



# CGE 2020 – Cristallographie et Grands Equipements

12 – 16 Octobre 2020

Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin, France

## Sommaire

\*\*\*\*\*

- Programme
- Liste des cours, travaux pratiques et travaux dirigés
- Abstracts des participants
- Liste des intervenants
- Liste des participants

Comité d'organisation :

**Frédéric DATCHI** : Institut de Minéralogie de Physique des Matériaux et Cosmochimie, Sorbonne Université, Paris

**Pierre FERTEY** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

**David LEBOLLOC'H** : Laboratoire de Physique des Solides, Orsay

**Sylvie BONNARDEL** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

**Camille ENJOMMET** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

**Frédérique FRAISSARD** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

**Jean-Marc LUCACCHIONI** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette

**Sylvie PAVAN** : Synchrotron SOLEIL, Gif-sur-Yvette



## Programme

### Lundi, 12 octobre

10:00 - 11:00 ACCUEIL

11:00 - 11:15 Bienvenue et Introduction de Jean Daillant, Directeur de SOLEIL

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

11:15 - 12:45 Cristallographie géométrique, symétries I  
*Delphine Cabaret*

12:45 - 13:45 *Déjeuner*

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

13:45 - 15:45 Cristallographie géométrique, symétries II  
*Delphine Cabaret*

15:45 - 16:15 *Pause-café*

Amphithéâtre SOLEIL

**Atelier :**

16:15 - 17:45 Cristal, réseau direct  
*Massimiliano Marangolo*

18:15 - 19:15 *Session poster I*

19:15 - 20:15 *Diner*

20:15 - 21:15 *Session poster II*



## Mardi, 13 octobre

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

9:15 - 10:45 Diffusion Thomson, théorie cinématique I  
*Sylvain Ravy*

10:45 - 11:15 Pause-café

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

11:15 - 12:45 Diffusion Thomson, théorie cinématique II  
*Sylvain Ravy*

12:45 - 13:45 Déjeuner

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

13:45 - 14:45 SR, instrumentation  
*Jean-Paul Itié*

**Travaux dirigés :**

Salle Phenix  
Groupe A: Groupes  
*Sébastien Pillet*

14:45 - 16:15 Salle de formation T.5.1.55.  
Groupe B: Facteurs de structure  
*El Eulmi Bendeif*

16:15 - 16:45 Pause-café

**Travaux dirigés :**

Salle de formation T.5.1.55.  
Groupe A: Facteurs de structure  
*El Eulmi Bendeif*

16:45 - 18:15 Salle Phenix  
Groupe B: Groupes  
*Sébastien Pillet*

18:30 - 19:30 Amphithéâtre SOLEIL - Conférence grand public  
*Jean-Louis Hodeau*

19:45 Diner



## Mercredi 14 octobre

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

9:15 - 10:45 Analyse de données monocristaux  
*Sébastien Pillet*

10:45 - 11:15 Pause-café

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

11:15 - 12:45 Analyse données poudres  
*Erik Elkaïm*

12:45 - 13:45 Déjeuner

**Travaux pratiques :**

Salle Phenix

Groupe A: Monocristaux

13:45 - 18:15 *Pierre Fertey et El Eulmi Bendeif*

Salle de formation T.5.1.55.

Groupe B: Poudres

*Erik Elkaïm et Hubert Chevreau*

18:30 - 20:30 Visite de SOLEIL

20:30 Diner



## jeudi 15 octobre

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

9:15 - 10:45 Neutrons et diffraction magnétique

*Françoise Damay et Grégory Chaboussant*

10:45 - 11:15 Pause-café

Amphithéâtre SOLEIL

**Cours :**

11:15 - 12:45 Pdf, neutrons et rayonnement X

*Pierre Bordet*

12:45 - 13:45 Déjeuner

**Travaux pratiques :**

Salle Phenix

Groupe A: Poudres

13:45 - 18:15 *Erik Elkaim et Hubert Chevreau*

Salle de formation T.5.1.55.

