

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

ETUDE PAR LA DFT DES DEGÂTS D'IRRADIATION DANS UO_2 :

AMELIORATION DE LA DESCRIPTION DES DEFAUTS PONCTUELS ET DE L'INCORPORATION DE GAZ RARES

Emerson Vathonne, Julia Wiktor
Michel Freyss, Marjorie Bertolus

Département d'Etude des Combustibles (DEC)
CEA / DEN, Centre de Cadarache

Atelier Oxyde, Paris, 16-17 septembre 2013

INTRODUCTION

Calcul de structure électronique pour les **oxydes d'actinide**
Modélisation des produits de fission **gaz rares** par la DFT

FORTES CORRELATIONS DES ELECTRONS *5f* DANS UO_2

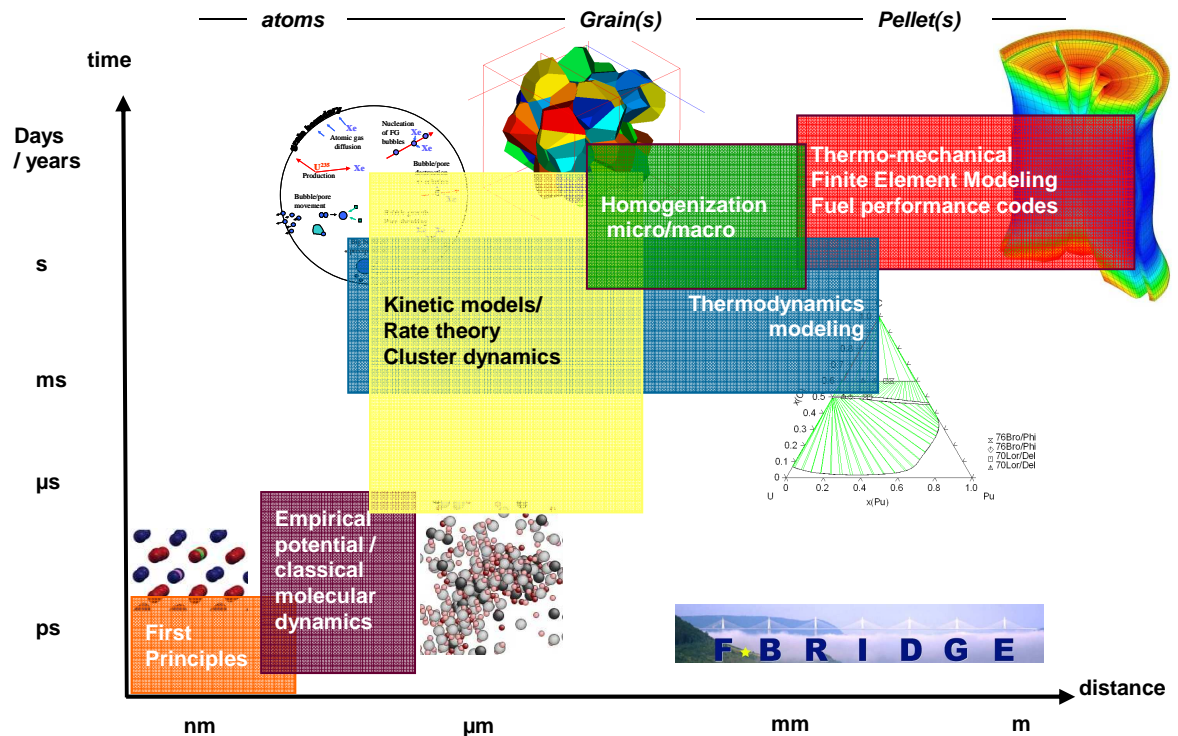
Les méthodes **DFT+U** et **DFT+DMFT**
Etats de charge des défauts ponctuels dans UO_2 (DFT+U)

GAZ RARES DANS UO_2 : INTERACTIONS VAN DER WAALS

La méthode **van-der-Waals-Density-Functional** (vdW-DF)

CONCLUSION

- **Objectif:** comportement de l'élément combustible en réacteur
- **Approche multi-échelle:** affinement des paramètres et des lois macroscopiques en modélisant les phénomènes adéquats à une échelle plus fine
- **Bases de l'approche :** données expérimentales et calculs de structure électronique



- **Récents progrès dans le couplage des méthodes pour UO_2 :**
 - atomistique (*ab initio*, potentiels empiriques) and mésoscopique (dynamique d'amas)
 - expériences à effets séparés et calculs atomistiques [diffusion de l'oxygène: PRB 83,035126,(2011)]
- **Liens entre échelle méso et macroscopique à renforcer**

Composés d'actinide

- Electrons $5f$ localisés dans un grand nombre de composés: fortes corrélations



- Différents états d'oxydation pour les cations actinide (U^{3+} , U^{4+} , U^{5+} dans UO_2)
- Structures et propriétés magnétiques complexes (distorsion Jahn-Teller et ordre magnétique non-colinéaire dans UO_2)

