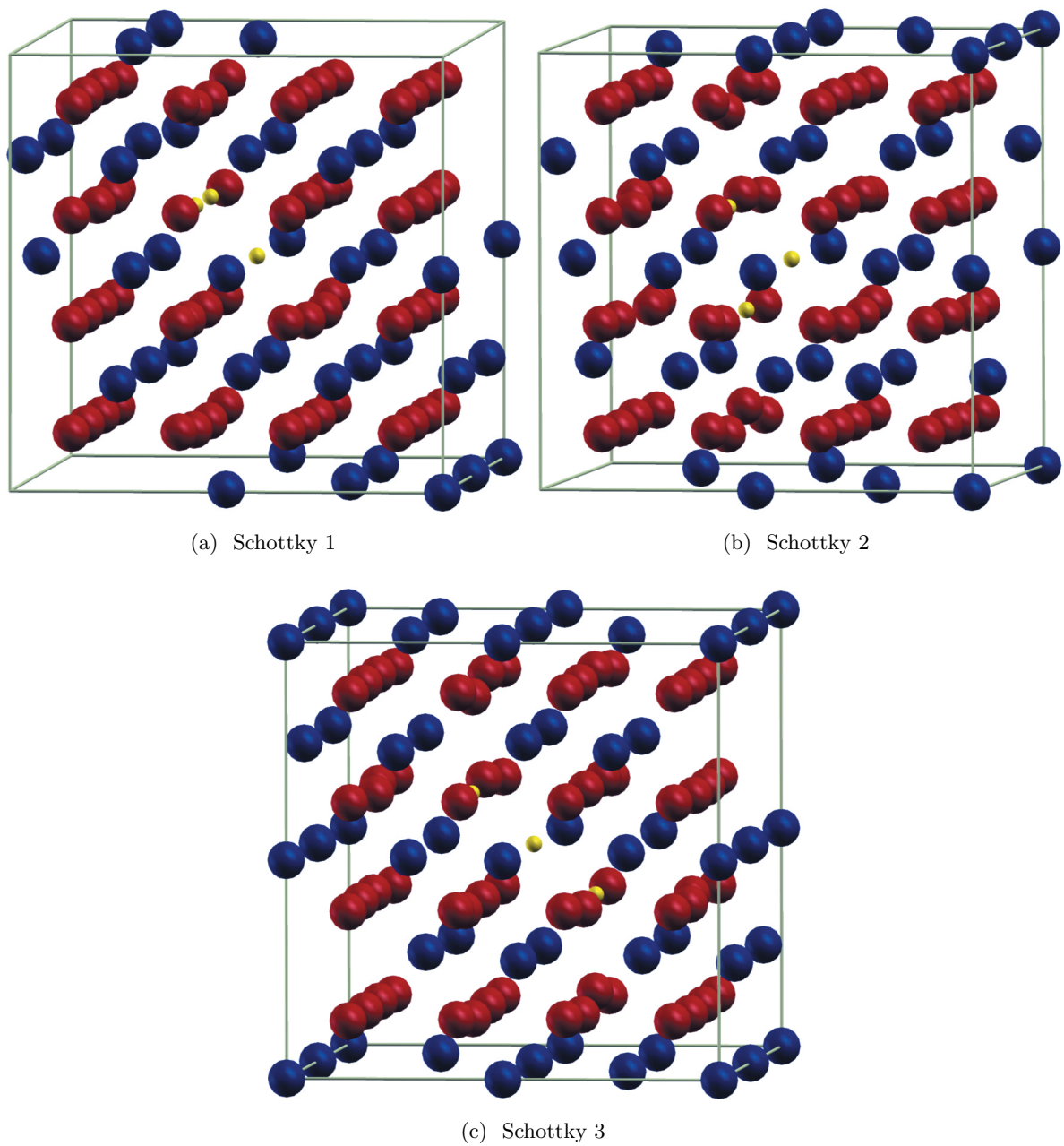


FIGURE 4.9 – Supercellules de dioxyde d’uranium contenant chacune un type de défaut de Schottky, respectivement dénotés S_1 , S_2 , et S_3 . Les sphères jaunes représentent les trois lacunes du défaut de Schottky, avec les lacunes d’uranium au centre des supercellules.

pour calculer les énergies de formation dans la fluorine, il est nécessaire de conserver certaines symétries du cristal afin d'éviter que la structure ne converge vers l'état stable à 0 K, à savoir la phase distordue Jahn-Teller.

	Iwasawa [10]	Gupta [119]	Nerikar [120]	Dorado [149]	Yu [122]	Notre étude
$E_{\text{I}_\text{O}}^{\text{F}}$ (eV)	-0,4	-1,6	-1,3	--	-2,4	-0,3
$E_{\text{V}_\text{O}}^{\text{F}}$ (eV)	4,5	5,6	5,3	3,5	5,06	5,7

TABLE 4.6 – Energies de formation (en eV) de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène calculées par différents auteurs dans l'approximation DFT+U.

4.5.5 Comparaison des énergies de formation calculées avec celles reportées dans la littérature

Afin de comparer les énergies de formation que nous avons obtenues avec celles publiées dans la littérature, il est nécessaire d'appliquer une correction à celles-ci. En effet, comme nous l'avons mentionné, le premier état métastable du cristal parfait a été atteint dans toutes les études antérieures. Ceci est dû au fait que l'approche de Dudarev ne permet pas d'atteindre l'état fondamental du dioxyde d'uranium parfait lorsque les occupations électroniques ne sont pas contrôlées (section 3.3.3). Parfois, l'erreur de 1,5 eV induite par la convergence vers le premier état métastable peut être annulée si un état métastable est aussi atteint pour la supercellule fautée. C'est ce que l'on observe par exemple avec l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène calculée par Iwasawa (-0.4 eV), qui est proche de notre valeur (-0.27 eV) alors que leur supercellule parfaite est dans le premier état métastable. Dans le cas de Gupta et Nerikar, on peut déduire de leurs valeurs pour l'interstitiel d'oxygène que le cristal parfait est dans le premier état métastable mais qu'une partie de cette erreur a été reproduite dans leur supercellule fautée loin du défaut, tandis que près du défaut, les atomes d'uranium semblent être dans leur état fondamental.

4.6 Calcul *ab initio* du temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium

Le temps de vie d'un positon dans un matériau est une donnée qui peut être calculée de manière *ab initio* [150–155]. Il permet d'identifier le type de défauts présents dans un matériau en comparant directement les valeurs calculées aux temps de vie mesurés expérimentalement par

spectroscopie d'annihilation de positons.

Pour calculer le temps de vie τ du positon, on calcule le taux d'annihilation λ dont l'expression est :

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r e^2 c \int n^-(\mathbf{r}) n^+(\mathbf{r}) \gamma[n^-(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (4.2)$$

où $n^-(\mathbf{r})$ est la densité électronique, $n^+(\mathbf{r})$ est la densité positronique et $\gamma[n^-(\mathbf{r})]$ est la fonction de corrélation qui décrit l'accumulation de charges négatives autour du positon, due à l'attraction coulombienne.

Dans le cadre d'une collaboration, G. Jomard du CEA DAM de Bruyères-le-Châtel a calculé en DFT standard les temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium parfait et fauté sur la base des supercellules fautées issues de cette thèse. Les valeurs sont reportés dans le tableau 4.7. On notera que les temps de vie calculés dans les défauts de Schottky ne prennent pas en compte la relaxation des défauts due à la présence du positon, contrairement aux autres défauts. Cela peut avoir une influence significative sur le temps de vie et sa prise en compte constitue une perspective de ce travail.

	Temps de vie (ps)
UO ₂ parfait	166
UO ₂ avec interstitiel d'oxygène	164
UO ₂ avec lacune d'oxygène	201
UO ₂ avec défaut de Schottky (1, 2 ou 3)	310

TABLE 4.7 – Temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium parfait et fauté, calculés en DFT standard.

Ces résultats préliminaires mettent en évidence que le temps de vie d'un positon dans le cristal parfait (temps de vie réseau), est de 166 ps, en très bon accord avec la valeur expérimentale de 169 ± 1 ps dans UO₂ parfait [73]. Lorsque l'on place un interstitiel d'oxygène dans le réseau, on n'observe pas de variation significative du temps de vie, qui reste sensiblement identique au temps de vie réseau. On observe aussi que le temps de vie dans un défaut de Schottky, quelque soit sa configuration, est d'environ 310 ps. Ce temps de vie est bien plus élevé que celui dans le cristal parfait car le volume libre - et donc l'absence d'électrons - d'un défaut de Schottky est élevée. Ce résultat important laisse penser que la composante à 305 ± 4 ps observée expérimentalement par Barthe *et al.* [73] pourrait être la signature de défauts de Schottky dans le dioxyde d'uranium irradié expérimentalement aux électrons et particules α . Ceci pourra être

confirmé ou infirmé par les calculs des temps de vie de positons dans la lacune d'uranium et dans la bilacune uranium/oxygène.

Des calculs préliminaires de temps de vie ont été effectués en DFT+U. Le temps de vie réseau ainsi calculé est du même ordre de grandeur que celui calculé en DFT standard. Cela suggère donc que dans le cristal parfait, les corrélations intra-atomiques n'ont pas d'influence significative. Elles pourraient cependant avoir une influence dans les supercellules fautées. Les calculs en DFT+U sont actuellement en cours au laboratoire.

4.7 Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre, et leur comparaison avec les valeurs reportées dans la littérature, mettent en évidence que l'approximation DFT+U permet de calculer des énergies de formation de défauts précises lorsque les occupations électroniques sont contrôlées. Pour cela, il est nécessaire de déterminer en premier lieu l'état fondamental du cristal parfait dans la phase d'intérêt (fluorine ou Jahn-Teller), puis d'imposer aux atomes d'uranium de la supercellule fautée les occupations électroniques associées, tout en prenant en compte les éventuels transferts de charge qui peuvent avoir lieu suite à l'incorporation du défaut. Nous avons montré que l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène est faiblement négative ($-0,05$ eV), et que dans les premières étapes de l'oxydation de UO_2 , les atomes d'oxygène additionnels tendraient à former des agrégats partageant un même site du réseau. Les résultats montrent de plus qu'un des trois défauts de Schottky est plus stable que les deux autres, en accord avec les calculs effectués en dynamique moléculaire classique, et qu'il est indispensable de prendre en compte le caractère lié des défauts ponctuels si l'on souhaite décrire correctement leur comportement dans UO_2 . Nous nous sommes aussi intéressés aux modifications structurales et électroniques induites par la présence des défauts ponctuels. Grâce au contrôle des occupations électroniques, nous avons pu investiguer plusieurs degrés d'oxydation des atomes d'uranium, créés par compensation de charge suite à l'incorporation des défauts. Enfin, les premiers calculs de temps de vie de positons dans UO_2 ont été effectués en DFT standard par G. Jomard du CEA DAM de Bruyères-le-Châtel, sur la base des supercellules fautées issues de cette thèse. Le temps de vie des positons dans le cristal parfait est de 166 ps, en accord avec la valeur expérimentale. De plus, la composante à 305 ± 4 ps observée expérimentalement sur UO_2 fauté est vraisemblablement la signature de défauts de Schottky, dont le temps de vie calculé est d'environ 310 ps. Ce résultat doit être complété par des calculs dans d'autres types de défauts lacunaires uranium, mais il constitue toutefois une indication supplémentaire directe de la présence de défauts de Schottky dans le dioxyde d'uranium fauté.

Les calculs des énergies de défauts ponctuels dans la phase Jahn-Teller suggèrent que le

champ cristallin n'a pas une influence significative sur les énergies de formation, excepté pour l'interstitiel d'oxygène dont l'énergie de formation est du même ordre de grandeur que l'influence du champ cristallin. De plus, l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène dans cette phase est positive (0,47 eV), en accord avec le diagramme de phase du dioxyde d'uranium qui prédit que UO_{2+x} n'est pas stable à 0 K.

L'efficacité du contrôle des occupations électroniques pour le calcul de la structure électronique des supercellules fautées ouvre la voie à la détermination précise et prédictive des propriétés de transport des défauts ponctuels. Dans le chapitre suivant, nous nous proposons donc de calculer l'énergie d'activation associée à l'auto-diffusion de l'oxygène dans UO_2 afin de comparer la valeur calculée à celle déterminée expérimentalement et de déterminer de façon univoque le mécanisme de migration de l'oxygène dans UO_2 .

Chapitre 5

Etude en DFT+U de l'auto-diffusion de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons calculé la structure électronique des supercellules contenant divers défauts ponctuels afin de déterminer leur stabilité dans le matériau. Nous avons de plus montré comment le contrôle des occupations électroniques des orbitales $5f$ de l'uranium permet de s'assurer que l'état fondamental des supercellules fautées est atteint ou approché le plus possible.

Il convient ensuite de s'intéresser aux propriétés de diffusion de ces défauts. Comme mentionné dans l'introduction de ce travail, les propriétés de transport du combustible nucléaire jouent un rôle important, tant au niveau de la sûreté des réacteurs que de l'amélioration de leurs performances. En ce qui concerne l'auto-diffusion de l'oxygène, plusieurs études expérimentales ont été menées mais le mécanisme de diffusion mis en jeu n'a pas été déterminé de façon univoque.

L'objectif de ce chapitre de montrer que la modélisation *ab initio* est un outil de choix pour accéder aux mécanismes associés à la migration d'éléments dans UO_2 . La détermination des énergies d'activation constitue en outre une étape supplémentaire de validation de l'approximation DFT+U puisqu'elle peuvent être comparées directement avec les valeurs expérimentales. Cet aspect est fondamental si l'on souhaite ensuite utiliser la modélisation atomistique en tant qu'outil prédictif vis-à-vis des études expérimentales. Nous avons donc calculé dans un premier temps les énergies d'activation associées à l'auto-diffusion de l'oxygène dans UO_2 *via* différents mécanismes de diffusion. Nous avons ensuite comparé les valeurs obtenues avec la valeur expérimentale récemment déterminée au laboratoire.