Groupe B: Monocristaux

*Pierre Fertey et El Eulmi Bendeif*

19:15 Diner



## vendredi 16 octobre

### Amphithéâtre SOLEIL

#### Cours :

9:15 - 10:15 Temps résolu  
*Claire Laulhé*

### Amphithéâtre SOLEIL

#### Cours :

10:15 - 11:15 Désordre  
*Pascale Launois*

11:15 - 11:45 Pause-café

### Amphithéâtre SOLEIL

#### Cours :

11:45 - 12:45 Surfaces, interfaces  
*Alessandro Coati*

12:45 - 13:45 Déjeuner

### Amphithéâtre SOLEIL

#### Cours :

13:45 - 15:15 Cohérence  
*Vincent Jacques*

15:15 - 16:15 Bilan de l'école



## Liste des cours, travaux pratiques et travaux dirigés

Cours	Intervenant	N° Fichier
Cristallographie géométrique, symétries	D. Cabaret	
Diffusion Thomson, théorie cinématique	S. Ravy	03(03_Diffusion-Diffraction_Ravy)
SR, instrumentation	J.P. Itié	04 (04-Instrum-RS-JP_Itié)
Analyse de données monocristaux	S. Pillet	07 (07_Analyse-donnees-monocristaux_Pillet.pdf)
Analyse données poudres	E. Elkaïm	08 (08_Analyse-donnees-poudres_Elkaim.pdf)
Pdf, neutrons et rayonnement X	P. Bordet	10 (10_pdf_Bordet.pdf)
Surfaces, interfaces	A. Coati	13 (13_Surfaces_Interfaces_Coati.pdf)
Temps résolu	C. Laulhé	11 (11_TimeResolvedDiffraction_ClaireLaulhé.pdf)
Désordre	P. Launois	12 (12_DESORDRE_Launois.pdf)
Cohérence	V. Jacques	14 (14_Coherence_lebolloch_oct2016.pdf)
Travaux pratiques	Intervenant	Dossier
Monocristaux	E. Bendeif et P. Fertey	TP-01
Poudres	E. Elkaïm et H. Chevreau	TP-02
Travaux dirigés	Intervenant	Dossier
Atelier: cristal, réseau direct	M. Marangolo	TD-01 (02_TD_EcoleCristallo_Marangolo2020.pdf)
facteurs de structure	S. Pillet	TD-02a
Groupes/symétrie	E. Bendeif	TD02b (TD_symetrie_groupe_Bendeif_1_SC.pdf)



## Abstracts des participants

- Abstract-01              Unconventional synthesis processes to mimic the harsh hydrothermal environment for Samsonite phase  
**Adam Bertrand** - CRISMAT, Caen, France
- Abstract-02              Matériaux thermoélectriques : Des antimoniuress aux chalcogénures  
**Hugo Bouteiller** - CRISMAT, Caen, France
- Abstract-03              Étude des propriétés électro-mécaniques de couches minces d'ITO sur substrat flexible.  
**Thibault Chommaux** - Institut Prime, Chasseneuil-du-Poitou, France
- Abstract-04              Cationic ordering in SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE =Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) melilites:  
Structure, Stability  
**Haytem Bazaaroui** – CEMHTI, Orléans, France
- Abstract-05              Investigation of magnetoelectric properties in the Ni<sub>4-x</sub>Co<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> system  
**Jacqueline Nadine Jiongo Dongmo** - CRISMAT, Caen, France
- Abstract-06              Etudes des distributions de compositions de la solution solide U<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2+y</sub>  
(Corium) lors de différents processus de refroidissements / solidifications  
**Mohamed Jizzini** - CEA, Bagnols sur Cèze, France
- Abstract-07              Long-term evolution of uranium speciation and mobility in lacustrine sediments  
**Pierre Lefebvre** – IMPMC, Paris, France