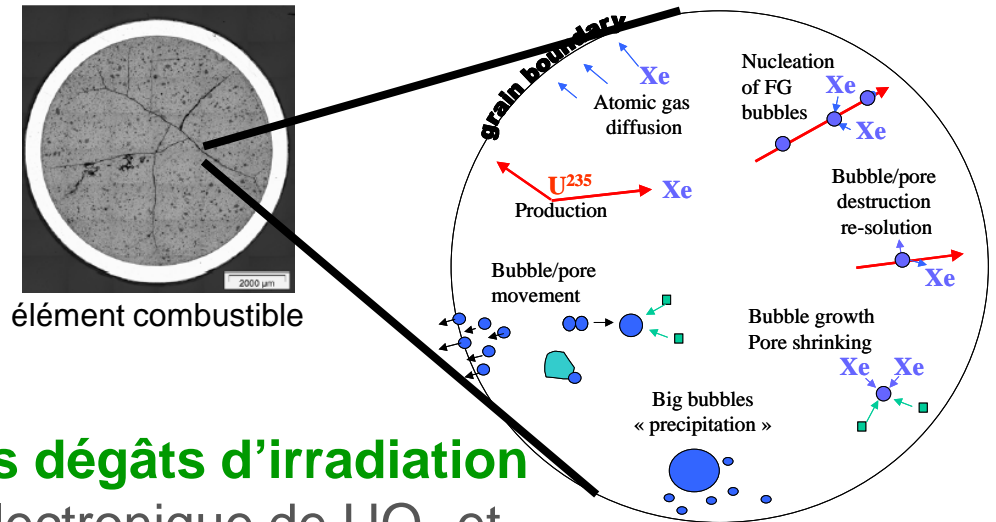
UO_2 : isolant de Mott

- Caractère isolant engendré par les fortes corrélations des électrons $5f$
- Gap entre les bandes $5f$ uranium

Echec de la DFT dans les approximations standard (LDA, GGA)

- **Sous-estimation des fortes corrélations**
- Isolants de Mott obtenus métalliques, en particulier UO_2
- **Echec dans la description des liaisons formées par les gaz rares**

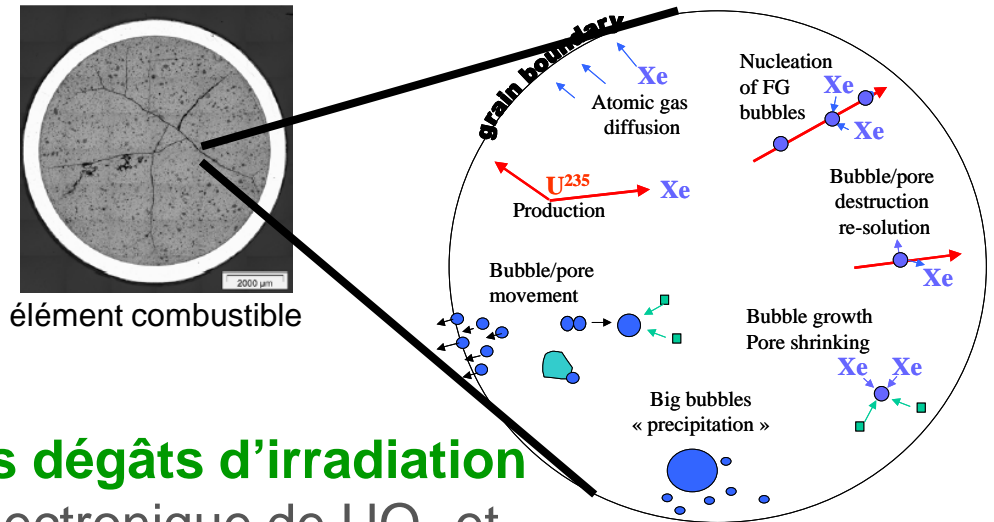
Divers aspects du comportement des gaz de fission sont modélisés de façon **empirique**, par exemple **la force de piégeage des bulles** et la **distribution de la taille des bulles**



Défi pour la modélisation DFT des dégâts d'irradiation

Description exacte de la structure électronique de UO_2 et des liaisons chimiques formées par les produits de fission gaz rares

Divers aspects du comportement des gaz de fission sont modélisés de façon **empirique**, par exemple **la force de piégeage des bulles** et la **distribution de la taille des bulles**



Défi pour la modélisation DFT des dégâts d'irradiation

Description exacte de la structure électronique de UO_2 et des liaisons chimiques formées par les produits de fission gaz rares

Des approximations au-delà de la DFT standard doivent être utilisées:

— Pour améliorer la structure électronique de UO_2 (fortes corrélations)

Fonctionnelles hybrides, **DFT+U**, self-interaction correction (SIC), **DFT+DMFT**.