5.2 Paramètres des calculs

Les paramètres des calculs utilisés dans ce chapitre sont similaires à ceux utilisés pour l'étude de la stabilité des défauts ponctuels dans le chapitre 4. Etant donné que les calculs ont été effectués dans la phase fluorine, nous avons utilisé l'approximation de Liechtenstein de la DFT+U. Les barrières de migration ont été calculées par la méthode nudged elastic band (NEB), avec un total de cinq images pour chacun des calculs. Compte tenu de la présence des états métastables, plusieurs précautions ont été prises pour les calculs DFT+U/NEB. Tout d'abord, au début des calculs, nous avons imposé à chaque atome d'uranium les matrices d'occupation de l'état fondamental de la fluorine parfaite. Comme nous l'avons mentionné plusieurs fois, cela permet de s'assurer que les atomes loin du défaut sont dans leur état fondamental. De plus, la diffusion d'un atome va briser la totalité des symétries dans le cristal. Par conséquent, afin de rester cohérent dans le calcul des barrières de migration, les structures électroniques des états

initial et final ont aussi été calculées sans tenir compte des symétries.

5.3 Détermination du mécanisme de diffusion associé à l'auto-diffusion de l'oxygène

D'un point de vue expérimental [156], le mécanisme de migration de l'oxygène a été déterminé par des mesures couplées de conductivité électrique et de coefficients d'auto-diffusion en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène et de la teneur en impuretés. Tous ces paramètres sont en effet susceptibles de modifier les concentrations en défauts ponctuels dans le matériau, et donc les coefficients d'auto-diffusion. Le modèle de défaut ponctuel utilisé pour déterminer les énergies d'activation met en jeu la création d'un interstitiel d'oxygène selon la réaction :



où O_i'' représente un interstitiel d'oxygène chargé $2-$ et h° représente un trou électronique (en d'autres termes, un cation U^{5+}). Les défauts lacunaires sont supposés être formés *via* la création de paires de Frenkel d'oxygène :



où O_X représente un atome d'oxygène sur un site du réseau et $\text{V}_O^{\circ\circ}$ représente une lacune.

Des équations de masse ci-dessus, on peut tirer les expressions des constantes d'équation K_{O_i} et K_{AF} qui permettent d'exprimer le coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène D_O dans UO_2 comme :

$$D_O \propto \frac{1}{[\text{h}^\circ]^2} \times \sqrt{p_{\text{O}_2}} \times K_{\text{O}_i} \times e^{(-\Delta H_m^{\text{O}_i}/kT)} \quad (5.3)$$

$$+ [\text{h}^\circ]^2 \times \frac{K_{\text{AF}}}{K_{\text{O}_i}} \times \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \times e^{(-\Delta H_m^{\text{V}_O}/kT)}. \quad (5.4)$$

où les ΔH_m représentent les énergies de migration des défauts.

L'équation (5.4) est fondamentale car elle illustre le fait que si le mécanisme de diffusion est interstitiel, alors le coefficient de diffusion va varier en $1/[\text{h}^\circ]^2$ et $\sqrt{p_{\text{O}_2}}$. Si le mécanisme est lacunaire au contraire, ce sera l'inverse. Or, les mesures expérimentales, effectuées dans des conditions légèrement surstœchiométriques, ont mis en évidence une dépendance du coefficient de diffusion en $1/[\text{h}^\circ]^2$ et $\sqrt{p_{\text{O}_2}}$ [156], ce qui d'une part valide les équations de masse qui ont été utilisées, d'autre part suggère que le mécanisme de diffusion est interstitiel, avec une énergie

d'activation mesurée de $0,075 \pm 0,08$ eV et définie comme la somme de l'énergie de formation et de migration de l'interstitiel d'oxygène.

Du point de vue des calculs DFT+U/NEB, nous avons considéré quatre mécanismes de migration pour l'auto-diffusion de l'oxygène dans UO_2 :

Mécanisme interstitiel direct : un atome d'oxygène placé en position interstitielle migre vers la position interstitielle la plus proche.

Mécanisme interstitiel indirect : les configurations initiale et finale sont identiques à celles du mécanisme interstitiel direct. Cependant, dans le mécanisme indirect, l'atome d'oxygène en position interstitielle prend la place d'un atome d'oxygène du réseau qui à son tour migre vers la position interstitielle la plus proche.

Mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$: une lacune d'oxygène présente dans le matériau migre dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour prendre la place d'un atome d'oxygène du réseau.

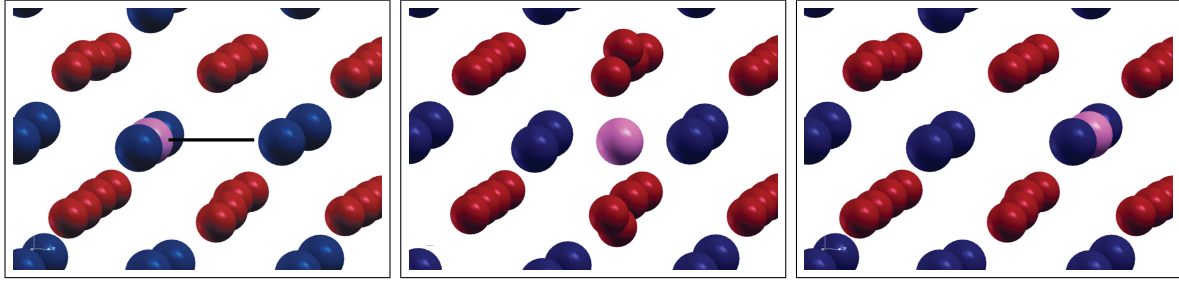
Mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$: même principe que le mécanisme lacunaire précédent, mais dans la direction $\langle 110 \rangle$.

Les chemins de moindre énergie déterminés par les calculs DFT+U/NEB pour les quatre mécanismes présentés ci-dessus sont représentés sur les figures 5.1a, 5.1b, 5.1c et 5.1d. On notera en particulier que le mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$ n'est pas linéaire. On observe en effet que l'atome d'oxygène migre d'abord vers les atomes d'uranium premiers voisins avant de prendre la place de la lacune d'oxygène.

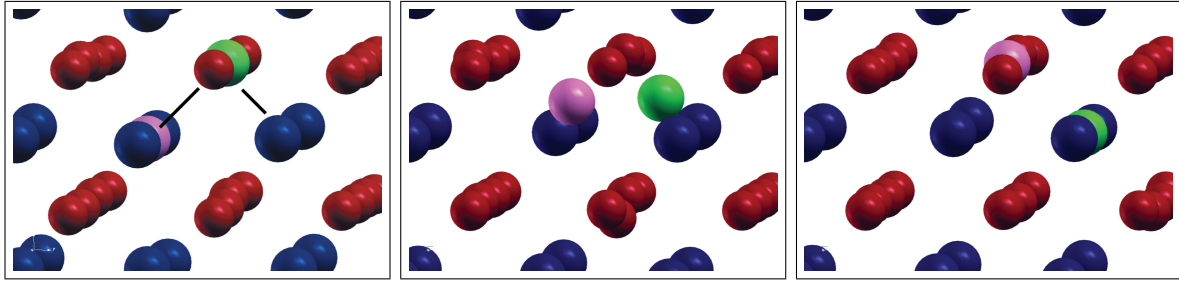
La figure 5.2 présente les courbes de migration calculées.

Nous voyons sur les courbes de migration que la différence d'énergie entre une image et son symétrique est faible. Cela signifie que grâce au contrôle des occupations électroniques, nous avons obtenu sensiblement les mêmes états pour chaque image et son symétrique, ce qui n'était pas forcément garanti avec l'approximation DFT+U. Nous avons reporté dans le tableau 5.1 les énergies de migration et d'activation de l'auto-diffusion de l'oxygène. Dans le cas des mécanismes interstitiels, nous avons calculé l'énergie d'activation comme la somme de l'énergie de formation et de migration de l'interstitiel d'oxygène afin de pouvoir comparer directement notre valeur avec celle déterminée expérimentalement. Les valeurs obtenues en DFT standard et celles obtenues en DFT+U par Gupta *et al.* sont aussi reportées pour comparaison.

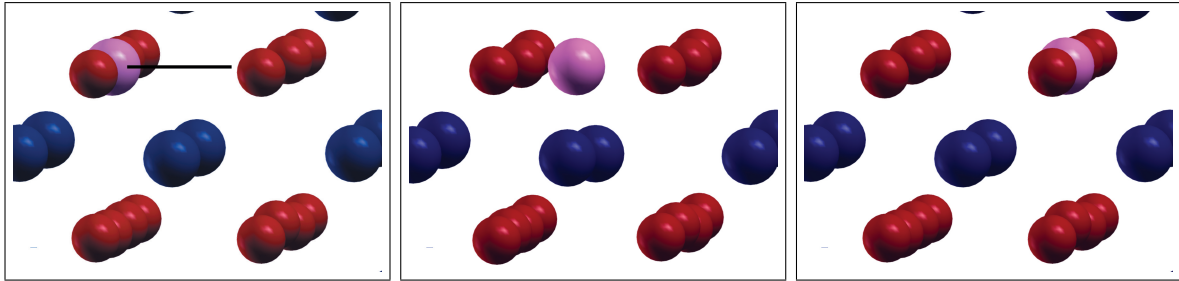
Les résultats montrent que les mécanismes les moins coûteux en énergie sont les mécanismes interstitiel indirect et lacunaire $\langle 100 \rangle$, avec respectivement des énergies de migration de 0,93 eV et 0,67 eV. Les calculs en DFT standard prédisaient déjà que ces deux mécanismes étaient les plus favorables [159]. La DFT et la DFT+U donnent par conséquent des résultats qualitatifs similaires. Cependant, les énergies de migration sont significativement différentes, en particulier pour le mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$, avec 1,2 eV en DFT et 0,67 eV en DFT+U. On notera de



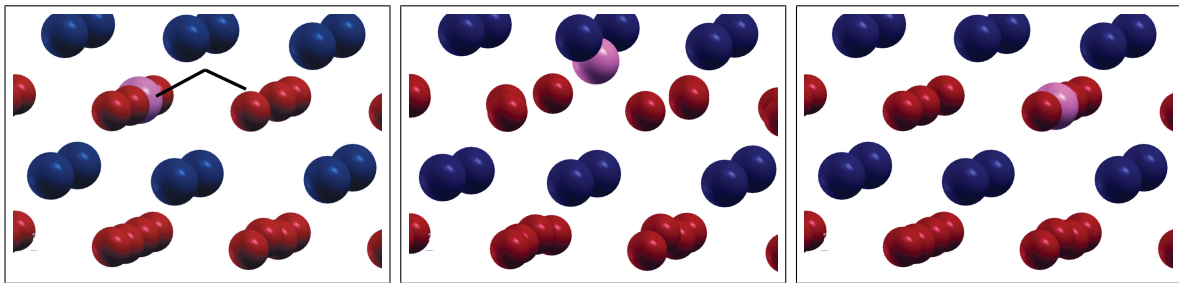
(a) Mécanisme interstitiel direct



(b) Mécanisme interstitiel indirect

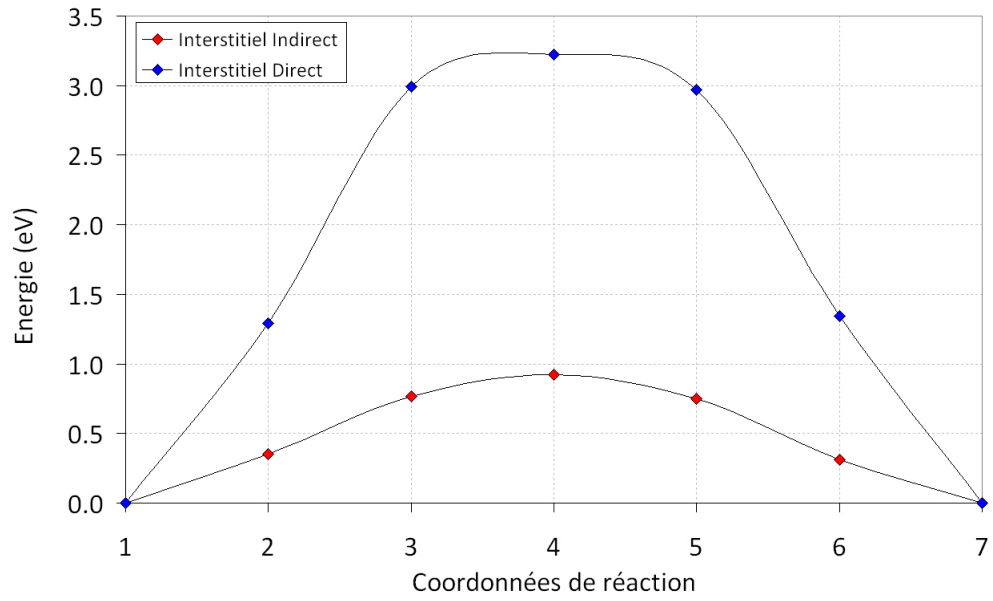


(c) Mécanisme lacunaire $\langle 100 \rangle$

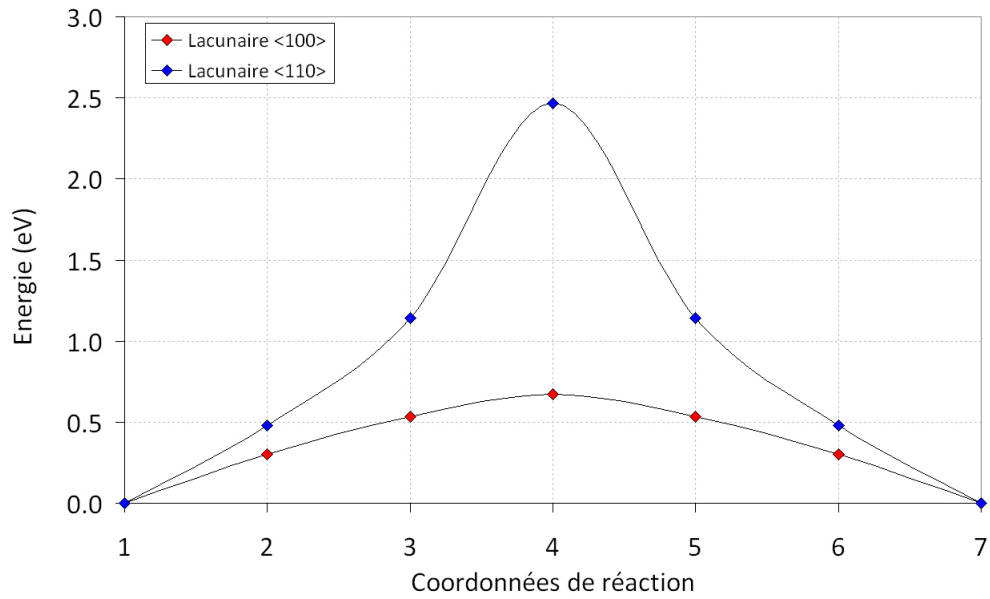


(d) Mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$

FIGURE 5.1 – Illustrations des différents mécanismes d’auto-diffusion de l’oxygène calculés en DFT+U/NEB. L’atome d’oxygène en rose représente l’atome qui migre dans la structure. Dans le cas où le mécanisme est indirect, un deuxième atome d’oxygène entre en jeu, représenté en vert.