# Unconventional synthesis processes to mimic the harsh hydrothermal environment for Samsonite phase

Adam Bertrand<sup>1\*</sup>, Tristan Barbier<sup>1</sup>, Franck Gascoin<sup>1</sup>

<sup>1)</sup> CRISMAT, UMR6508 CNRS ENSICAEN, 6 bd Maréchal Juin, 14050 CAEN cedex 4, France

## ABSTRACT

Samsonite ( $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ ) is a mineral that can be naturally found in hydrothermal veins. Its complex crystal structure – it crystallizes in the monoclinic crystal system (space group:  $\text{P}2_1/n$  with  $a = 10.3861 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.1108 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6637 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 92.639^\circ$ ) - together with the electron lone pair of  $\text{Sb}^{3+}$  atoms and the lack of research about it (never synthesized so far through lab conditions), make this phase highly promising for thermoelectric applications.<sup>1</sup> Indeed, authors have shown through the tetrahedrite phase, that the electron lone pair of  $\text{Sb}^{3+}$  may explain the ultralow thermal conductivity of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ .<sup>2</sup>

The objective is to synthesize  $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$  through unconventional synthesis ways (hydro/solvo-thermal synthesis and high energy ball-milling process) to mimic the high pressure and temperature found in natural conditions. Then, thermoelectric properties would be assessed (thermal dependence of the electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity).

As such, this poster will focus on these synthesis methods, their efficiency and exploring the possibility of replacing manganese with other elements such as copper or zinc. With copper (II) seemingly having a tendency to turn into copper (I) during the process, while zinc has shown signs of producing compounds that could resemble to Samsonite.

## REFERENCES

- [1] L. Bindi, M. Evain, Gram-Charlier development of the atomic displacement factors into mineral structures, The case of samsonite,  $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$ . American Mineralogist, 92 (5-6), 2007, 886–891.
- [2] T. Barbier, S. Rollin-Martinet, P. Lemoine, F. Gascoin, A. Kaltzoglou, P. Vaqueiro, A.V. Powell and E. Guilmeau, Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds. J. Am. Ceram. Soc., 99, 2016, 51-56

# Matériaux thermoélectriques : Des antimoniuress aux chalcogénures

Hugo Bouteiller<sup>1</sup>, David Berthebaud<sup>2</sup>, Franck Gascoin<sup>1</sup>

1 – Laboratoire CRISMAT UMR 6508, CNRS ENSICAEN, 6 boulevard du Maréchal Juin,  
14050 Caen Cedex 04, France

2 – CNRS-Saint Gobain-NIMS, UMI 3629, Laboratory for Innovative Key Materials and Structures  
(LINK), National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0044, Japan

## ABSTRACT

Les matériaux thermoélectriques sont des matériaux permettant d'une part la conversion de la chaleur en électricité par effet Seebeck et d'autre part la réfrigération (ou le chauffage) à partir d'énergie électrique par effet Peltier. La performance de ces matériaux se caractérise par leur figure de mérite ZT dépendante de la température, un bon thermoélectrique ayant généralement un ZT au-dessus de 1. L'optimisation des propriétés de transport telles que la conductivité thermique, la conductivité électrique ou le coefficient Seebeck est nécessaire afin d'obtenir un bon ZT et ainsi un matériau performant.[1]

Pour ce faire, le matériau doit posséder une structure cristallographique suffisamment complexe afin de diminuer le libre parcours moyen des phonons au sein de la structure et d'ainsi diminuer la conductivité thermique de réseau. De plus, il faut optimiser les propriétés de transport électroniques du matériau en contrôlant la concentration en porteurs de charge. On s'intéresse dans cette étude à deux systèmes chimiques distincts :

- (i) des antimoniuress de type  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  cristallisant dans le type structural anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$ [2] et synthétisés dans des tubes de niobium. La substitution de l'ytterbium de valence mixte ( $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ) par du lanthane a été envisagée pour améliorer les propriétés de transport.
- (ii) des pseudo-hollandites de type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$  avec une structure présentant un arrangement tridimensionnel d'octaèdres formant des canaux dans lequel se loge le baryum[3].