A ce jour, seule la méthode DFT+U est utilisée pour l'étude des défauts ponctuels d' UO_2

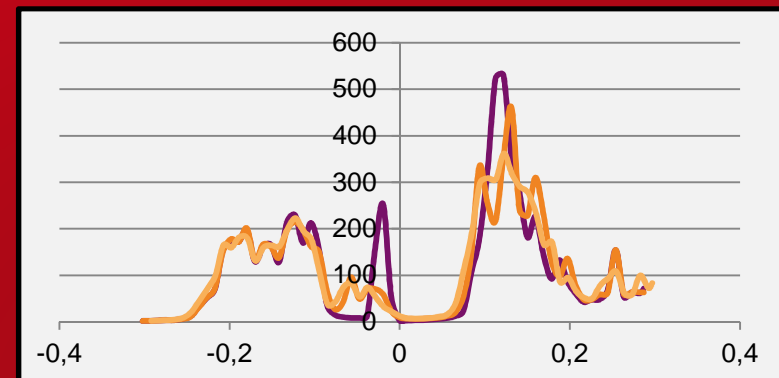
Application à la détermination de l'état de charge de défauts ponctuels d' UO_2

— Pour améliorer la description des interactions VdW pour les atomes gaz rares

Description empirique ou **fonctionnelles de corrélation non-locales**

Application à l'incorporation de gaz rares dans UO_2

**AU-DELA DE LA DFT:
LES METHODES **DFT+U** ET
DFT+DMFT
APPLICATIONS A UO_2**



Ajout d'un terme d'interaction Coulombien pour les orbitales corrélées uniquement:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc} \quad [\text{Anisimov et al., Phys. Rev. B 44, 943 (1991)}]$$

- E_U exprime à partir de paramètres de **Coulomb écranté U** et d'**échange J**
- U et J peuvent être extraits de données spectroscopiques expérimentales ou calculés *ab initio*.
Pour UO_2 , $U=4.50$ eV $J=0.54$ eV, d'après des spectres XPS [Kotani et al., Physica B 186, 16 (1993)]

La méthode DFT+U améliore la description des oxydes fortement corrélés :

Structure électronique (bande interdite), propriétés cristallographiques et énergétiques, etc.

Ajout d'un terme d'interaction Coulombien pour les orbitales corrélées uniquement:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{dc} \quad [\text{Anisimov et al., Phys. Rev. B 44, 943 (1991)}]$$

- E_U exprimé à partir de paramètres de **Coulomb écranté U** et d'**échange J**
- U et J peuvent être extraits de données spectroscopiques expérimentales ou calculés *ab initio*.
Pour UO_2 , $U=4.50$ eV $J=0.54$ eV, d'après des spectres XPS [Kotani et al., Physica B 186, 16 (1993)]

La méthode DFT+U améliore la description des oxydes fortement corrélés :

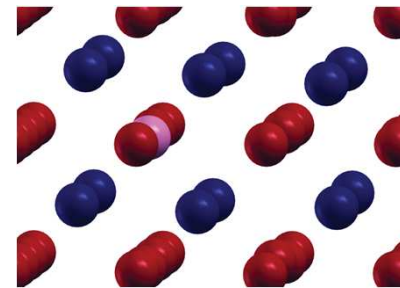
Structure électronique (bande interdite), propriétés cristallographiques et énergétiques, etc.

Application aux **défauts ponctuels** et **à la diffusion de l'oxygène dans UO_2**

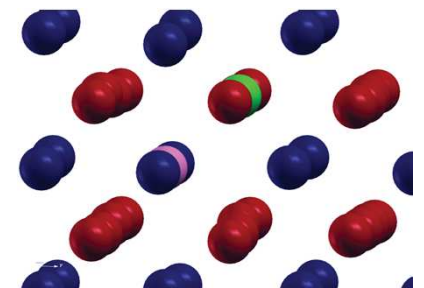
[Dorado et al., PRB B 83, 035126 (2011), PRB 86, 035110 (2012)]

Energie d'activation (eV)	E_{act} (DFT+U)	E_{act} (exp.)
Interstitial direct	3.17	0.75 ± 0.08
Interstitial indirect	0.63	
Lacune <100>	0.67	0.51 ± 0.13 *
Lacune <110>	2.47	

Mécanisme lacunaire <100>



Mécanisme interstitiel indirect



Expériences de diffusion atomique au CEA: mesures de conductivité électrique + SIMS

+ contrôle des paramètres affectant le matériau (pression partielle oxygène et concentration d'impuretés)

Garcia et al., JNM. 400, 112 (2010)

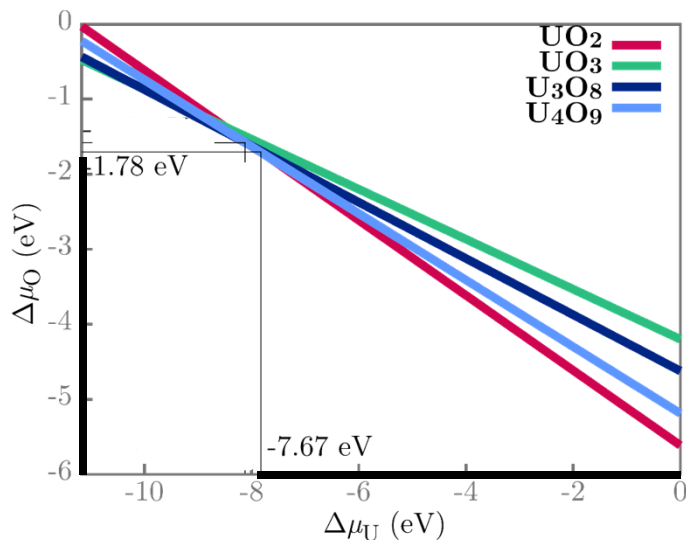
* Kim et al, J. Nucl. Mater. 102, 192 (1981)