(a) Mécanismes interstitiels direct et indirect



(b) Mécanismes lacunaires $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$

FIGURE 5.2 – Courbes de migration calculées pour l'auto-diffusion de l'oxygène par les mécanismes interstitiels et lacunaires.

Mécanismes	Energie de migration (eV)			Energie d'activation (eV)
	DFT	DFT+U	DFT+U	DFT+U
	[157]	[158]	(cette thèse)	(cette thèse)
Interstitiel direct	3, 6	2, 14	3, 22	3, 17
Interstitiel indirect	1, 1	-1, 13	0, 93	0, 88
Lacunaire $\langle 100 \rangle$	1, 2	1, 01	0, 67	–
Lacunaire $\langle 110 \rangle$	–	2, 45	2, 47	–

TABLE 5.1 – Energies de migration et d’activation (en eV) de l’auto-diffusion de l’oxygène associées à quatre mécanismes de diffusion.

plus que les énergies de migration que nous avons obtenues sont significativement différentes de celles obtenues par Gupta *et al* [158], excepté pour le mécanisme lacunaire $\langle 110 \rangle$. De plus, et de façon assez surprenante, l’énergie de migration associée au mécanisme interstitiel indirect est négative dans l’étude de Gupta.

Nous voyons deux raisons majeures pouvant expliquer ces désaccords. La première raison est que Gupta *et al.* n’ont pas utilisé la méthode NEB pour le calcul des énergies de migration. Ils ont utilisé une méthode alternative qui consiste à construire le point col “à la main”, en le plaçant à mi-chemin entre les positions initiale et finale de l’atome qui migre. Une fois le point col construit, ils ont effectué une optimisation complète de la supercellule. Cette méthode alternative est toutefois moins précise que la méthode NEB, d’autant plus que le chemin de migration n’est pas forcément linéaire. La deuxième raison, et probablement la source d’erreur la plus importante, est que Gupta *et al.* n’ont pas tenu compte de l’existence des états métastables dans UO_2 . C’est ce qui explique probablement la valeur négative obtenue pour l’énergie de migration associée au mécanisme interstitiel indirect : le calcul du point col aurait convergé vers un état bas en énergie du fait des brisures de symétrie et de l’apparition de la distorsion Jahn-Teller, tandis que l’état initial, symétrique et calculé sans contrôle des occupations électroniques, aurait convergé vers un état métastable.

Enfin, on observe que la valeur de l’énergie d’activation calculée pour le mécanisme interstitiel indirect se compare très favorablement avec la valeur déterminée expérimentalement ($0,75 \pm 0,08$ eV). Ces résultats mettent donc en évidence que lorsque la diffusion de l’oxygène est gouvernée par des interstitiels, le mécanisme est indirect.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation DFT+U et la méthode nudged elastic band afin de déterminer le mécanisme de migration de l'oxygène dans UO_2 légèrement sur-stœchiométrique. Pour cela, nous avons calculé les énergies d'activation associées à l'auto-diffusion de l'oxygène *via* quatre mécanismes : interstitiel direct et indirect, lacunaire dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Nous avons alors comparé les énergies d'activation des mécanismes interstitiels aux valeurs déterminées expérimentalement au laboratoire. Nous avons ainsi montré que lorsque la diffusion de l'oxygène est gouvernée par les interstitiels, le mécanisme est interstitiel indirect, avec une énergie d'activation de 0,67 eV.

En outre, les résultats présentés ci-dessus mettent pour la première fois en évidence que l'approximation DFT+U, utilisée avec le contrôle des matrices d'occupation, permet de décrire de façon quantitative les propriétés de transport de l'oxygène dans le dioxyde d'uranium. Cela ouvre donc la voie à de futures études prédictives des propriétés de transport d'autres éléments (uranium, iode, xénon, krypton, etc.) dans UO_2 puis dans d'autres matériaux d'intérêt pour les réacteurs du futur.

Chapitre 6

Etude en DFT+U du comportement de l'iode, du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium

6.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de déterminer l'influence, la localisation préférentielle et les énergies d'incorporation de trois PF volatils : l'iode, le xénon et le krypton dans le dioxyde d'uranium. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de contrôle des occupations électroniques afin de calculer la structure électronique des supercellules contenant les PF incorporés dans plusieurs défauts lacunaires du dioxyde d'uranium (lacunes simples et défauts de Schottky), ainsi qu'en position interstitielle (section 6.3). Nous avons ensuite analysé les modifications structurales et les transferts de charge induits par la présence des PF (section 6.4). Les comparaisons de l'iode - à couche p externe ouverte - du krypton et du xénon - tous deux à couche p externe fermée, mais de tailles différentes - permet d'étudier séparément l'influence des effets électroniques et stériques dans les phénomènes d'incorporation.

6.2 Expression des énergies d'incorporation et de solution des hétéroéléments

L'énergie d'incorporation d'un hétéroatome (autre qu'uranium ou oxygène, par exemple un PF) représente l'énergie nécessaire pour incorporer l'élément dans un défaut *déjà existant*. Elle donne des informations qualitatives quant à la solubilité d'un élément dans un matériau fauté. L'énergie d'incorporation $E_{X_D}^{\text{inc}}$ de l'élément X dans le défaut D est donnée par :

$$E_{X_D}^{\text{inc}} = E_{\text{UO}_2}^{X_D} - E_{\text{UO}_2}^D - E_X^{\text{ref}}, \quad (6.1)$$

où $E_{\text{UO}_2}^D$ représente l'énergie totale de la supercellule de dioxyde d'uranium contenant le défaut D , $E_{\text{UO}_2}^{X_D}$ représente l'énergie totale de la supercellule avec l'élément X dans le défaut D et E_X^{ref} est l'énergie totale de l'élément X dans son état standard de référence. Dans le cas de l'iode, nous avons utilisé la molécule de diiode I_2 . Pour les gaz rares, nous avons utilisé les dimères Kr_2 et Xe_2 . Cependant, comme la DFT décrit mal les dimères de gaz rares [160, 161], nous avons calculé les énergies totales des atomes isolés et nous avons appliqué une correction qui vaut la moitié de l'énergie de liaison expérimentale, respectivement de 54 meV et 68 meV pour le krypton et le xénon.

L'énergie d'incorporation ne prend cependant pas en compte l'énergie nécessaire pour créer le défaut dans UO_2 . Pour cela, on utilise l'énergie dite de solution $E_{X_D}^{\text{sol}}$ dont l'expression est :

$$E_{X_D}^{\text{sol}} = E_{X_D}^{\text{inc}} + E_D^{\text{for}}, \quad (6.2)$$

où E_D^{for} est l'énergie de formation du défaut D . La valeur de l'énergie de solution permet de

donner des indications quant au caractère soluble ou non de l'élément dans le matériau sans défaut.

6.3 Stabilité de l'iode, du xénon et du krypton dans les défauts lacunaires du dioxyde d'uranium

Nous avons calculé les énergies d'incorporation et de solution des trois PF en site interstitiel octaédrique, dans une lacune d'uranium (V_U) et d'oxygène (V_O) et dans les trois défauts de Schottky (S_1 , S_2 et S_3). Les énergies d'incorporation et de solution calculées sont respectivement reportées dans les tableaux 6.1 et 6.2. Il est important de souligner que l'iode, de par sa configuration en couches ouvertes, est un élément dont la présence engendre des transferts de charge avec les atomes d'uranium voisins. La modélisation du comportement de l'iode dans UO_2 en DFT+U est donc plus complexe que celle du xénon ou du krypton. Pour certains systèmes, nous avons observé des incohérences dans les transferts de charge suggérant que l'état fondamental n'avait pas été atteint. Par conséquent, des calculs complémentaires sont actuellement en cours, dans lesquels nous avons utilisé des matrices d'occupation initiales issues des calculs sur les supercellules fautées présentées au chapitre 4. Les résultats présentés ici concernant l'iode, en particulier les valeurs absolues des énergies de formation, sont par conséquent partiels et sujets à modifications.

	Interstitiel	V_U	V_O	S_1	S_2	S_3
Kr	6,63	2,21	5,31	0,64	1,26	1,38
I	7,90	2,56	3,67	-0,05	0,94	1,78
Xe	9,48	3,84	6,89	1,18	1,82	2,25

TABLE 6.1 – Energies (en eV) d'incorporation de l'iode, du xénon et du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les trois défauts de Schottky.

	Interstitiel	V_U	V_O	S_1	S_2	S_3
Kr	6,63	12,64	10,67	3,96	3,80	4,20
I	7,90	12,99	9,03	3,27	3,48	4,60
Xe	9,48	14,27	12,25	4,50	4,36	5,07

TABLE 6.2 – Energies (en eV) de solution de l'iode, du xénon et du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les défauts de Schottky.

6.3.1 Cas du krypton et du xénon

Les énergies d'incorporation présentées dans le tableau 6.1 montrent que krypton et le xénon ont des comportements similaires dans UO_2 . Ce résultat est cohérent avec le fait que les deux gaz rares possèdent une structure électronique à couche externe fermée n'induisant pas dans le matériau de modifications électroniques autres que celles induites par les défauts dans lesquels les gaz sont incorporés. On observe ensuite que les énergies d'incorporation du xénon sont toujours supérieures à celles du krypton. Ceci est cohérent avec les rayons ioniques des deux éléments qui sont respectivement de 88 pm et 108 pm pour le krypton et le xénon. Enfin, il apparaît que plus le volume du défaut est grand, plus l'énergie d'incorporation diminue, comme déjà observé par Grimes *et al.* [105] et Ball *et al.* [106] en potentiels empiriques. Dans le cas où les effets sont purement stériques, ce résultat est intuitif puisque la taille du défaut lacunaire détermine la capacité du matériau à accommoder le gaz rare.

Pour les deux gaz rares, le site préférentiel d'incorporation est le défaut de Schottky 1, avec respectivement une énergie d'incorporation de 0,64 eV et 1,18 eV pour le krypton et le xénon. Ce résultat suggère que les deux gaz rares sont faiblement solubles dans le dioxyde d'uranium fauté contenant des défauts de Schottky. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 4, parmi les trois défauts de Schottky, le Schottky 1 est celui dont le volume libre est le plus important.

Dans le tableau 6.3 sont reportées les valeurs des énergies d'incorporation obtenues par Nerikar *et al.* [133] et Yu *et al.* [122] et calculées en DFT+U.

	Interstitiel	V_U	V_O	S_1	S_2	S_3
Nerikar [133]	11,1	2,5	9,5		1,38	
Yu [122]	8,07	5,18	9,01		2,90	
Cette étude	9,48	3,84	6,89	1,18	1,82	2,25

TABLE 6.3 – Energies (en eV) d'incorporation du xénon dans le dioxyde d'uranium, calculées par d'autres auteurs en DFT+U, sans contrôle des occupations électroniques.

Le tableau 6.3 illustre une fois de plus les problèmes d'états métastables liés à l'utilisation de la DFT+U. En effet, toutes les valeurs reportées sont significativement différentes, même si les études s'accordent sur la localisation préférentielle du xénon dans le défaut de Schottky. Il n'est cependant fait aucune mention dans les travaux de Nerikar et Yu des différents types de Schottky et on ne peut donc pas conclure sur la nature du défaut de Schottky qu'ils ont étudié. Il est de plus important de souligner que les calculs de Nerikar et Yu ont atteint le premier état métastable du dioxyde d'uranium parfait (rapport $c/a < 1$ dans l'approche de Dudarev). Par conséquent, leurs énergies sont une fois de plus sous-estimées et doivent être

corrigées. La plupart des énergies corrigées sont alors significativement supérieures à celles que nous avons obtenues. Cela signifie que dans les travaux de Nerikar et Yu, les supercellules de dioxyde d'uranium contenant l'atome de xénon ont atteint des états métastables très hauts en énergie. Cela confirme une fois de plus que la méthode de contrôle de matrices d'occupation, utilisées dans cette thèse, permet d'atteindre les états les plus bas en énergie.

6.3.2 Cas de l'iode

A l'instar des gaz rares, l'incorporation de l'iode dans UO_2 est gouvernée en partie par des effets stériques puisque l'énergie d'incorporation diminue lorsque la taille du défaut lacunaire augmente. Des calculs préliminaires d'incorporation dans la tétralacune ($\text{V}_{\text{U}_2\text{O}_2}$) confirment ce résultat. Cependant, alors que l'iode et le xénon sont de taille similaire, on observe que les énergies d'incorporation de l'iode sont systématiquement plus faibles. Elles sont parfois même plus faibles que celles du krypton, dont la taille est pourtant bien moins importante. Contrairement au cas des gaz rares, l'incorporation de l'iode fait donc intervenir des effets électroniques. Comme calculé par Grimes *et al.* [105, 111, 112], l'iode se charge -1 dans UO_2 stoechiométrique et s'incorpore préférentiellement dans les défauts de Schottky.

Les énergies d'incorporation de l'iode données dans le tableau 6.1 peuvent être comparées avec les résultats obtenus au début de cette thèse [149], sans contrôle des matrices d'occupation. Ces résultats sont reportés dans le tableau 6.4.