## REFERENCES

- [1] G. J. Snyder and E. S. Toberer, "Complex thermoelectric materials," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, **2008**.
- [2] A. Chamoire, R. Viennois, J. C. Tedenac, M. M. Koza, and F. Gascoin, "Antimony-based compounds with the anti- $\text{Th}_3\text{P}_4$  structure as potential high-temperature thermoelectric materials," in *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, pp. 1171–1175, **2011**.
- [3] R. Lefèvre, D. Berthebaud, O. Perez, D. Pelloquin, S. Hébert, and F. Gascoin, "Polar Transition-Metal Chalcogenide: Structure and Properties of the New Pseudo-Hollandite  $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Se}_8$ ," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 20, pp. 7110–7118, **2015**.

# Étude des propriétés électro-mécaniques de couches minces d'ITO sur substrat flexible

Thibault Chommaux

*Institut Prime, Chasseneuil-du-Poitou, France*

## ABSTRACT

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) allient deux comportements souvent incompatibles ; la transparence optique et la résistivité électrique. Dans cette famille de matériaux, l'ITO (oxyde d'indium dopé étain) possède aujourd'hui l'un des meilleurs compromis entre ces deux propriétés physiques. Dans ce contexte, ce matériau déposé sous forme de couches minces sur substrat flexible offre de nombreuses applications dans la microélectronique étirable, à condition de maîtriser les propriétés optiques et électriques sous contrainte mécanique.

Cette étude repose sur l'analyse par diffraction de rayons X et mesure de résistivité Van der Pauw de couches minces d'ITO déposées sur substrat polyimide lorsqu'ils sont soumis à un essai de traction biaxial (ligne DiffAbs – Synchrotron Soleil). La mise en place des différentes techniques in-situ ont permis un suivi précis du comportement mécanique et électrique sous contrainte des couches minces étudiées.

# Cationic ordering in SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (RE =Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) melilites: Structure, Stability

Haytem Bazzaoui<sup>a</sup>, Cécile Genevois<sup>a</sup>, Marina Boyer<sup>a</sup>, Yannick Ledemi<sup>b</sup>, Michael Pitcher<sup>a</sup>, and Mathieu Allix<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CNRS, CEMHTI UPR 3079, Univ. Orléans, F-45071 Orléans, France. E-mail : mathieu.allix@cnrs-orleans.fr

<sup>b</sup> Univ Laval, Dept Phys Engn Phys & Opt, Ctr Opt Photon & Lasers, Pav Opt Photon, 2375 Rue Terrasse, Quebec City, PQ G1V 0A6, Canada.