Energies de formation de défaut en fonction de l'énergie de Fermi ($E^F = \mu_e$)

$$E_f(V_x, q) = E_{tot}(V_x, q) - E_{tot}(0) + \Delta n_O \mu_O + \Delta n_U \mu_U + q \mu_e$$

Nouvelles énergies de références (choix des potentiels chimiques pour U et O) par rapport aux résultats publiés antérieurement:

- Condition de stabilité de UO₂: $\Delta\mu_O > \frac{1}{2} \Delta H_f^{UO_2} = -5,62 \text{ eV}$ $\Delta\mu_U > \Delta H_f^{UO_2} = -11,23 \text{ eV}$



- Le domaine adéquat des potentiels chimiques peut être réduit en traçant $\Delta\mu_U$ en fonction de $\Delta\mu_O$ et en considérant les enthalpies de formation des différentes phases oxydes UO₂, U₃O₈, U₄O₉, UO₃. Formation d'UO₂ favorisée si:

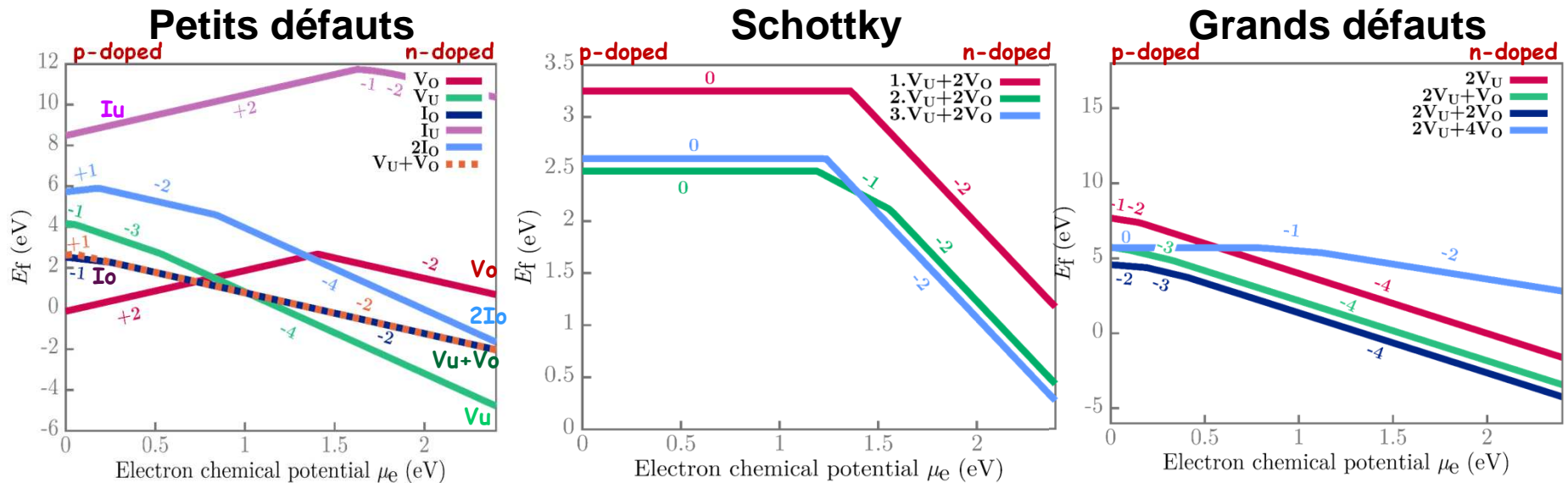
$$-5,62 \text{ eV} < \Delta\mu_O < -1,78 \text{ eV} \quad -7,67 \text{ eV} < \Delta\mu_U < 0 \text{ eV}$$

- Condition supplémentaire: $\Delta\mu_O$ et $\Delta\mu_U$ tels que les énergies de formation de défauts ponctuels soient positives

On obtient : $-4.80 \text{ eV} < \Delta\mu_O < -2.52 \text{ eV}$ et $-6.12 \text{ eV} < \Delta\mu_U < -1.56 \text{ eV}$

Correction des énergies totales pour corriger les **interactions entre défauts chargés** dans le formalisme des supercellules: **corrections de Madelung + alignement des potentiels** des supercellules avec et sans défauts.

Résultats pour les conditions riches en O : $\Delta_{\mu_U} = -6,12 \text{ eV}$ et $\Delta_{\mu_O} = -2.52 \text{ eV}$



La **lacune d'uranium** est obtenue comme le défaut le plus stable dans UO_2 non dopé.

Les énergies de formation de l'interstitiel O et de la bilacunes U-O sont seulement quelques dixièmes d'eV au dessus.

L'**oxydation d'UO₂** est accompagnée de la formation de lacunes uranium.