	Interstitiel	V_{U}	V_{O}	S_1	S_2	S_3
Avec contrôle	7,90	2,56	3,67	-0,05	0,94	1,78
Sans contrôle	4,4	3,5	3,4	-1,3	0,3	0,5

TABLE 6.4 – Energies (en eV) d'incorporation de l'iode dans le dioxyde d'uranium, avec et sans contrôle des occupations électroniques.

On observe que dans la plupart des cas, les énergies d'incorporation obtenues sans contrôle des matrices sont inférieures à celles obtenues avec le contrôle des matrices. Cependant, dans l'étude menée sans contrôle des matrices, nous avons utilisé l'approche de Dudarev. Par conséquent, les énergies présentées dans le tableau 6.4 sont sous-estimées car le premier état métastable de la supercellule parfaite a été atteint (rapport $c/a < 1$). Si l'on applique une correction d'environ 1 eV sur les énergies d'incorporation calculées sans contrôle, on voit qu'on obtient alors des énergies du même ordre de grandeur que celles calculées avec contrôle, excepté pour le cas de l'iode en positon interstitielle. Cela signifie qu'en dépit du contrôle des occupations électroniques, nous n'avons vraisemblablement pas atteint l'état fondamental de la supercellule avec l'iode en

interstitiel. Ceci est probablement dû au fait que les occupations initialement imposées ont piégé le système dans un état métastable car elles n'ont pas permis d'effectuer les transferts de charge induits par la présence de l'iode. Des calculs complémentaires sont actuellement en cours afin de corriger cette erreur.

6.4 Description des modifications structurales et électroniques induites par la présence de l'iode, du krypton et du xénon

6.4.1 Incorporation en position interstitielle

La figure 6.1 représente les configurations finales optimisées obtenues pour les supercellules de dioxyde d'uranium contenant respectivement un atome d'iode et un gaz rare en position interstitielle.

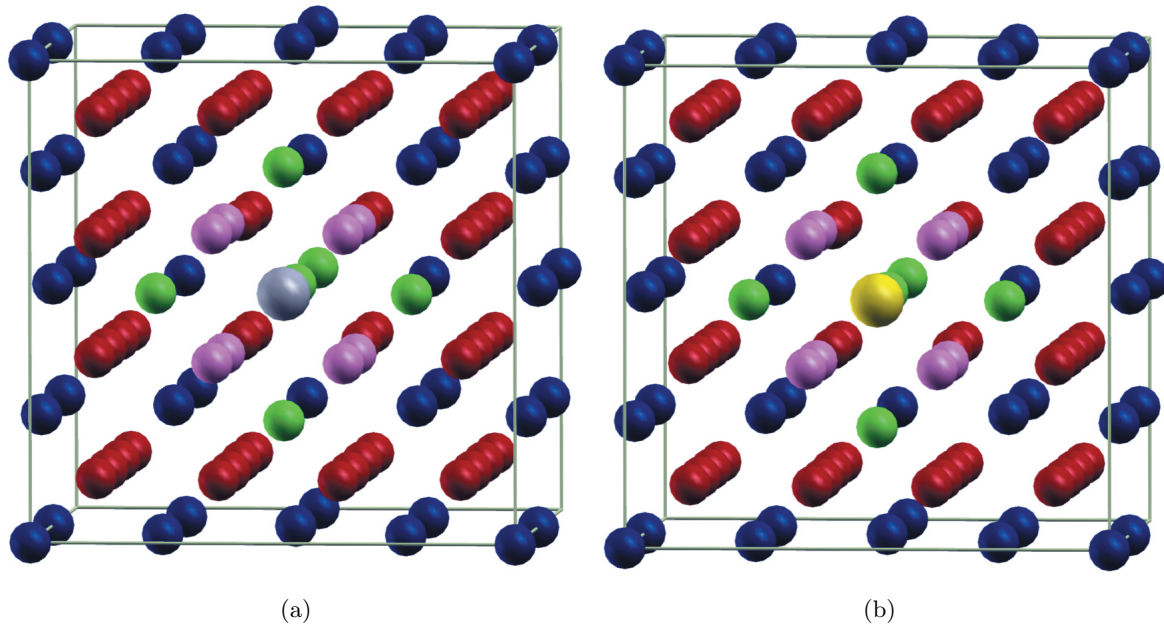


FIGURE 6.1 – Supercellules de dioxyde d'uranium contenant (a) un atome d'iode et (b) un gaz rare en position interstitielle. L'iode et le gaz sont respectivement représentés en jaune et gris. Les atomes en vert et rose représente respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène premiers voisins.

Nous avons de plus reporté dans le tableau 6.5 les valeurs des déplacements des atomes d'uranium et d'oxygène premiers voisins, respectivement représentés en vert et rose sur les figures 6.1a et 6.1b, ainsi que les distances PF-premiers voisins.

Pour les trois PF, nous observons que les atomes d'uranium et d'oxygène premiers voisins se sont déplacés significativement des positions idéales de la fluorine. Pour les gaz rares, ces déplacements sont essentiellement liés à des effets stériques, avec ceux induits par le krypton

	Déplacements premiers voisins (Å)		Distances PF-premiers voisins (Å)	
	Uranium	Oxygène	Uranium	Oxygène
Krypton	0,15	0,19	2,95	2,60
Iode	0,19	0,26	2,98	2,66
Xénon	0,21	0,26	3,02	2,67

TABLE 6.5 – Déplacements, en Å, des atomes d’uranium et d’oxygène premiers voisins suite à l’incorporation des PF en position interstitielle.

plus faibles que ceux induits par le xénon. Dans le cas de l’iode, on observe à la fois des effets stériques et électroniques. Les déplacements des atomes d’oxygène premiers voisins induits par l’iode sont semblables à ceux induits par le xénon, de volume similaire. Cependant, les atomes d’uranium premiers voisins sont moins déplacés dans le cas de l’iode que du xénon. L’iode est chargé I^- dans la supercellule et tend donc à renforcer les liaisons avec les cations U^{4+} premiers voisins. Ceci se traduit par une distance iode-uranium de 2,98 Å plus faible que la distance xénon-uranium égale à 3,02 Å. Par conséquent, l’iode crée des liaisons avec les atomes environnants qui favorisent son incorporation par rapport aux gaz rares inertes chimiquement. On notera enfin que le sous-réseau oxygène est plus perturbé que le sous-réseau uranium puisque les distances PF-oxygène sont plus courtes que les distances PF-uranium.

6.4.2 Incorporation dans une lacune d’oxygène

La figure 6.2 représente les configurations finales optimisées obtenues pour la supercellule de dioxyde d’uranium contenant un gaz rare dans une lacune d’oxygène.

D’importantes modifications sont observées au niveau des atomes d’uranium premiers voisins (en vert sur la figure 6.2). On observe un déplacement significatif de ces atomes dans les directions $\langle 111 \rangle$ de respectivement 0,39 Å pour le krypton et 0,45 Å pour le xénon. Les déplacements sont donc plus importants dans le cas du xénon, plus volumineux que le krypton.

6.4.3 Incorporation dans une lacune d’uranium

La figure 6.3 représente la configuration finale optimisée obtenue pour la supercellule de dioxyde d’uranium avec un gaz rare dans la lacune d’uranium.

On observe que les atomes d’oxygène premiers voisins (en rose sur la figure 6.3) sont significativement déplacés des positions idéales qu’ils occupent dans la fluorine. Ces déplacements atteignent respectivement 0,41 Å et 0,48 Å pour le krypton et le xénon. Cependant, la perturbation du réseau oxygène n’est pas entièrement due à la présence des gaz de fission puisque nous

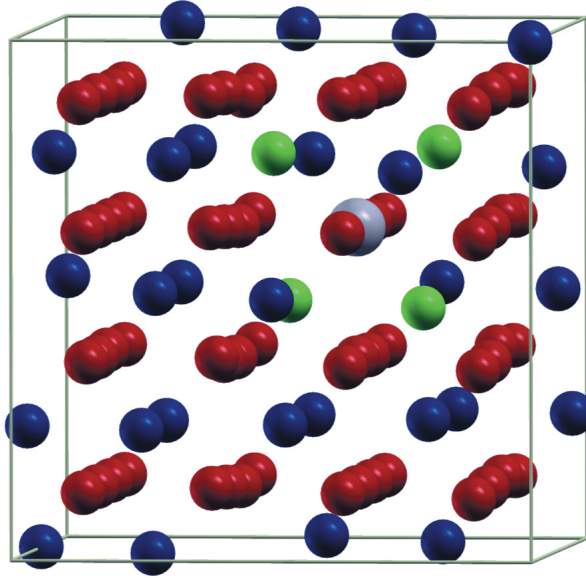


FIGURE 6.2 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un gaz rare dans une lacune d’oxygène. Le gaz rare est représenté en gris. Les atomes en vert représentent les atomes d’uranium premiers voisins.

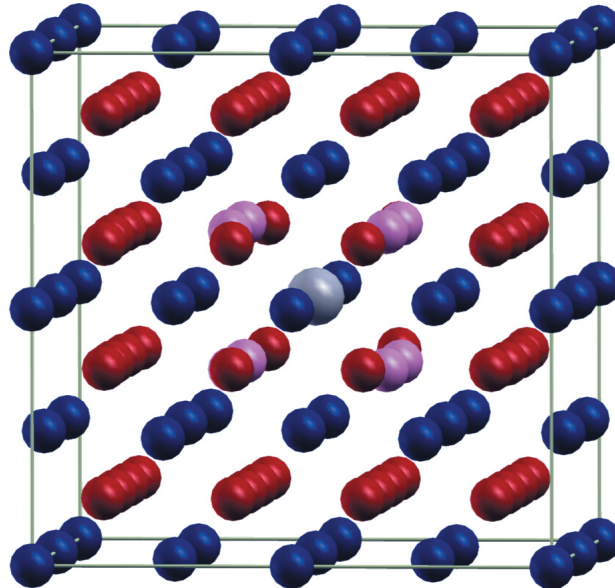


FIGURE 6.3 – Supercellule de dioxyde d’uranium contenant un gaz rare dans une lacune d’uranium. Le gaz rare est représenté en gris et les atomes d’oxygène en rose représentent les atomes d’oxygène premiers voisins du gaz rare.

avons vu dans le chapitre 4 que la seule création d’une lacune d’uranium induit un déplacement des atomes d’oxygène premiers voisins de 0,27 Å. Là encore, on observe que l’amplitude des déplacements est plus importante dans le cas du xénon que du krypton.

6.4.4 Incorporation dans un défaut de Schottky 1

La figure 6.4 représente les configurations finales optimisées obtenues pour les supercellules de dioxyde d’uranium contenant respectivement un atome d’iode et un gaz rare dans le défaut de Schottky de type 1.

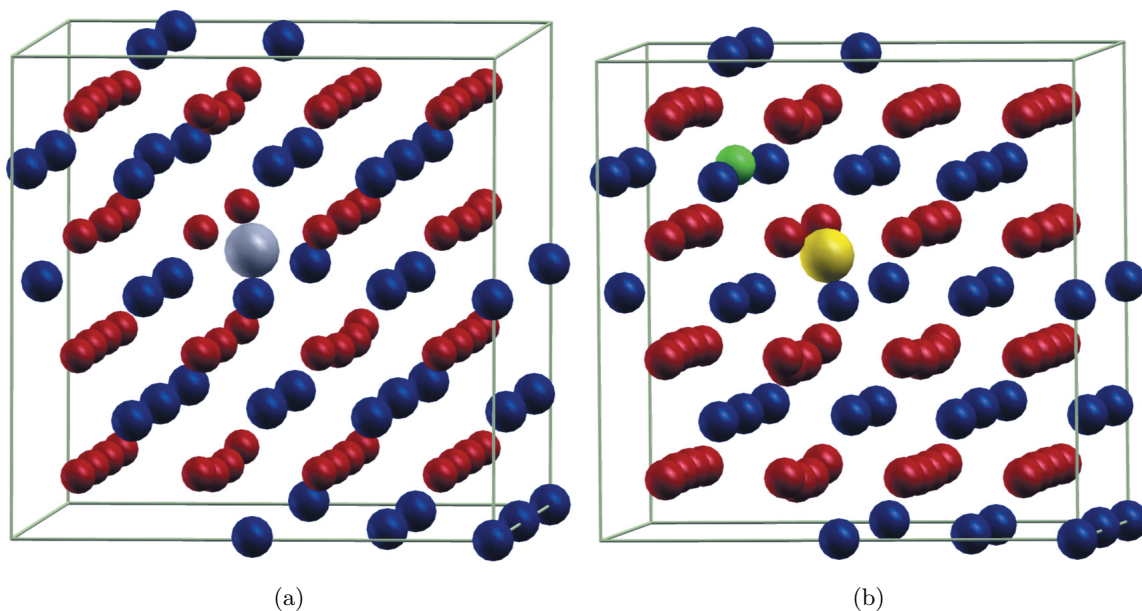


FIGURE 6.4 – Supercellules de dioxyde d’uranium contenant (a) un atome d’iode et (b) un gaz rare dans le défaut de Schottky de type 1. L’iode et le gaz rare sont respectivement représentés en jaune et gris. Dans le cas de l’iode, l’atome d’uranium en vert représente un cation U^{5+} .

Le défaut de Schottky de type 1 est celui qui présente le volume libre le plus important, à l’origine des faibles énergies d’incorporation des PF. Dans le cas des gaz rares, l’atome se place au centre du défaut de Schottky afin de bénéficier de la totalité de l’espace vacant. Quant à l’iode, il tend à se rapprocher de l’atome d’uranium avec qui il partage la densité électronique (en vert sur la figure 6.4b). C’est en effet cet atome d’uranium (cation U^{5+}) qui a cédé un électron à l’iode, alors chargé I^- . Il en résulte une distance entre l’iode et ce cation U^{5+} de 2,98Å, ce qui est significativement plus courte que dans le cas du krypton (3,15Å) et du xénon (3,22Å).