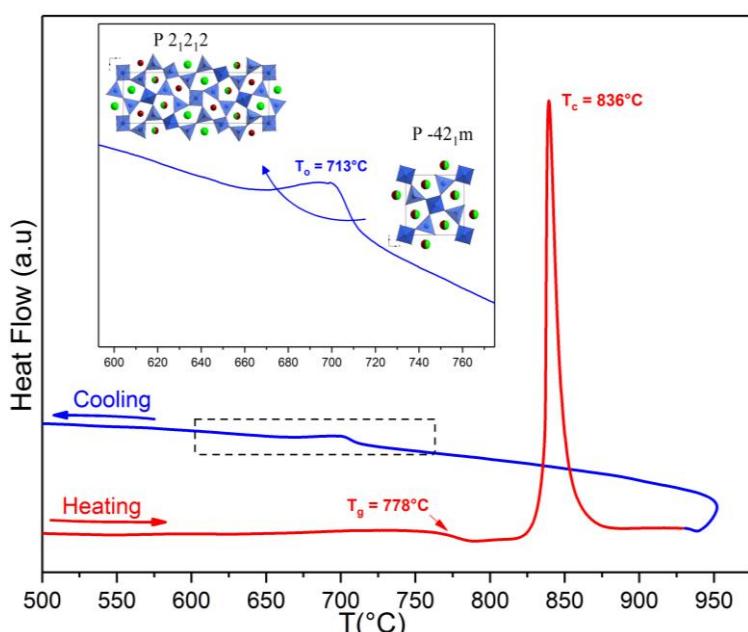


Figure 1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements of SrErGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> glass composition, where T<sub>g</sub>, T<sub>c</sub> and T<sub>o</sub> are glass transition, crystallization and ordering temperatures respectively. The glass sample was heated from room temperature to 925°C, by 10°C/min, and cooled to room temperature using also a 10°C/min rate. The insert shows a close-up look to the Exothermal peak on cooling, and the allotropic phenomenon related to it.

crystallizes in an orthorhombic system within a P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 space group and cell parameters of  $a \approx 23.79 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 7.93 \text{ \AA}$  and  $c \approx 5.22 \text{ \AA}$ , with the same layered structure. This superstructure is due to an ordering of the A site cations among the x axis which results in a 3-times extension of the  $a$  parameter. For some rare earths both polymorphs can be crystallized depending on the annealing process undergone by the glass. The aim of this work is to determine which small rare earths favor the formation of this new superstructure, the fine structure for each rare earth, and to determine the stability of both polymorphs.

The ABC<sub>3</sub>O<sub>7</sub> structure type also called melilite structure type is a well-known host matrix for luminescent materials [1-2]. It crystallizes in a tetragonal system within a P-42<sub>1</sub>m space group and cell parameters of  $a \approx 7.93 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 5.22 \text{ \AA}$ , according to a layered structure along the z axis formed by corner-sharing MO<sub>4</sub> tetrahedra, between which alkaline earth and/or rare earths cations are located [3]. This structure type allows certain flexibility on the cations size that can be inserted between the sheets. Using an alternative synthesis process “full and congruent crystallization from glass”, by a unique approach (Aerodynamic Levitation coupled to a

CO<sub>2</sub> laser), a new SrREGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub> melilite superstructure, which is a 3-fold superstructure of the melilite sub-cell, crystallizes for small rare earths (RE = Dy - Lu). This new superstructure

[1] A. A. Kaminskii, H. H. Yu, J. Y. Wang, Y. Y. Zhang, H. J. Zhang, O. Lux, H. Rhee, H. J. Eichler, J. Hanuza, H. Yoneda and A. Shirakawa, *Laser Phys.*, 2014, **24**, 085803.

[2] M. Karbowiak, P. Gnutek, C. Rudowicz and W. Ryba-Romanowski, *Chem. Phys.*, 2011, **387**, 69–78.

[3] M. Boyer, A. J.F. Carrion, S. Ory, A. I. Becerro, S. Villette, S. V. Eliseeva, S. Petoud, P. Aballea, G. Matzen, M. Allix, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 3238–3247.

# Investigation of magnetoelectric properties in the $\text{Ni}_{4-x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$ system

Jacqueline Nadine Jiongo Dongmo<sup>1</sup>, Claire V. Colin<sup>2</sup>, Antoine Maignan<sup>1</sup>, Juan-Pablo Bolletta<sup>1</sup>, Christine Martin<sup>1</sup> and Françoise Damay<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire CRISMAT, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France

<sup>2</sup>Institut Néel - CNRS, 25 avenue des Martyrs - BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France

<sup>3</sup>Laboratoire Léon Brillouin, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 GIF-SUR-YVETTE Cedex, France