DFT+U

- Approximation de **champ moyen statique**
- **Paramagnétisme** (moments magnétiques désordonnés) difficile à décrire (UO₂ est paramagnétique au-dessus de 30 K)
- **Problème des minima locaux d'énergie:**
 - Le calcul peut être piégé dans un minimum local d'énergie selon le point de départ du calcul (occupation des orbitales 5f)
 - Solution: **occupation matrix control scheme** (OMC) **pour conditionner le calcul**
Etude préliminaire de l'occupation des orbitales corrélées

[Amadon *et al.* PRB 77, 155104 (2008), Jomard *et al.* PRB 78, 075125 (2008)]

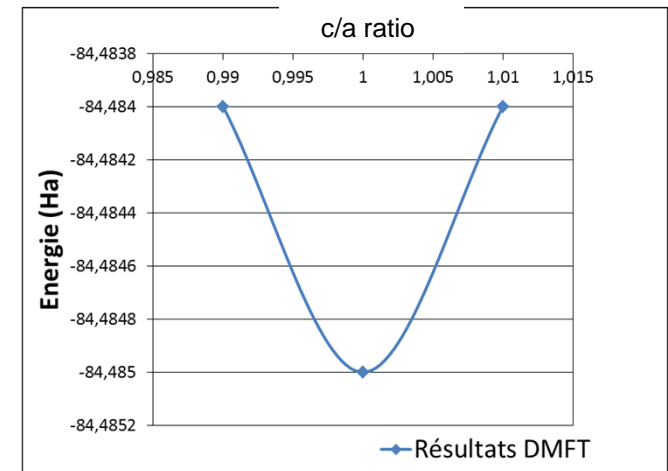
DFT+DMFT: association de la DFT à la « dynamical mean–field theory »

- Les corrélations locales sont calculées de façon précise pour un atome isolé dans le champ moyen des autres atomes
- Problème auto-cohérent d'**impureté d'Anderson**, résolu par un solveur de type **Hubbard I** (précision suffisante)

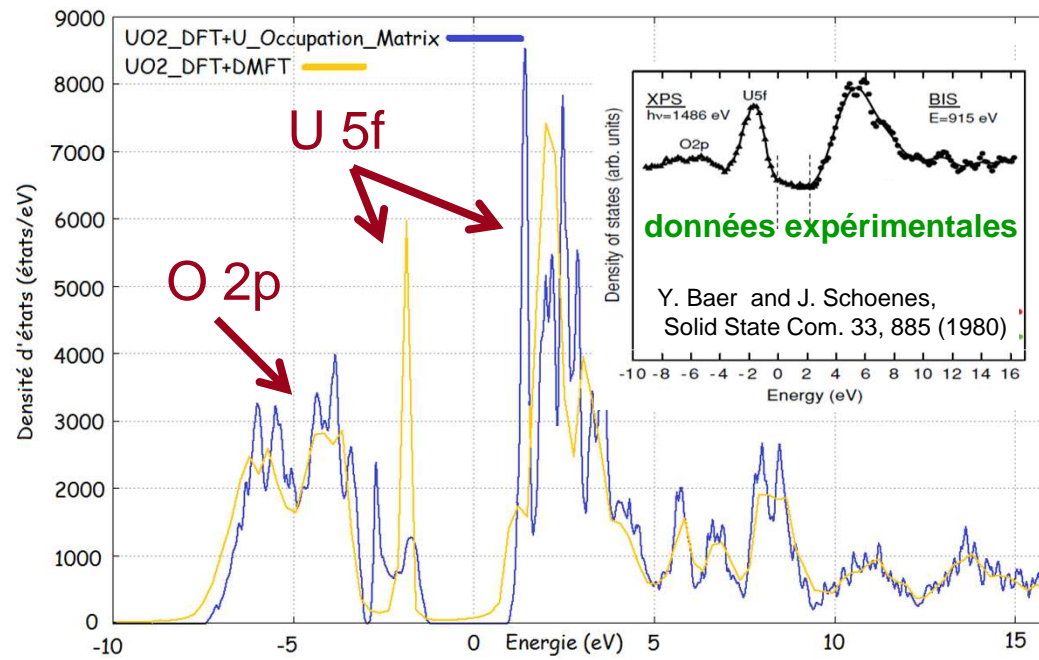
Cf. présentation de B. Amadon

RESULTATS AVEC LA METHODE DFT+DMFT PROPRIETES DU CRISTAL D'UO₂

	DFT+U (OMC)	DFT+DMFT	Exp.
Paramètre de maille (Å)	5.57 (a=b) 5.49 (c)	5.48	5.47
Bulk modulus (GPa)	194	206	207
C ₁₁ (GPa)	361	373	389
C ₁₂ (GPa)	110	123	119
C ₄₄ (GPa)	70	77	60



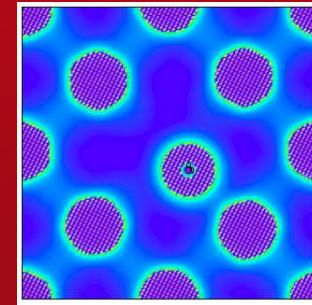
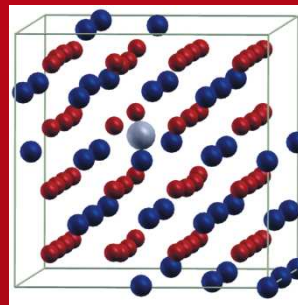
La DFT+DMFT préserve la structure cubique d'UO₂