6.5 Discussion sur le comportement du xénon dans le dioxyde d'uranium sous irradiation

L'ensemble des études expérimentales et théoriques effectuées au laboratoire permet d'imaginer un scénario possible pour le comportement du xénon dans UO_2 sous irradiation. D'après les observations expérimentales (microscopie électronique à transmission [82] et spectroscopie d'absorption des rayons X [84]), le xénon s'agrége sous forme de bulles après implantation dans UO_2 . Les calculs de dynamique moléculaire classique suggère que pendant l'irradiation, des nanocavités sont créées [97] dans lesquelles le xénon s'incorpore pour former des bulles. Le mécanisme d'incorporation du xénon dans les bulles n'est cependant pas encore déterminé.

Les bulles de xénon créées par implantation à température ambiante sont hautement pressurisées (environ 3 GPa) [84]. Après recuit des échantillons entre 600 et 800°C, une légère dépressurisation des bulles est observée [84]. C'est probablement le résultat de la mobilité du sous-réseau oxygène, observée par dynamique moléculaire classique, en particulier des lacunes (énergie de migration de 0,25 eV calculée dans le chapitre 5) et des bilacunes d'oxygène. Les lacunes peuvent migrer en direction des bulles et ainsi les dépressuriser faiblement, soit par augmentation de volume *via* l'absorption des lacunes, soit par remise en solution du xénon *via* les bilacunes en particulier. Lorsque la température augmente (vraisemblablement vers 1000°C), le sous-réseau uranium devient mobile, avec probablement de nombreux défauts de Schottky, comme le laisse présumer les énergies de formation des défauts de Schottky et les temps de vie de positons calculés dans cette thèse, ainsi que les calculs de dynamique moléculaire classique [97]. Avec l'augmentation de la température, les défauts de Schottky migreraient vers les bulles et contribueraient ainsi à les dépressuriser fortement, comme observé expérimentalement par spectroscopie d'absorption de rayons X entre 1400 et 1500°C [84]. Là encore, la dépressurisation des bulles pourrait avoir lieu par absorption des défauts de Schottky ou remise en solution du xénon *via* les défauts de Schottky, puisque l'énergie d'incorporation du xénon dans un défaut de Schottky est de l'ordre de l'électron-volt seulement. Une fois remis en solution, le xénon migrerait à travers la matrice par des mécanismes probablement assistés par les défauts ponctuels et serait ainsi relâché à haute température. Le mécanisme associé au relâchement du xénon demeure toutefois inconnu mais son étude constitue une perspective importante de cette thèse.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé l'approximation DFT+U afin de déterminer la stabilité de l'iode, du xénon et du krypton dans le dioxyde d'uranium, ainsi que les modifications structurales et électroniques induites par leur présence dans le matériau. Les énergies d'incorporation des PF

suggèrent qu'ils sont faiblement solubles dans UO_2 après irradiation, lorsque la concentration en défauts de Schottky est élevée. L'incorporation des gaz rares dans UO_2 n'induit pas de transferts de charge autres que ceux créés par les défauts ponctuels dans lesquels ils sont incorporés. Ce résultat est différent pour l'iode qui se charge I^- et tend ainsi à créer des cations U^{5+} et ainsi renforcer les liaisons avec les atomes d'uranium premiers voisins. En outre, compte tenu de la taille importante des différents PF étudiés, nous avons observé des modifications structurales importantes, en particulier au niveau des atomes premiers voisins des PF.

L'étude du comportement des PF se poursuit actuellement au laboratoire. La prochaine étape consiste à déterminer les différents mécanismes de migration possibles pour ces éléments et calculer les énergies de migration associées. Pour cela, nous nous aidons des calculs de dynamique moléculaire classique effectués au laboratoire, qui peuvent apporter quelques éléments de réponse sur les mécanismes à considérer. De plus, les calculs en potentiels empiriques [99, 100, 103, 104] suggèrent déjà que les mécanismes préférentiels feraient intervenir des défauts de Schottky. De tels calculs sont cependant complexes à mettre en pratique compte tenu du nombre important d'atomes impliqués dans le mécanisme de migration.

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif de mieux comprendre le comportement sous irradiation du dioxyde d'uranium UO_2 , combustible nucléaire des réacteurs à eau pressurisée, tout en tenant compte des fortes corrélations électroniques. Nous avons en particulier étudié la stabilité et les propriétés de transport de défauts ponctuels et de produits de fission (iode, krypton et xénon) dans le combustible par des calculs de structure électronique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Afin de rendre compte des fortes corrélations électroniques entre les électrons des orbitales $5f$ de l'uranium, nous avons utilisé l'approximation DFT+U. Cette approximation consiste à ajouter dans l'hamiltonien un terme d'interaction coulombienne entre les électrons corrélés situés sur un même atome d'uranium.

La première étape de l'étude a consisté à mettre en évidence la présence d'états métastables lors de la description en DFT+U du dioxyde d'uranium. Ces états métastables ont une signification physique puisqu'ils correspondent aux différents états obtenus en plaçant les deux électrons $5f$ de l'uranium sur les sept orbitales disponibles. L'existence de ces états métastables entrave la convergence du système vers son état fondamental, créant ainsi les dispersions importantes que l'on observe dans la littérature pour les énergies de formation de défauts ponctuels et d'incorporation de produits de fission dans UO_2 . Nous avons montré qu'une méthode de contrôle des occupations électroniques permet de systématiquement atteindre l'état fondamental du cristal parfait. Cette méthode consiste tout d'abord à déterminer le remplissage électronique qui correspond à l'état fondamental du système. Une fois que cela est fait, on impose au début du calcul DFT+U ce remplissage électronique et on vérifie tout au long du calcul que le système ne bascule pas dans un état métastable. Nous avons ensuite calculé les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques du dioxyde d'uranium parfait, dans les phases Jahn-Teller et fluorine, stables respectivement à basse et haute température, et nous avons montré que la DFT+U avec contrôle des occupations électroniques permet de reproduire de façon satisfaisante ces propriétés. Dans la phase Jahn-Teller, stable à basse température, l'ordre antiferromagnétique colinéaire $1\mathbf{k}$ est plus stable que l'ordre antiferromagnétique non colinéaire $3\mathbf{k}$. Ce résultat n'est pas en accord avec les observations expérimentales mais pourrait être amélioré par la prise en compte du couplage spin-orbite. En dépit de cela, les deux ordres antiferromagnétiques sont très proches en énergies et l'ordre $1\mathbf{k}$ est par conséquent une très bonne approximation de l'ordre $3\mathbf{k}$, avec et sans couplage spin-orbite.

Nous nous sommes ensuite intéressés au comportement des défauts ponctuels dans UO_2 . Nous avons appliqué la méthode de contrôle des occupations électroniques pour calculer les énergies de formation de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène. Nous avons montré que cette méthode permet d'atteindre ou de s'approcher le plus possible de l'état fondamental des supercellules avec défauts. Une telle méthode n'avait jamais été appliquée à de tels systèmes. Si

l'on souhaite calculer des énergies de formation précises en DFT+U, il est nécessaire d'imposer aux atomes d'uranium de la supercellule les occupations électroniques de l'état fondamental du cristal parfait de la phase considérée, tout en tenant compte des éventuels transferts de charge créés par compensation suite à l'incorporation du défaut. Les énergies de formation de plusieurs défauts ponctuels ont été calculées : lacunes et interstitiels d'oxygène et d'uranium, di-interstitiel d'oxygène, di-interstitiel d'oxygène partagé, bilacune uranium/uranium, défauts de Schottky, tétracune, et paires de Frenkel. Nous avons analysé les modifications structurales et électroniques induites par leur présence. Les résultats mettent tout d'abord en évidence que l'énergie de formation de l'interstitiel d'oxygène est très faiblement négative, contrairement aux précédents calculs en DFT ou DFT+U. Nous avons calculé la diminution du paramètre de maille avec l'ajout d'oxygène en position interstitielle et nous avons montré qu'elle est en très bon accord avec la valeur expérimentale. De plus, nous avons mis en évidence la faible énergie de formation des défauts de Schottky, qui sont donc susceptibles de faire partie des défauts majoritairement créés pendant l'irradiation, comme observé également dans les calculs de dynamique moléculaire classique effectués au laboratoire. Les premiers calculs de temps de vie de positons dans UO_2 parfait et fauté ont été effectués en DFT standard. Le temps de vie d'un positon dans le cristal parfait est de 166 ps, en accord avec la valeur expérimentale. De plus, la composante à 305 ± 4 ps observée expérimentalement dans UO_2 irradié aux électrons et aux particules α pourrait être la signature de défauts de Schottky, dans lesquels le temps de vie de positons est calculé à environ 310 ps. Ce résultat suggérerait une fois de plus que le défaut de Schottky est un des défauts majoritairement créés pendant l'irradiation. Enfin, nous avons comparé les énergies de formation des défauts ponctuels dans les deux phases de UO_2 et nous avons déterminé que le champ cristallin a une influence limitée sur les énergies de formation, excepté pour l'interstitiel d'oxygène dont l'énergie de formation est du même ordre de grandeur que l'influence du champ cristallin. Dans la phase Jahn-Teller stable à basse température, l'interstitiel d'oxygène a une énergie de formation positive, en accord avec le diagramme de phase du dioxyde d'uranium.

La troisième étape de cette étude a consisté à étudier les chemins élémentaires de migration des défauts ponctuels oxygène dans UO_2 . Nous avons considéré quatre mécanismes de migration pour l'oxygène : les mécanismes interstitiels direct et indirect, ainsi que les mécanismes lacunaires dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Les énergies de migration associées à ces mécanismes ont été calculées en utilisant la méthode "nudged elastic band", et nous avons montré que les mécanismes les plus favorables sont d'une part le mécanisme interstitiel indirect, d'autre part le mécanisme lacunaire dans la direction $\langle 100 \rangle$. Nous avons ensuite comparé les énergies d'activation des mécanismes interstitiels à la valeur déterminée expérimentalement au laboratoire *via* des mesures couplées de conductivité électrique et de coefficient de diffusion. Nous avons ainsi

pu montrer de manière univoque que le mécanisme responsable de l’auto-diffusion de l’oxygène dans UO_2 est le mécanisme interstitiel indirect.

Dans la dernière étape de ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement de l’iode, du krypton et du xénon dans UO_2 . Outre l’influence importante de ces produits de fission sur le comportement en réacteur du combustible nucléaire, nous avons choisi d’étudier ces éléments afin de décorrélérer les effets stériques des effets électroniques dans les phénomènes d’incorporation. Les gaz rares, à couches complètes, n’interagissent en effet pas chimiquement avec la matrice, au contraire de l’iode. On observe que les énergies d’incorporation dans les défauts lacunaires du dioxyde d’uranium sont d’autant plus faibles que le volume libre du défaut est important. Ce résultat souligne l’importance des effets stériques pour l’incorporation de ces produits de fission volumineux. Nous avons de plus montré que l’énergie d’incorporation des gaz rares dans les défauts de Schottky est faible. L’iode, de taille similaire au xénon, possède des énergies d’incorporation plus faibles car il crée des liaisons avec les atomes d’uranium premiers voisins qui favorisent son incorporation. Les calculs préliminaires ont montré que l’iode est toujours chargé -1 .

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Nous avons tout d’abord commencé à étudier les propriétés de transport du sous-réseau uranium, en collaboration avec David Andersson du Los Alamos National Laboratory (USA). Ces résultats pourront par la suite être comparés aux mesures expérimentales, comme cela a été fait dans cette thèse avec le sous-réseau oxygène, et ainsi permettre de déterminer le mécanisme associé à l’auto-diffusion de l’uranium. Du point de vue des défauts ponctuels, le calcul des temps de vie de positons et de l’élargissement Doppler de la raie d’annihilation à 511 keV permettra de caractériser de façon plus précise les défauts ponctuels présent dans le matériau irradié et permettra d’aider à l’interprétation des spectres expérimentaux obtenus par spectroscopie d’annihilation de positons. De plus, l’influence des corrélations électroniques sera étudiée en effectuant les calculs de temps de vie dans l’approximation DFT+U. Du point de vue des produits de fission, des calculs complémentaires sont en cours quant à l’incorporation de l’iode et aux transferts de charge induits par sa présence. Ensuite, il sera fondamental de s’intéresser aux propriétés de transport des trois produits de fission étudiés dans cette thèse. Dans le cas du xénon, cela permettra de pouvoir confronter les résultats avec les observations expérimentales, en particulier les phénomènes de relâchement à haute température et de formation de bulles. Enfin, la partie la plus difficile concerne la détermination des spectres de phonons du dioxyde d’uranium parfait et avec défauts par la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée. Ces calculs permettront entre autres de déterminer de manière *ab initio* tous les termes qui entrent en jeu dans l’expression du facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion, dont l’influence sur les propriétés de diffusion des impuretés dans UO_2 est

mal connue. Outre le fait que les calculs en DFT+U des spectres de phonons sont extrêmement gourmands en ressources informatiques, leur application au dioxyde d'uranium est complexe car il est nécessaire de prendre en compte de multiples perturbations.

Bien que les matériaux complexes que nous étudions nous poussent toujours à nous placer aux limites de nos approximations, nous avons montré dans ce travail que la modélisation *ab initio* est un outil indispensable qui fournit des grandeurs énergétiques pertinentes. De plus, son couplage avec les études expérimentales permet de déterminer précisément les mécanismes élémentaires qui régissent le comportement sous irradiation du combustible nucléaire. De plus, la modélisation *ab initio* se place à la base de la validation des méthodes utilisant les potentiels empiriques et est donc indispensable pour les futures études utilisant ces formalismes. Dans le cadre d'une modélisation multi-échelles, les résultats présentés dans cette thèse pourront tout d'abord servir à l'ajustement de nouveaux potentiels plus précis à utiliser en dynamique moléculaire classique, mais aussi comme données d'entrée pour les codes aux échelles supérieures, en particulier mésoscopique (modèles cinétiques de diffusion, Monte Carlo cinétique).