## ABSTRACT

The 429 family (formula  $M_4A_2O_9$ , where  $M=Co, Mn, Fe, Mg$  and  $A=Nb$  or  $Ta$ ) has a crystal structure derived from corundum [1], and represents an interesting class of materials because of its potential magnetoelectric (ME) properties [2-4]. While most compounds exhibit indeed a substantial magnetoelectric effect, such as  $Co_4Nb_2O_9$  (electric polarization of  $120 \mu\text{C}/\text{m}^2$  in  $7 \text{ T}$ ) [5],  $Ni_4Nb_2O_9$  is characterized in contrast by a lack of magnetoelectricity [6]. Interestingly,  $Co_4Nb_2O_9$  crystallizes in the trigonal  $P-3c1$  space group with an antiferromagnetic transition at  $T_N=27\text{K}$  [7], when  $Ni_4Nb_2O_9$  has an orthorhombic  $Pbcn$  crystal structure and exhibits a ferrimagnetic transition at  $T_N=76\text{K}$  [8]. The magnetic point group  $m'm'm$  associated with the  $Pb'cn'$  ferrimagnetic structure of  $Ni_4Nb_2O_9$  does not allow magnetoelectric properties. We have initiated a study of the  $Ni_{4-x}\text{Co}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$  system, to follow the structural and magnetic changes going from  $Ni_4Nb_2O_9$  to  $Co_4Nb_2O_9$ , and to check if it will be possible to generate magnetoelectric properties in an orthorhombic crystal structure. This work relies on laboratory X-ray and neutron diffraction experiments, combined with magnetization, dielectric and polarization measurements. Our first results show that for  $x \leq 2.3$ , compounds exhibit a  $Ni_4Nb_2O_9$ -like behavior with ferrimagnetic transition temperatures varying from  $76\text{K}$  to  $49\text{K}$ , and a  $Co_4Nb_2O_9$ -like behavior for  $x \geq 2.5$ , with antiferromagnetic transitions varying from  $36\text{K}$  to  $27\text{K}$ . For  $x=1$  and  $2$ ,  $\epsilon'(T)$  curves are not affected by a magnetic field up to  $9\text{T}$ , denoting the absence of magnetodielectric coupling. In contrast, for  $x=2.5$  and  $3$ , there is a peak on the  $\epsilon'(T)$  curve at the magnetic transition temperature ( $36\text{K}$  and  $33\text{K}$ , respectively), whose intensity tends to increase with increasing magnetic field, denoting a magnetodielectric coupling and suggesting a magnetoelectric effect as in  $Co_4Nb_2O_9$  [5]. Further dielectric and polarization measurements will be performed. This work is in progress.

## References

- [1] E. F. Bertaut et al., *J. Phys. Chem. Solids* 21, 234 (1961)
- [2] G. Deng et al., *Physical Review B* 97, 085154 (2018)
- [3] A. Maignan et al., *Physical Review B* 97, 161106(R) (2018)
- [4] B.B. Liu et al., *Materials Letters* 164, 425 (2016)
- [5] Y. Fang et al., *Scientific Reports* 4, 3860 (2014)
- [6] E. Tailleur et al., *Journal of Applied Physics* 127, 063902 (2020)
- [7] E. Fischer et al., *Solid state communications* 10, 1127 (1972)
- [8] H. Ehrenberg et al., *Physical Review B* 52, 13 (1995)

# Etudes des distributions de compositions de la solution solide $U_{1-x} Zr_x O_{2\pm y}$ (Corium) lors de différents processus de refroidissements / solidifications

M. JIZZINI<sup>1</sup>, E. BRACKX<sup>1</sup>, R. GUINEBRETIÈRE<sup>2</sup>, P. PILUSO<sup>3</sup>, D. Menut<sup>4</sup>

<sup>1</sup>CEA, DEN, DMRC, SA2I, LMAC, Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze, France

<sup>2</sup>Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, Institut de Recherche sur les Céramiques, IRCER, UMR CRNS 7315, 12 rue Atlantis 87068 Limoges Cedex, France

<sup>3</sup>CEA, DEN, DTN, SMTA, LEAG, Cadarache, 13108 Saint Paul lez Durance CEDEX, France

<sup>4</sup>Synchrotron SOLEIL, Ligne de lumière MARS, 91192 Gif-sur-Yvette, France