La méthode DFT+DMFT permet d'améliorer la description du cristal d'UO₂

Application aux défauts ponctuels d'UO₂ en cours (thèse E. Vathonne)
Collaboration B. Amadon (CEA DAM)

FONCTIONNELLES VAN DER
WAALS POUR L'ETUDE DES **GAZ**
RARES DANS UO_2

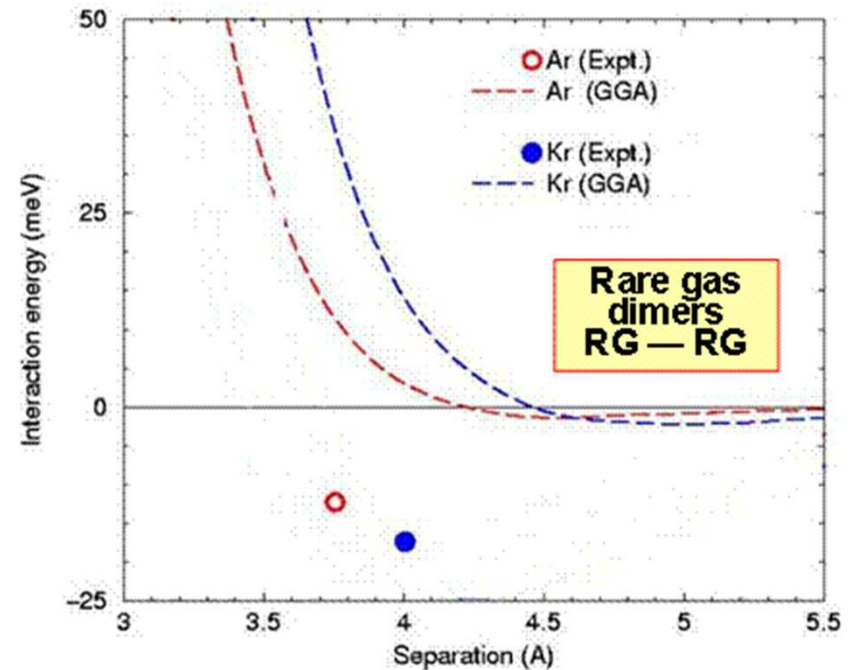


- Les approximations locales ou semi-locales (LDA/GGA) de la DFT ne permettent pas de décrire les **interactions à longue portée de van der Waals (vdW)** (corrélations électroniques **non locale**)
- Echec de la LDA et GGA dans la description des **liaisons des gaz rares**: dimères, amas...
- Pour les **solides ioniques** : l'erreur sur les propriétés de cohésion peut être réduite d'un facteur 2 si les interactions vdW sont prises en compte

TiO₂: Moellmann *et al.* J. Phys. Cond. Matter 24, 424206 (2012), **NaCl**, **MgO**: Zhang *et al.*, Phys.Rev. Lett. 107, 245501 (2011)

=> Estimation de l'approche DFT+vdW pour l'incorporation de gaz rares dans UO₂

à la lumière de l'analyse faite de l'incorporation d'atomes de gaz rares dans de petites molécules
Bertolus *et al.* Phys. Chem Chem. Phys. 14, 553 (2012)



From Langreth *et al.* J. Phys.: Condens. Matter 21, 084203 (2009)

■ **DFT-D** par Grimme: **correction a posteriori de la DFT**

Wu *et al.*, J. Chem. Phys. **115**, 8748 (2001), Grimme, Comp. Chem. **25**, 1463 (2004), Grimme, J. Comp. Chem. **27**, 1787 (2006).

L'énergie de dispersion E_{disp} est calculée séparément et ajoutée à l'énergie DFT :

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp} \quad \text{avec} \quad E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6} f_{dmp}(R_{AB})$$

Le paramètre C_6 est calculé de façon plus ou moins **empirique** (DFT-D2, DFT-D3, ...) code **VASP** Tkatchenko *et al.*, Phys. Rev. Lett. 107, 073005 (2009)

■ **vdW-MLWF** (Maximally Localized Wannier Functions)

Silvestrelli *et al.* Phys. Rev. Lett. 100, 053002 (2008)

Le paramètre C_6 est calculé à partir de la structure électronique par une décomposition de **la densité de charge** en terme de fonctions de Wannier localisées (**MLWF**) code **ABINIT**

■ vdW-DF: *van der Waals density functional*

Fonctionnelle de la densité électronique prenant en compte les effets de corrélation non locaux