Acronymes

AE	All Electrons	Tous électrons
AFM	Antiferromagnetic	Antiferromagnétique
AMF	Around Mean Field	Autour du champ moyen
ASA	Atomic Sphere Approximation	Approximation des sphères atomiques
BIS	Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy	Spectroscopie Bremsstrahlung isochrone
DFT	Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMFT	Dynamical Mean-Field Theory	Théorie du champ moyen dynamique
FLAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Waves	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
FLL	Fully Localized Limit	Limite totalement localisée
GGA	Generalized Gradient Approximation	Approximation du gradient généralisé
IPM	Independent Particle Model	Modèle des particules indépendantes
JT	Jahn-Teller	Jahn-Teller
LDA	Local Density Approximation	Approximation de la densité locale
LMTO	Linear Muffin-Tin Orbital	Orbitale de type muffin-tin
MEP	Minimum Energy Path	Chemin de moindre énergie
NEB	Nudged Elastic Band	—
PAW	Projector Augmented Wave	Ondes augmentées par projecteurs
PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof	Perdew, Burke et Ernzerhof
PF	Fission product	Produit de Fission
PW91	Perdew et Wang, 1991	Perdew et Wang, 1991
REP	Pressurized water reactor	Réacteur à Eau Pressurisée
SAP	Positron annihilation spectroscopy	Spectroscopie d'Annihilation de Positons
SCF	Self-Consistent Field	Champ auto-cohérent
SIC	Self-Interaction Correction	Correction de l'auto-interaction
TCDFt	Two Component Density Functional Theory	Théorie de la fonctionnelle de la densité à deux composantes
XPS	X-Ray Photoemission Spectroscopy	Spectroscopie de photoémission de rayons X

Table des figures

1.1	Représentation schématique de l'approche de Kohn-Sham, qui consiste à remplacer le système complexe d'électrons en interaction (à gauche) par un système auxiliaire d'électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif (à droite).	21
1.2	Représentation schématique de l'équation maîtresse de la méthode PAW.	30
1.3	Schéma en deux dimensions de la méthode des supercellules, destinée à minimiser les interactions entre une impureté (défaut ponctuel ou produit de fission) et ses images créées par la périodicité du réseau.	37
2.1	La structure fluorine du dioxyde d'uranium du point de vue des réseaux cationique (a) et anionique (b). Les sphères bleues et rouges représentent respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène.	44
3.1	Représentations des ordres antiferromagnétiques (a) colinéaire $1\mathbf{k}$ et (b) non colinéaire $3\mathbf{k}$. Les illustrations sont issues de l'article de Laskowski <i>et al.</i> [127]. Les flèches représentent les orientations des moments magnétiques de spin portés par les atomes d'uranium (en bleu).	63
3.2	Représentation schématique des remplissages électroniques des orbitales $5f$ de l'uranium correspondant à l'état fondamental (a), le premier état métastable (b) et les trois états métalliques (c), (d) et (e).	68
3.3	Variation du volume de la maille unitaire de 12 atomes (U_4O_8) en fonction des paramètres U et J de la DFT+U. La courbe noire (trait plein) représente une série de calculs dans lesquels les matrices d'occupation n'ont pas été contrôlées. .	70
3.4	Densité d'états totale de l'état fondamental et du premier état métastable du dioxyde d'uranium dans la structure fluorine.	74
3.5	Représentation schématique des énergies relatives des états électroniques calculés avec le code VASP dans les deux phases du dioxyde d'uranium.	79

4.1	Les trois types de défaut de Schottky, respectivement dénotés S_1 , S_2 , et S_3 . Les atomes d'uranium sont représentés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les trois lacunes en turquoise.	86
4.2	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un interstitiel d'oxygène en position octaédrique. La sphère jaune au centre de la supercellule représente l'atome d'oxygène interstitiel, les atomes en vert sont les cations U^{5+} et les atomes en rose sont les atomes d'oxygène qui ont été significativement déplacés suite à la création du défaut.	94
4.3	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant une lacune d'oxygène. La sphère jaune au centre de la supercellule représente la lacune d'oxygène, les atomes en vert sont les cations U^{3+} et les atomes en rose sont les atomes d'oxygène qui ont été significativement déplacés suite à la création du défaut.	95
4.4	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un interstitiel d'uranium. L'atome jaune représente l'interstitiel d'uranium et les atomes d'uranium en vert représentent les atomes qui ont été déplacés significativement suite à la création du défaut.	96
4.5	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant une lacune d'uranium. La sphère jaune au centre de la supercellule représente la lacune d'uranium, les atomes d'uranium en vert représentent les cations U^{5+} et les atomes d'oxygène en rose sont ceux qui ont été déplacés significativement suite à la création du défaut. . .	97
4.6	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un di-interstitiel d'oxygène. Les atomes d'oxygène en jaune représentent les deux oxygène interstitiels, les atomes d'uranium en vert représentent les cations U^{5+} et les atomes d'oxygène en rose représentent les atomes mis en évidence dans la création du défaut de Willis [81].	98
4.7	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un di-interstitiel d'oxygène partagé. Les atomes d'oxygène en jaune représentent les trois atomes d'oxygène qui partagent le même site du réseau. Les atomes d'uranium en vert représentent les cations U^{5+}	99
4.8	(a) Maille unitaire de dioxyde d'uranium avec deux interstitiels d'oxygène et un atome d'oxygène du réseau, représentés en jaune. (b) Dans le di-interstitiel d'oxygène partagé, les atomes d'oxygène en position interstitielle se déplacent dans les directions $\langle 111 \rangle$ et poussent l'atome d'oxygène du réseau. Les trois atomes partagent alors le même site du réseau.	100

4.9	Supercellules de dioxyde d'uranium contenant chacune un type de défaut de Schottky, respectivement dénotés S_1 , S_2 , et S_3 . Les sphères jaunes représentent les trois lacunes du défaut de Schottky, avec les lacunes d'uranium au centre des supercellules.	101
5.1	Illustrations des différents mécanismes d'auto-diffusion de l'oxygène calculés en DFT+U/NEB. L'atome d'oxygène en rose représente l'atome qui migre dans la structure. Dans le cas où le mécanisme est indirect, un deuxième atome d'oxygène entre en jeu, représenté en vert.	112
5.2	Courbes de migration calculées pour l'auto-diffusion de l'oxygène par les mécanismes interstitiels et lacunaires.	113
6.1	Supercellules de dioxyde d'uranium contenant (a) un atome d'iode et (b) un gaz rare en position interstitielle. L'iode et le gaz sont respectivement représentés en jaune et gris. Les atomes en vert et rose représente respectivement les atomes d'uranium et d'oxygène premiers voisins.	123
6.2	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un gaz rare dans une lacune d'oxygène. Le gaz rare est représenté en gris. Les atomes en vert représentent les atomes d'uranium premiers voisins.	125
6.3	Supercellule de dioxyde d'uranium contenant un gaz rare dans une lacune d'uranium. Le gaz rare est représenté en gris et les atomes d'oxygène en rose représentent les atomes d'oxygène premiers voisins du gaz rare.	125
6.4	Supercellules de dioxyde d'uranium contenant (a) un atome d'iode et (b) un gaz rare dans le défaut de Schottky de type 1. L'iode et le gaz rare sont respectivement représentés en jaune et gris. Dans le cas de l'iode, l'atome d'uranium en vert représente un cation U^{5+}	126

Liste des tableaux

2.1	Module de compressibilité B et constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) du dioxyde d'uranium déterminés expérimentalement dans la phase fluorine.	45
2.2	Paramètres de maille (a, b, c), énergie de cohésion E_{coh} et module de compressibilité B du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine, calculés par la DFT sans prise en compte de la polarisation en spin.	53
2.3	Paramètres de maille (a, b, c), énergie de cohésion E_{coh} , module de compressibilité B et largeur de la bande interdite Δ du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine, calculés par la DFT+U, en fonctionnelles hybrides et par la méthode SIC.	54
2.4	Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium calculées en LDA, GGA et DFT+U. Les états de référence utilisés pour les atomes d'uranium et d'oxygène sont également indiquées.	56
3.1	Etats de UO_2 atteints dans ABINIT en fonction des matrices d'occupation diagonales initialement imposées (définies par m_i et m_j). Δ représente la largeur de la bande interdite. L'énergie de l'état le plus bas est fixée à zéro.	65
3.2	Etats de UO_2 atteint dans ABINIT en fonction des matrices d'occupation diagonales initialement imposées (définies par m_i et m_j), en ne tenant pas compte des symétries dans le cristal. Δ représente la largeur de la bande interdite. L'énergie de l'état le plus bas est fixée à zéro.	71
3.3	Paramètres de maille (a, b, c), constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité (B) du dioxyde d'uranium dans la phase fluorine, calculés par l'approximation DFT+U.	73
3.4	Compression ou dilatation de la maille unitaire de dioxyde d'uranium en fonction de l'état obtenu et de l'approximation utilisée pour la DFT+U.	73
3.5	Paramètres de maille (a, b, c), constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et module de compressibilité (B) du dioxyde d'uranium dans la phase JT dans l'ordre AFM $1\mathbf{k}$, calculés par l'approximation DFT+U.	75

3.6	Orientation des vecteurs moments magnétiques et moment magnétique total porté par les atomes d'uranium dans une maille primitive de 12 atomes avec un ordre AFM $3\mathbf{k}$ non colinéaire.	76
4.1	Paramètres de maille (a, b, c) et moment magnétique de spin m de la phase α de l'uranium métallique, calculés en GGA et GGA+U. Les valeurs expérimentales et la différence d'énergie totale entre le calcul GGA et GGA+U sont également reportés.	85
4.2	Expression des énergies de formation des défauts ponctuels dans le dioxyde d'uranium.	87
4.3	Energies de formation (en eV) de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène dans les deux phases du dioxyde d'uranium, calculées en DFT+U avec des occupations électroniques initiales différentes.	89
4.4	Energies de formation (en eV) des défauts ponctuels dans la phase fluorine du dioxyde d'uranium et variations de volume induites.	90
4.5	Energies de formation des défauts ponctuels dans les phases fluorine et distordue Jahn-Teller du dioxyde d'uranium.	92
4.6	Energies de formation (en eV) de l'interstitiel et de la lacune d'oxygène calculées par différents auteurs dans l'approximation DFT+U.	102
4.7	Temps de vie de positons dans le dioxyde d'uranium parfait et fauté, calculés en DFT standard.	103
5.1	Energies de migration et d'activation (en eV) de l'auto-diffusion de l'oxygène associées à quatre mécanismes de diffusion.	114
6.1	Energies (en eV) d'incorporation de l'iode, du xénon et du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les trois défauts de Schottky.	120
6.2	Energies (en eV) de solution de l'iode, du xénon et du krypton en position interstitielle, dans une lacune d'uranium et d'oxygène et dans les défauts de Schottky.	120
6.3	Energies (en eV) d'incorporation du xénon dans le dioxyde d'uranium, calculées par d'autres auteurs en DFT+U, sans contrôle des occupations électroniques.	121
6.4	Energies (en eV) d'incorporation de l'iode dans le dioxyde d'uranium, avec et sans contrôle des occupations électroniques.	122
6.5	Déplacements, en Å, des atomes d'uranium et d'oxygène premiers voisins suite à l'incorporation des PF en position interstitielle.	124

Bibliographie

- [1] T. Petit, C. Lemaignan, F. Jollet, B. Bigot, A. Pasturel, Point Defects in Uranium Dioxide, *Philos. Mag. B* 77 (1998) 779–786.
- [2] T. Petit, G. Jomard, C. Lemaignan, B. Bigot, A. Pasturel, Location of Krypton Atoms in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 275 (1999) 119–123.
- [3] J. P. Crocombette, F. Jollet, T. N. Le, T. Petit, Plane-Wave Pseudopotential Study of Point Defects in Uranium Dioxide, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 104107.
- [4] J. P. Crocombette, Ab Initio Energetics of Some Fission Products (Kr, I, Cs, Sr and He) in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 305 (2002) 29–36.
- [5] M. Freyss, T. Petit, J. P. Crocombette, Point Defects in Uranium Dioxide : Ab Initio Pseudopotential Approach in the Generalized Gradient Approximation, *J. Nucl. Mater.* 347 (2005) 44–51.
- [6] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, Ab Initio Modeling of the Behavior of Helium and Xenon in Actinide Dioxide Nuclear Fuels, *J. Nucl. Mater.* 352 (2006) 144–150.
- [7] S. L. Dudarev, D. N. Manh, A. P. Sutton, Effect of Mott-Hubbard Correlations on the Electronic Structure and Structural Stability of Uranium Dioxide, *Phil. Mag. B* 75 (1997) 613–128.
- [8] F. Jollet, T. Petit, S. Gota, N. Thromat, M. Gautier-Soyer, A. Pasturel, The Electronic Structure of Uranium Dioxide : An Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Study, *J. Phys. : Condens. Matter* 9 (1997) 9393–9401.
- [9] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, K. Park, Ab Initio Calculations of Strongly Correlated Electrons : Antiferromagnetic Ground State of UO_2 , *Nucl. Engin. and Tech.* 37 (2005) 293–298.
- [10] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.-Y. Geng, M. Kinoshita, First-Principles Calculations of Point Defects in Uranium Dioxide, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2651–2657.

- [11] J. Hubbard, Electron Correlations in Narrow Energy Bands. IV. Atomic Representation, Proc. R. Soc. Lond. A 285 (1965) 542–560.
- [12] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Liechtenstein, First-Principles Calculations of the Electronic Structure and Spectra of Strongly Correlated Systems : the LDA+U Method, J. Phys. : Condens. Matter 9 (1997) 767–808.
- [13] A. B. Shick, W. E. Pickett, A. I. Lichtenstein, Ground and Metastable States in γ -Ce from Correlated Band Theory, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114–116 (2001) 753–758.
- [14] P. Larson, W. R. L. Lambrecht, A. Chantis, M. van Schilfgaarde, Electronic Structure of Rare-Earth Nitrides Using the LSDA+U Approach : Importance of Allowing 4f Orbitals to Break the Cubic Crystal Symmetry, Phys. Rev. B 75 (2007) 045114.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [16] L. H. Thomas, The Calculation of Atomic Fields, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 542–548.
- [17] E. Fermi, Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Priorieta dell’Atome, Rend. Accad. Naz. Lincei 6 (1927) 602–607.
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [19] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89–110.
- [20] E. P. Wigner, Effects of the Electron Interaction on the Energy Levels of Electrons in Metals, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 678.
- [21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [22] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868.
- [24] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation-Energy, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244–13249.