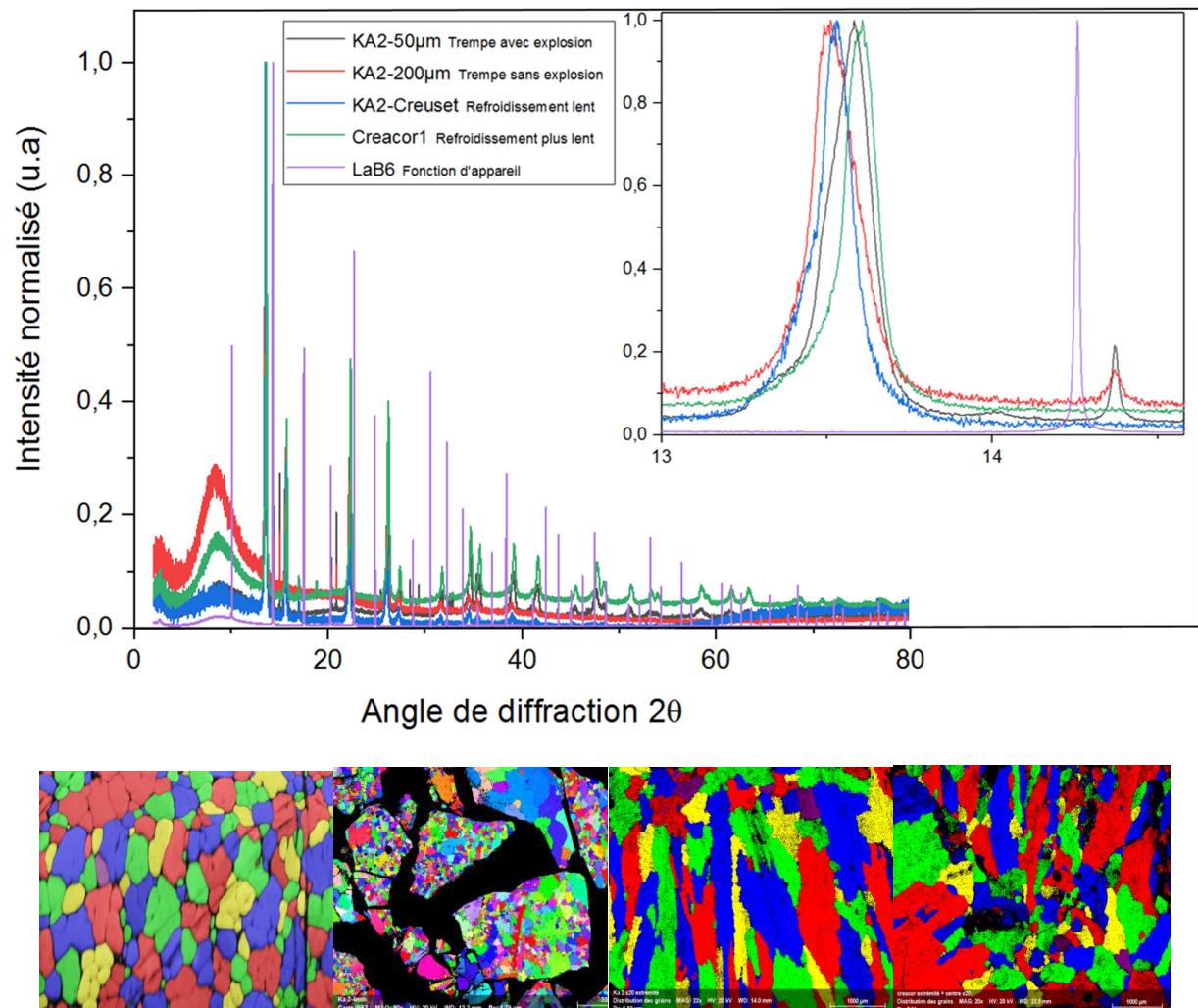
Courriel : [mohamed.jizzini@hotmail.com](mailto:mohamed.jizzini@hotmail.com)