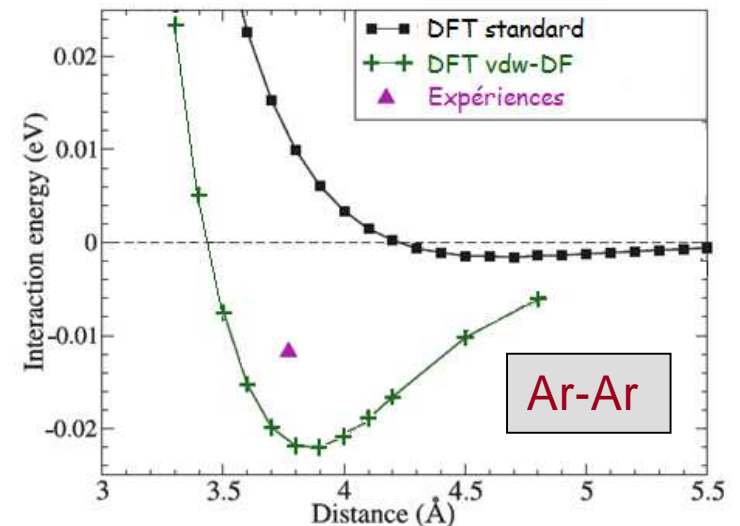
$$E_c[n] = E_c^{DFT}[n] + E_c^{nl}[n]$$

L'interaction de vdW est décrite dans la correction non locale $E_c^{nl}[n]$ qui concerne seulement la corrélation

$$E_c^{nl} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \Phi^c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}')$$

Différentes formulations:

- **vdW-DF 04**: Dion *et al.* Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004)
Roman-Pérez *et al.* Phys. Rev. Lett. 103, 096102 (2009)
GGA = revPBE VASP
- **vdW-DF 10**: J. Klimeš *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. 22, 022201 (2010)
GGA = optPBE VASP

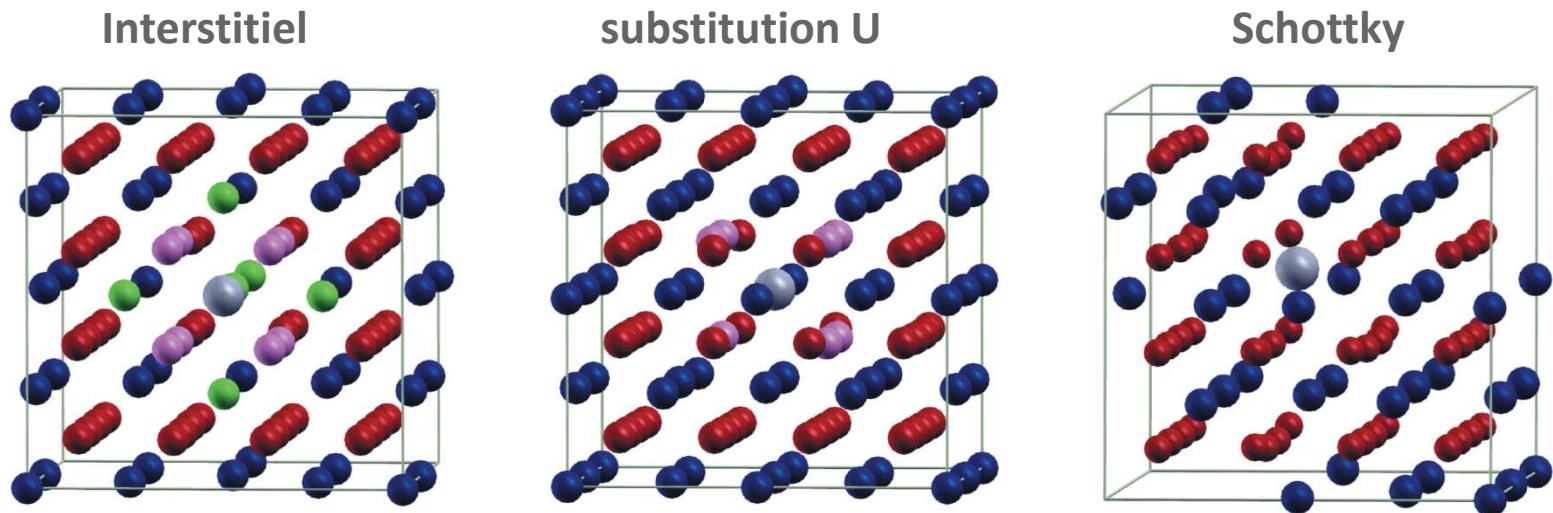


Espejo *et al.*, Comp. Phys. Comm 183, 480 (2012)

Testées sur l'ensemble S22 de molécules faiblement liées

DESCRIPTION DES INTERACTIONS VAN DER WAALS INCORPORATION DE GAZ RARES DANS UO_2

- Calculs **DFT+U** associés à la méthode de contrôle des matrices d'occupation (**OMC**) pour s'affranchir des minima locaux d'énergie
- Code **VASP**
- Fonctionnelle DFT+U: **GGA** (PBE)
- Fonctionnelle non-locale de corrélation : **vdW-DF 10** [Klimeš, J. Phys.: Cond. Mat. 22, 022201 (2010)]
- Energies d'incorporation d'atome de **Kr** et **Xe** dans UO_2
- Différentes positions: interstitielle, substitution O et U, défaut Schottky (tri-lacunes UO_2)