- [25] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, 2002.
- [26] C. Adamo, V. Barone, Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters : The PBE0 Model, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [27] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 8207.
- [28] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Covalency in the Actinide Dioxides : Systematic Study of the Electronic Properties Using Screened Hybrid Density Functional Theory, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 033101.
- [29] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. Temmerman, First-Principles Calculations on $\text{PuO}_{2\pm x}$, *Science* 301 (2003) 498.
- [30] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, Dynamical Mean-Field Theory of Strongly Correlated Fermion Systems and the Limit of Infinite Dimensions, *Rev. Mod. Phys.* 68 (1996) 13–125.
- [31] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti, Electronic Structure Calculations with Dynamical Mean-Field Theory, *Rev. Mod. Phys.* 78 (2006) 865–951.
- [32] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band Theory and Mott Insulators : Hubbard U Instead of Stoner I, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943–954.
- [33] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, K. Koepernik, Anisotropy and Magnetism in the LSDA+U Method, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 035103.
- [34] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, J. Zaanen, Density-Functional Theory and Strong Interactions : Orbital Ordering in Mott-Hubbard Insulators, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R5467.
- [35] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide - An LSDA+U Study, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505–1509.
- [36] M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, Local-density Functional and On-Site Correlations : The Electronic Structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 , *Phys. Rev. B* 49 (1994) 14211.
- [37] A. Kotani, T. Yamazaki, Systematic Analysis of Core Photoemission Spectra for Actinide Di-Oxides and Rare-Earth Sesqui-Oxides, *Prog. Theor. Phys.* 108 (1992) (Suppl.), 117–131.

- [38] B. Amadon, F. Jollet, M. Torrent, γ - and β - Cerium : LDA+U Calculations of Ground-State Parameters, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 155104.
- [39] G. Jomard, B. Amadon, F. Bottin, M. Torrent, Structural, Thermodynamic and Electronic Properties of Plutonium Oxides from First Principles, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 075125.
- [40] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
- [41] M. Idiri, T. LeBihan, S. Heathman, J. Rebizant, Behavior of Actinide Dioxides under Pressure, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 014113.
- [42] H. Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Kinoshita, Structural Behavior of Uranium Dioxide Under Pressure by LSDA+U Calculations, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 054111.
- [43] B. T. M. Willis, Neutron Diffraction Studies of the Actinide Oxides I. Uranium Dioxide and Thorium Dioxide at Room Temperature, *Proc. R. Soc. Lond. A* 274 (1963) 122–133.
- [44] J. B. Wachtman, M. L. Wheat, H. J. Anderson, J. L. Bates, Elastic Constants of Single Crystal UO_2 at 25 °C, *J. Nucl. Mater.* 16 (1965) 39–41.
- [45] O. G. Brandt, C. T. Walker, Temperature Dependence of Elastic Constants and Thermal Expansion for UO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 18 (1967) 11–13.
- [46] M. O. Marlowe, High Temperature Isothermal Elastic Moduli of UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 33 (1969) 242–244.
- [47] I. J. Fritz, Elastic Properties of UO_2 at High Pressure, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4353.
- [48] U. Benedict, G. D. Andreetti, J. M. Fournier, A. Waintal, X-Ray Powder Diffraction Study of the High Pressure Behaviour of Uranium Dioxide, *J. Physique - LETTRES* 43 (1982) L171–L177.
- [49] Y. Baer, J. Schoenes, Electronic Structure and Coulom Correlation Energy in UO_2 Single Crystal, *Solid St. Commun.* 33 (1980) 885–888.
- [50] P. J. Kelly, M. S. S. Brooks, Electronic Structure and Ground State Properties of the Actinide Oxides, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 83 (1987) 1189–1203.
- [51] J. C. Killeen, The Effect of Niobium Oxide Additions on the Electrical Conductivity of UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 88 (1980) 185–192.

- [52] G. H. Lander, J. Faber, A. J. Freeman, J. P. Desclaux, Neutron-Diffraction Study of UO_2 : Paramagnetic State, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1177.
- [53] G. C. Allen, P. M. Tucker, J. W. Tyler, Electronic Structure of Some Binary Uranium and Thorium Oxides and Halides, *Philos. Mag. B* 48 (1983) 63–75.
- [54] L. E. Cox, W. P. Ellis, R. D. Cowman, Valence-band Photoemission in UO_2 Near the 5d Resonant Photon Energy, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 5761–5765.
- [55] M. Blume, Theory of the First-Order Magnetic Phase Change in UO_2 , *Phys. Rev.* 141 (1966) 517–524.
- [56] H. U. Rahman, W. A. Runciman, A crystal field calculation in uranium dioxide, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 1833–1835.
- [57] J. B. Comly, Magnetic Susceptibility of $(\text{U}_{1-c}\text{Th}_c)\text{O}_2$, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 716–718.
- [58] R. Caciuffo, G. Amoretti, P. Santini, G. H. Lander, J. Kulda, P. de V. Du Plessis, Magnetic Excitations and Dynamical Jahn-Teller Distortions in UO_2 , *Phys. Rev. B* 59 (1999) 13892.
- [59] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani, G. H. Lander, Multipolar Interactions in f-Electron Systems : The Paradigm of Actinide Dioxides, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 807.
- [60] W. M. Jones, J. Gordon, E. A. Long, The Heat Capacities of Uranium, Uranium Trioxide, and Uranium Dioxide from $15\text{i}\ddot{\text{U}}\frac{1}{2}\text{K}$ to $300\text{i}\ddot{\text{U}}\frac{1}{2}\text{K}$, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 695.
- [61] A. Arrott, J. E. Goldman, Magnetic Analysis of the Uranium-Oxygen System, *Phys. Rev.* 108 (1957) 948.
- [62] B. C. Frazer, G. Shirane, D. E. Cox, Neutron Diffraction Study of Antiferromagnetism in UO_2 , *Phys. Rev.* 140 (1965) A1448.
- [63] J. Faber, G. H. Lander, Neutron Diffraction Study of UO_2 : Antiferromagnetic State, *Phys. Rev.* 14 (1976) 1151–1164.
- [64] S. J. Allen, Spin-Lattice Interaction in UO_2 . I. Ground-State and Spin-Wave Excitations, *Phys. Rev.* 166 (1968) 530.
- [65] S. J. Allen, Spin-Lattice Interaction in UO_2 . II. Theory of the First-Order Phase Transition, *Phys. Rev.* 167 (1968) 492.
- [66] J. Faber, G. H. Lander, B. R. Cooper, Neutron-Diffraction Study of UO_2 : Observation of an Internal Distortion, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1770–1773.

- [67] P. Burlet, J. Rossat-Mignod, S. Vuevel, O. Vogt, J. C. Spirlet, J. Rebivart, Neutron Diffraction on Actinides, *J. Less-Common Met.* 121 (1986) 121–139.
- [68] K. Ikushima, S. Tsutsui, Y. Haga, H. Yasuoka, R. E. Walstedt, N. M. Masaki, A. Nakamura, S. Nasu, Y. Onuki, First-order Transition in UO_2 : ^{235}U and ^{17}O NMR Study, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 104404.
- [69] E. Blackburn, R. Caciuffo, N. Magnani, P. Santini, P. J. Brown, M. Enderle, G. H. Lander, Spherical Neutron Spin Polarimetry of Anisotropic Magnetic Fluctuations in UO_2 , *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184411.
- [70] S. B. Wilkins, R. Caciuffo, C. Detlefs, J. Rebizant, E. Colineau, F. Wastin, G. H. Lander, Direct Observation of Electric-Quadrupolar Order in UO_2 , *Phys. Rev. B* 73 (2006) 060406(R).
- [71] D. D. Upadhyaya, R. V. Muraleedharan, B. D. Sharma, Study of Positron Lifetime Spectra in UO_2 Powders, *J. Nucl. Mater.* 105 (1982) 219–222.
- [72] H. E. Evans, J. H. Evans, P. Rice-Evans, D. L. Smith, C. Smith, A Slow Positron Study into the Recovery Behaviour of as-Polished and Krypton-Implanted Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 199 (1992) 79–83.
- [73] M.-F. Barthe, H. Labrim, A. Gentils, P. Desgardin, C. Corbel, S. Esnouf, J. P. Piron, Positron Annihilation Characteristics in UO_2 : For Lattice and Vacancy Defects Induced by Electron Irradiation, *Phys. Stat. Sol. (c)* 4 (2007) 3627–3632.
- [74] A. B. Auskern, J. Belle, Oxygen Ion Self-Diffusion in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 3 (1961) 267–276.
- [75] W. Dornelas, P. Lacombe, Applications de la Diffusion sous Champ Electrique entre 900 et 1100 Degrés à $\frac{1}{2}$ la Détermination du Coefficient de l’Oxygène dans l’Oxyde d’Uranium UO_2 , *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l’Académie des Sciences Série C* 265 (1967) 359.
- [76] J. Belle, Oxygen and Uranium Diffusion in Uranium Dioxide (a Review), *J. Nucl. Mater.* 30 (1969) 3–15, and references therein.
- [77] J. F. Marin, P. Contamin, Uranium and Oxygen Self-Diffusion in UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 30 (1969) 16–25.
- [78] P. Contamin, J. J. Bacmann, J. F. Marin, Autodiffusion de l’Oxygène dans le Dioxyde d’Uranium Surstoechiométrique, *J. Nucl. Mater.* 42 (1972) 54–64.

- [79] D. K. Reimann, T. S. Lundy, Diffusion of ^{233}U in UO_2 , J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 511–512.
- [80] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, F. Millot, First Study of Uranium Self-Diffusion in UO_2 by SIMS, J.Nucl. Mater. 257 (1998) 180–184.
- [81] B. T. M. Willis, Defect Structure of Hyper-Stoichiometric Uranium Dioxide, Acta Cryst. A34 (1978) 88–90.
- [82] C. Sabathier, L. Vincent, P. Garcia, F. Garrido, G. Carlot, L. Thome, P. Martin, C. Valot, In Situ TEM Study of Temperature-Induced Fission Product Precipitation in UO_2 , Nucl. Inst. Meth. B 266 (2008) 3027–3032.
- [83] P. Garcia, P. Martin, G. Carlot, E. Castellier, M. Ripert, C. Sabathier, C. Valot, F. D’Acapito, J.-L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, A Study of Xenon Aggregates in Uranium Dioxide Using X-Ray Absorption Spectroscopy, J. Nucl. Mater. 352 (2006) 136–143.
- [84] P. Martin, P. Garcia, G. Carlot, C. Sabathier, C. Valot, V. Nassif, O. Proux, J.-L. Hazemann, XAS Characterisation of Xenon Bubble in Uranium Dioxide, Nucl. Inst. Meth. B 266 (2008) 2887–2891.
- [85] G. T. Lawrence, A Review of the Diffusion Coefficient of Fission Product Rare Gases in Uranium Dioxide, J. Nucl. Mater. 71 (1978) 195–218.
- [86] G. Carlot, P. Garcia, Etude Bibliographique et Proposition d’Expériences Relatives à la Diffusion Thermique du Xénon et du Krypton dans le Dioxyde d’Uranium - Premiers Résultats de Caractérisation, Note Technique SESC/LLCC 03–010, CEA, 2003.
- [87] G. Carlot, P. Garcia, Détermination des Coefficients de Diffusion du Xénon dans l’ UO_2 et l’ UO_2 Dopé Chrome, Note Technique SESC/LLCC 09–022, CEA, 2009.
- [88] A. B. Auskern, The Diffusion of Krypton-85 From Uranium Dioxide Powder, US Report WAPD-TM-185, 2009.
- [89] W. H. Hocking, R. A. Verrall, I. J. Muir, Migration Behaviour of Iodine in Nuclear Fuel, J. Nucl. Mater. 294 (2001) 45–52.
- [90] M. Saidy, W. H. Hocking, J. F. Mouris, P. Garcia, G. Carlot, B. Pasquet, Thermal Diffusion of Iodine in UO_2 and UO_{2+x} , J. Nucl. Mater. 372 (2008) 405–415.
- [91] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, Comparison of Interatomic Potentials for UO_2 . Part I : Static Calculations, J. Nucl. Mater. 366 (2007) 161–177.

- [92] K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, Comparison of Interatomic Potentials for UO_2 . Part II : Molecular Dynamics Simulations, *J. Nucl. Mater.* 376 (2008) 66–77.
- [93] N. D. Morelon, D. Ghaleb, J. M. Delaye, L. V. Brutzel, A New Empirical Potential for Simulating the Formation of Defects and their Mobility in Uranium Dioxide, *Phil. Mag.* 83 (2003) 1533–1550.
- [94] R. Devanathan, J. Yu, W. J. Weber, Energetic Recoils in UO_2 Simulated Using Five Different Potentials, *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 174502.
- [95] L. V. Brutzel, J. P. Crocombette, Atomic Scale Modelling of the Primary Damage State of Irradiated UO_2 Matrix, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 981.
- [96] G. Martin, S. Maillard, L. V. Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot, A Molecular Dynamics Study of Radiation Induced Diffusion in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 351–357.
- [97] G. Martin, P. Garcia, C. Sabathier, L. V. Brutzel, B. Dorado, F. Garrido, S. Maillard, Irradiation-Induced Heterogeneous Nucleation in Uranium Dioxide, *Phys. Lett. A* 374 (2010) 3038–3041.
- [98] L. V. Brutzel, A. Chartier, J. P. Crocombette, Basic Mechanisms of Frenkel Pair Recombinations in UO_2 Fluorite Structure Calculated by Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 024111.
- [99] C. R. A. Catlow, Point Defect and Electronic Properties of Uranium Dioxide, *Proc. R. Soc. Lond. A* 353 (1977) 533–561.
- [100] C. R. A. Catlow, Fission Gas Diffusion in Uranium Dioxide, *Proc. R. Soc. Lond. A* 364 (1978) 473–497.
- [101] N. F. Mott, M. J. Littleton, Conduction in Polar Crystals. I. Electrolytic Conduction in Solid Salts, *Trans. Faraday Soc* 34 (1938) 479.
- [102] D. G. Dick, A. W. Overhauser, Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90–103.
- [103] R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, Trapping and Solution of Fission Xe in UO_2 . Part 1. Single Gas Atoms and Solution From Underpressurized Bubbles, *J. Nucl. Mater.* 127 (1985) 161–166.
- [104] R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, Trapping and Solution of Fission Xe in UO_2 . Part 2. Solution from Small Overpressurized Bubbles, *J. Nucl. Mater.* 127 (1985) 167–169.

