

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier et d'acquérir des informations fiables sur les nitrures d'uranium (principalement UN et UN₂) qui sont candidats potentiels pour les futurs réacteurs nucléaires rapides. Ce type de matériaux présente de meilleurs avantages physiques comparés aux combustibles oxydes (UO₂ et autres) tels que la haute densité métallique et la bonne conductivité thermique, mais montre aussi quelques inconvénients qui ont retardé leurs utilisations dans les réacteurs nucléaires thermiques tels que la facilité d'oxydation. Pour cela, la première étape de cette étude consiste à déterminer quelques propriétés structurales, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et vibrationnelles de ces nitrures d'uranium, puis notre travail sera axé sur les études de simulations théoriques pour expliquer l'oxydation dans ces matériaux composés. Nous avons utilisé une méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le biais du code de simulation VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Les fonctionnelles d'échange corrélation utilisées sont basées sur la méthode du gradient généralisé « Generalized Gradient Approximation (GGA) en adoptant le pseudo potentiel projeté PAW pour « Projector Augmented Wave ». Les fortes corrélations des états f de l'uranium ont été prises en considération dans les calculs en adoptant le formalisme DFT + U. L'étude de l'adsorption et de l'incorporation de l'oxygène est faite à travers les surfaces propres et les surfaces comportant des défauts comme des lacunes en uranium ou en azote ainsi que des inclusions principalement des produits de fissions ou des matériaux qui peuvent rentrer dans le processus de fabrication des nitrures d'uranium. Le concept de l'énergie potentielle de surface PES a été un moyen que nous avons utilisé pour déterminer les sites les plus favorables à la diffusion de l'oxygène atomique sur/sous les surfaces en question. La notion du NEB pour « Nudged Elastic Band » nous a permis de suivre les différents parcours énergétiques afin de pouvoir comparer les divers MEP pour « Minimum Energy Path » déduites et ainsi extraire les informations convenables quant à la compréhension et le contrôle du phénomène d'oxydation. Les résultats de calcul des propriétés physiques montrent une assez bonne concordance avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature, en particulier pour le cas de UN₂. Cependant, ces résultats présentent une très bonne similitude comparés aux autres résultats théoriques. Le formalisme de la DFT + U permet d'affiner les résultats ciblés tels que la propriété magnétique de UN ou le paramètre de maille de UN₂ et son effet sur les autres propriétés physiques est faible. Nous avons montré la prédisposition d'adsorption surfacique pour tous les sites étudiés sur UN(001) et UN₂(001) où nous avons identifié les sites préférentiels qui comportent les énergies d'adsorption de l'oxygène les plus basses. Cependant s'agissant de l'incorporation de l'oxygène sous les surfaces, l'UN a confirmé cette possibilité à travers le site bridge, mais pour l'UN₂, seul le site « hollow » présente cette éventualité et dépend du nombre d'atomes approchant la surface (recouvrement = « coverage »). De plus, nous avons montré à travers nos calculs que l'énergie d'adsorption par atome d'oxygène diminue avec le recouvrement pour UN et UN₂.