DESCRIPTION DES INTERACTIONS VAN DER WAALS INCORPORATION DE GAZ RARES DANS UO_2

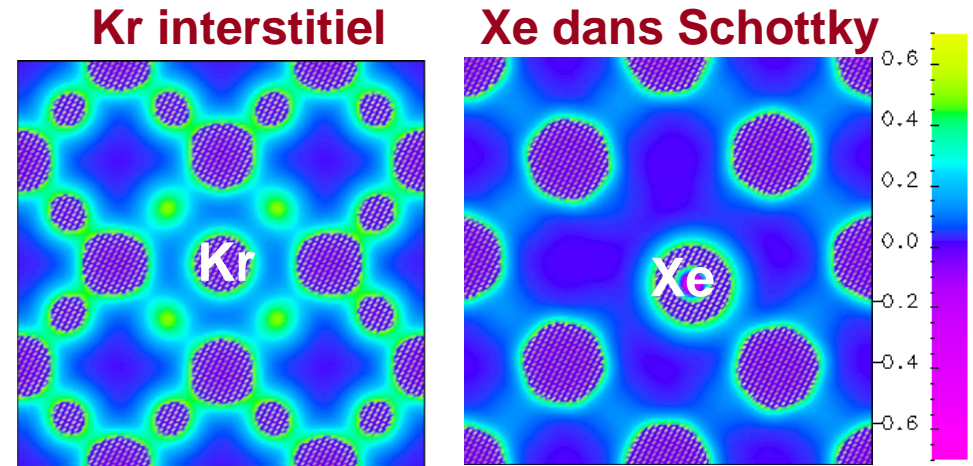
■ Energie d'incorporation de gaz rares (Kr, Xe) dans UO_2

E_{inc} (eV)	DFT(GGA)+U PBE	DFT(GGA)+U vdW-DF 10	contribution VdW (eV)
Kr interstitial	6.47	6.30	-0.17 (2%)
Kr uranium site	2.73	2.04	-0.69 (25%)
Kr in Schottky	1.20	0.58	-0.62 (52%)
Xe interstitial	9.31	9.26	-0.05 (1%)
Xe uranium site	4.29	3.60	-0.69 (16%)
Xe in Schottky	1.77	1.03	-0.74 (42%)

Contribution plus importante pour les gros défauts

■ Energie d'incorporation de gaz rares (Kr, Xe) dans UO_2

E_{inc} (eV)	DFT(GGA)+U vdW-DF 10	VdW contribution (eV)
Kr interstitiel	6.30	-0.17 (2%)
Kr site uranium	2.04	-0.69 (25%)
Kr dans Schottky	0.58	-0.62 (52%)
Xe interstitiel	9.26	-0.05 (1%)
Xe site uranium	3.60	-0.69 (16%)
Xe dans Schottky	1.03	-0.74 (42%)



Contribution plus importante pour les gros défauts

- **Peu de partage de densité de charge** entre l'atome gaz rare et la matrice: contribution des **interactions dispersives importante**
Cas du Kr et du Xe dans les grands défauts (Schottky)

- **Partage de densité de charge: DFT OK**

Cas du Kr et du Xe en site interstitiel

En accord avec l'étude de l'incorporation de gaz rares dans de petites molécules [Bertolus *et al.* PCCP 14, 553 (2012)].

Peu d'applications de vdW-DF à des impuretés dans les solides.

Validations supplémentaires en cours (molécules et autres solides).

- La méthode DFT+U permet de décrire de façon satisfaisante les oxydes d'actinides fortement corrélés, comme UO_2 et l'état de charge des défauts ponctuels. Certaines de ses limites (précision, paramagnétisme, difficulté de convergence vers l'état fondamental...) peuvent être comblées par la **DFT+DMFT**.

Calculs avec la méthode DFT+DMFT plus couteux mais plus précis.

1^{ères} applications de la DFT+DMFT pour les défauts ponctuels d' UO_2 en cours.

- **Gaz rares dans UO_2 : analyse de la densité de charge** afin d'estimer la précision de la DFT(+U) pour les énergies d'incorporation de gaz rares. Si peu de partage de densité de charge: **traitement *ad hoc* des interactions de Van der Waals requis** (vdW-DF, Random Phase Approximation RPA,...)
- Poursuite de l'étude des défauts ponctuels et des produits de fission (**krypton**) dans UO_2 en **DFT+U**:
 - Comparaison / validation avec les résultats **DFT+DMFT** et **vdW-DF**
 - Renforcer les liens avec les modèles aux échelles plus grandes (dynamique d'amas, dynamique moléculaire classique, ...): calculs d'énergies d'activation à la migration atomique, données d'entrée pour les modèles aux échelles plus grandes.

Merci de votre attention

Remerciements:

Bernard Amadon	CEA/DAM
Gérald Jomard	CEA/DEC
Boris Dorado	CEA/DAM
David Andersson	Los Alamos Nat' Lab
Philippe Garcia	CEA/DEC
Valérie Brenner	CEA/DSM

Ressources informatiques: TGCC and CINES

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Cadarache | 13108 Saint-Paul-Lez-Durance
T. +33 (0)4 42 25 70 00

DEN
DEC
SESC
LLCC

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019