- [105] R. W. Grimes, C. R. A. Catlow, Calculations of Solution Energies of Fission Products in Uranium Dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1856–1860.
- [106] R. G. J. Ball, R. W. Grimes, Diffusion of Xe in UO_2 , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1257–1261.
- [107] C. R. A. Catlow, R. W. Grimes, The Charge State of Xe in UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 165 (1989) 313–314.
- [108] R. G. J. Ball, R. W. Grimes, A Comparison of the Behaviour of Fission Gases in $\text{UO}_{2\pm x}$, *J. Nucl. Mater.* 188 (1992) 216–221.
- [109] S. Nicoll, H. Matzke, C. R. A. Catlow, A Computational Study of the Effect of Xe Concentration on the Behaviour of Single Xe Atoms in UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 226 (1995) 51–57.
- [110] D. C. Parfitt, R. W. Grimes, Predicting the Probability for Fission Gas Resolution into Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 28–34.
- [111] R. W. Grimes, C. R. A. Catlow, The Stability of Fission-Products in Uranium Dioxide, *Trans. R. Soc. Lond. A* 335 (1991) 609–634.
- [112] R. W. Grimes, R. G. J. Ball, C. R. A. Catlow, Site Preference and Binding of Iodine and Caesium in Uranium Dioxide, *J. Phys. Chem. Solids* 53 (1992) 475–484.
- [113] G. Busker, R. W. Grimes, M. R. Bradford, The Diffusion of Iodine and Caesium in the $\text{UO}_{2\pm x}$ Lattice, *J. Nucl. Mater.* 279 (2000) 46–50.
- [114] P. J. Kelly, M. S. S. Brooks, Cohesive Properties of CaF_2 and UO_2 in the atomic sphere approximation, *J. Phys. C : Solid St. Physics* 13 (1980) L939–45.
- [115] M. S. S. Brooks, P. J. Kelly, On the Cohesive Energy and Charge Density of Uranium Dioxide, *Solid St. Commun.* 45 (1983) 689–692.
- [116] A. J. Arko, D. D. Koelling, A. M. Boring, W. P. Ellis, L. E. Cox, The Band Structure of UO_2 : An Angle Resolved and Resonant Photoemission Study, *J. Less Common Metals* 122 (1986) 95–99.
- [117] T. Petit, B. Morel, C. Lemaignan, A. Pasturel, B. Bigot, Cohesive Properties of UO_2 , *Philos. Mag. B* 73 (1996) 893–904.
- [118] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, . Zsotek, W. Temmerman, A. P. Sutton, Electronic Structure and Elastic Properties of Strongly Correlated Metal Oxides from First Principles : LSDA+U, SIC-LSDA and EELS Study of UO_2 and NiO , *Phys. Stat. Sol. A* 166 (1998) 429.

- [119] F. Gupta, G. Brillant, A. Pasturel, Correlation Effects and Energetics of Point Defects in Uranium Dioxide : A First Principle Investigation, *Philos. Mag.* 87 (2007) 2561–2569.
- [120] P. Nerikar, T. Watanabe, J. S. Tulenko, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, Energetics of Intrinsic Point Defects in Uranium Dioxide From Electronic-Structure Calculations, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 61–69.
- [121] D. Gryaznov, E. Heifets, E. Kotomin, Ab Initio DFT+U Study of He Atom Incorporation into UO_2 Crystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 7241–7247.
- [122] J. Yu, R. Devanathan, W. J. Weber, First-Principles Study of Defects and Phase Transition in UO_2 , *J. Phys. : Condens. Matter* 21 (2009) 435401.
- [123] K. N. Kudin, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Hybrid Density-Functional Theory and the Insulating Gap of UO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 266402.
- [124] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, Assessment of Metageneralized Gradient Approximation and Screened Coulomb Hybrid Density Functionals on Bulk Actinide Oxides, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045104.
- [125] F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, J. P. Crocombette, D. Torumba, Hybrid Functional for Correlated Electrons in the Projector Augmented-Wave Formalism : Study of Multiple Minima for Actinide Oxides, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 235109.
- [126] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman, G. M. Stocks, Electronic Structure and Ionicity of Actinide Oxides from First Principles, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 045108.
- [127] R. Laskowski, G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, Magnetic Structure and Electric-Field Gradients of Uranium Dioxide : An Ab Initio Study, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 140408(R).
- [128] P. Tiwary, A. van de Walle, N. Gronbech-Jensen, Ab Initio Construction of Interatomic Potentials for Uranium Dioxide Across All Interatomic Distances, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 174302.
- [129] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, First-Principles Modeling of He-Clusters in UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 72–74.
- [130] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, H. Kim, K. Park, First-Principles Theory for Helium and Xenon Diffusion in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 364–367.
- [131] Y. Yun, O. Eriksson, P. M. Oppeneer, Theory of He Trapping, Diffusion, and Clustering in UO_2 , *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 510–516.

- [132] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, K. Park, Atomic Diffusion Mechanism of Xe in UO_2 , J. Nucl. Mater. 378 (2008) 40–44.
- [133] P. V. Nerikar, X.-Y. Liu, B. P. Uberuaga, C. R. Stanek, S. R. Phillpot, S. B. Sinnott, Thermodynamics of Fission Products in $\text{UO}_{2\pm x}$, J. Phys. : Condens. Matter 21 (2009) 435602.
- [134] G. Brillant, A. Pasturel, Study of Ba and Zr Stability in $\text{UO}_{2\pm x}$ by Density Functional Calculations, Phys. Rev. B 77 (2008) 184110.
- [135] G. Brillant, F. Gupta, A. Pasturel, Investigation of Molybdenum and Caesium Behaviour in Urania by Ab Initio Calculations, J. Phys. : Condens. Matter 21 (2009) 285602.
- [136] F. Gupta, A. Pasturel, G. Brillant, Ab Initio Study of Solution Energy and Diffusion of Caesium in Uranium Dioxide, J. Nucl. Mater. 385 (2009) 368–371.
- [137] G. Kresse, J. Hafner, Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals, Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [138] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set, Comput. Mater. Sci. 6 (1996) 15–50.
- [139] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [140] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, X. Gonze, Implementation of the Projector Augmented-Wave Method in the ABINIT Code : Application to the Study of Iron under Pressure, Comput. Mater. Sci. 42 (2008) 337–351.
- [141] X. G. *et al.*, ABINIT : First-Principles Approach to Material and Nanosystem Properties, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 2582–2615.
- [142] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188–5192.
- [143] P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, Improved Tetrahedron Method for Brillouin-Zone Integrations, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223–16233.
- [144] S. L. Dudarev, M. R. Castell, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. Muggelberg, G. A. D. Briggs, A. P. Sutton, D. Goddard, Understanding STM Images and EELS Spectra of Oxides with Strongly Correlated Electrons : a Comparison of Nickel and Uranium Oxides, Micron 31 (2000) 363–372.

- [145] D. A. Andersson, T. Watanabe, C. Deo, B. P. Uberuaga, Role of Di-Interstitial Clusters in Oxygen Transport in UO_{2+x} from first-principles, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 060101(R).
- [146] T. Gouder, A. Seibert, L. Havela, J. Rebizant, Search for Higher Oxides of Pu : A Photoemission Study, *Surface Science* 601 (2007) L77–L80.
- [147] J. D. Higgs, W. T. Thompson, B. J. Lewis, S. C. Vogel, Kinetics of Precipitation of U_4O_9 from Hyperstoichiometric UO_{2+x} , *J. Nucl. Mater.* 366 (2007) 297–305.
- [148] K. Teske, H. Ullmann, D. Rettig, Investigation of the Oxygen Activity of Oxide Fuels and Fuel-Fission Product Systems by Solid Electrolyte Techniques. 1. Qualification and Limitations of the Method, *J. Nucl. Mater.* 116 (1983) 260–266.
- [149] B. Dorado, M. Freyss, G. Martin, GGA+U Study of the Incorporation of Iodine in Uranium Dioxide, *Europ. Phys. J. B* 69 (2009) 203–209.
- [150] M. J. Puska, R. M. Nieminen, Defect Spectroscopy with Positrons : a General Calculation Method, *J. Phys. F : Met. Phys.* 13 (1983) 333–346.
- [151] M. J. Puska, O. Jepsen, O. Gunnarsson, R. M. Nieminen, Electronic Structure and Positron States at Vacancies in Si and GaAs, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 2695–2705.
- [152] M. J. Puska, C. Corbel, Positrons States in Si and GaAs, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 9874–9880.
- [153] M. J. Puska, R. M. Nieminen, Theory of Positrons in Solids and on Solid Surfaces, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 841–897.
- [154] M. J. Puska, A. P. Seitsonen, R. M. Nieminen, Electron-Positron Car-Parrinello Methods : Self-Consistent Treatment of Charge Densities and Ionic Relaxations, *Phys. Rev. B* 52 (1994) 10947.
- [155] B. Barbiellini, M. J. Puska, T. Torsti, R. M. Nieminen, Gradient Correction for Positron States in Solids, *Phys. Rev. B* 51 (1994) 7341.
- [156] B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, G. Baldinozzi, D. Siméone, B. Pasquet, M. Freyss, M. Bertolus, First Principles and Experimental Study of Oxygen Diffusion in Uranium Dioxide, Submitted for publication .
- [157] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, An Atomistic Approach to Self-Diffusion in Uranium Dioxide In Press.

- [158] F. Gupta, A. Pasturel, G. Brillant, Diffusion of Oxygen in uranium Dioxide : A First-Principles Investigation, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 014110.
- [159] B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss, M. Bertolus, An Atomistic Approach to Self-Diffusion in Uranium Dioxide, *J. Nucl. Mater.* 400 (2010) 103–106.
- [160] Y. Zhang, W. Pan, W. Yanga, Describing Van der Waals Interaction in Diatomic Molecules with Generalized Gradient Approximations : The Role of the Exchange Functional, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 7921.
- [161] T. van Mourik, R. J. Gdanitz, A Critical Note on Density Functional Theory Studies on Rare-Gas Dimers, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9620.

Liste des publications

B. Dorado, M. Freyss et G. Martin, Eur. Phys. J. B **69**, 203 (2009)

GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide

B. Dorado, B. Amadon, M. Freyss et M. Bertolus, Phys. Rev. B **79**, 235125 (2009)

DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide

B. Dorado, J. Durinck, P. Garcia, M. Freyss et M. Bertolus, J. Nucl. Mater. **400**, 103 (2010)

An atomistic approach to self diffusion in uranium dioxide

B. Dorado, G. Jomard, M. Freyss et M. Bertolus, Phys. Rev. B **82**, 035114 (2010)

Stability of oxygen point defects in UO_2 by first-principles DFT+U calculations : occupation matrix control and Jahn-Teller distortion

B. Dorado, P. Garcia, G. Carlot, M. Fraczkiewicz, B. Pasquet, M. Freyss, M. Bertolus, G. Baldinozzi et D. Siméone, soumis pour publication dans Phys. Rev. B

First-principles and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide

Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations

Le dioxyde d'uranium UO_2 est le combustible nucléaire standard des réacteurs à eau pressurisée. Durant le fonctionnement du réacteur, la fission de l'uranium produit une grande variété de produits de fission (PF) dont le ralentissement dans la matrice crée un nombre important de défauts ponctuels. Les défauts ponctuels et les PF gouvernent en retour l'évolution des propriétés physiques du combustible sous irradiation. Dans cette étude, nous utilisons les calculs de structure électronique afin de mieux comprendre le comportement sous irradiation du combustible UO_2 . Nous nous intéressons en particulier au comportement des défauts ponctuels ainsi qu'à la stabilité de trois PF volatils : iode, krypton et xénon. Afin de rendre compte des fortes corrélations électroniques des électrons $5f$ de l'uranium dans UO_2 , nous utilisons l'approximation DFT+U, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cependant, cette approximation crée un nombre important d'états métastables dans lesquels les systèmes peuvent rester piégés et qui sont à l'origine des dispersions observées dans la littérature. Pour résoudre ces problèmes, nous utilisons une méthode basée sur le contrôle des occupations électroniques des orbitales corrélées afin de systématiquement approcher le plus possible l'état fondamental des systèmes étudiés. Nous montrons que l'approximation DFT+U, utilisée en contrôlant les occupations électroniques, permet d'une part de décrire précisément le comportement des défauts ponctuels et des PF dans UO_2 , d'autre part de fournir des informations quantitatives quant aux propriétés de transport des défauts ponctuels dans le combustible oxyde.

Electronic structure calculations of atomic transport properties in uranium dioxide: influence of strong correlations

Uranium dioxide UO_2 is the standard nuclear fuel used in pressurized water reactors. During in-reactor operation, the fission of uranium atoms yields a wide variety of fission products (FP) which create numerous point defects while slowing down in the material. Point defects and FP govern in turn the evolution of the fuel physical properties under irradiation. In this study, we use electronic structure calculations in order to better understand the fuel behavior under irradiation. In particular, we investigate point defect behavior, as well as the stability of three volatile FP: iodine, krypton and xenon. In order to take into account the strong correlations of uranium $5f$ electrons in UO_2 , we use the DFT+U approximation, based on the density functional theory. This approximation, however, creates numerous metastable states which trap the system and induce discrepancies in the results reported in the literature. To solve this issue and to ensure the ground state is systematically approached as much as possible, we use a method based on electronic occupancy control of the correlated orbitals. We show that the DFT+U approximation, when used with electronic occupancy control, can describe accurately point defect and fission product behavior in UO_2 and provide quantitative information regarding point defect transport properties in the oxide fuel.

Discipline : Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences

Mots-clés : structure électronique, théorie de la fonctionnelle de la densité, dioxyde d'uranium, défauts ponctuels, produits de fission, électrons corrélés, approximation DFT+U.

Laboratoire des Lois de Comportement du Combustible
CEA, DEN, DEC, Centre de Cadarache
13108 Saint-Paul-Lez-Durance