Le corium, formé en cas d'accidents grave de réacteur nucléaire, est un matériau complexe issu de la fusion partielle ou totale à très haute température ( $T > 2000^\circ C$ ) d'un cœur de réacteur nucléaire et de son interaction avec les différentes barrières : gaines en zircaloy, cuve en acier, béton de l'enceinte de confinement. La connaissance de l'état solide du corium est fondamentale tant du point de vue de la progression de l'accident grave et de sa modélisation que du point de vue du démantèlement de réacteurs accidentés comme c'est le cas pour Fukushima. Les régimes de solidification de ce matériau à partir d'un état liquide peuvent varier en fonction des conditions de refroidissement qui peut être rapide, en cas d'interaction avec l'eau, ou lent, en cas d'interaction avec le béton de l'enceinte d'un réacteur.

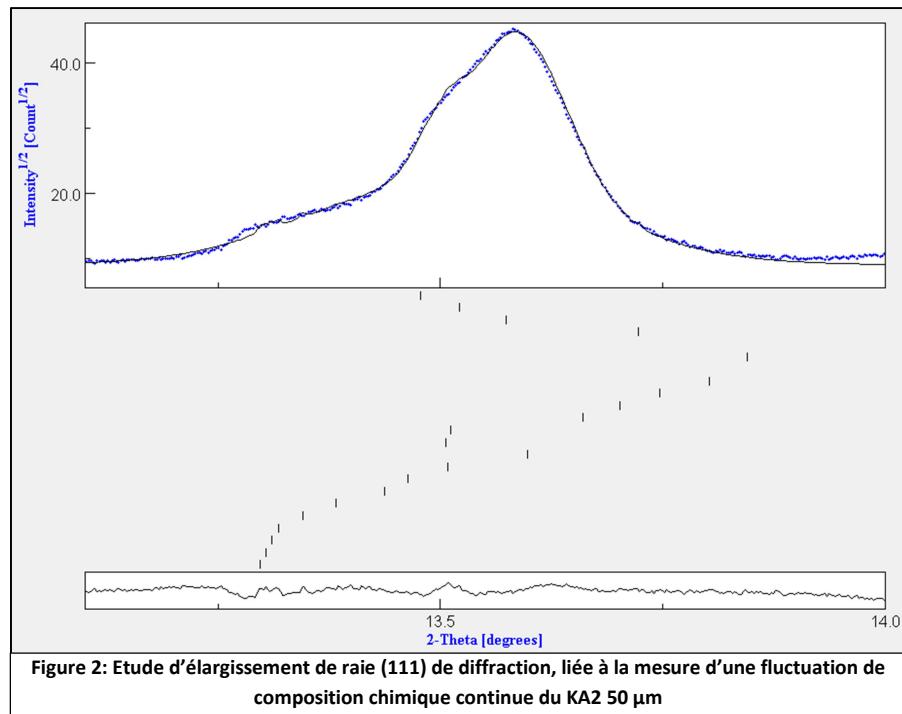
Les coriums sont constitués pour une large part d'oxyde d'uranium et de zirconium. Ces oxydes forment une solution solide totale  $U_{1-x} Zr_x O_{2\pm y}$  [1]. Ce travail vise à mettre en évidence les différents régimes de solidification et de formation des solutions solides de type  $U_{1-x} Zr_x O_{2\pm y}$ , hors équilibre ou à l'équilibre thermodynamique en fonction des régimes de refroidissement. Pour cela des échantillons ont été prélevés à différentes étapes de l'interaction entre un jet de corium prototypique liquides à  $T > 2600K$  et l'eau dans l'installation PLINIUS/KROTOS du CEA de Cadarache. A l'issue de ce type d'interaction, des débris de différentes tailles sont formés. Ces solides se présentent alors sous forme de poudre avec des granulométries différentes selon les processus de fragmentation et explosion au contact de l'eau.

Nous avons étudié ces différents matériaux par diffraction des rayons X sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL. Les diagrammes de diffraction obtenus présentent un très fort élargissement des raies (voir figure 1) alors que la taille des cristaux observés par microscopie électronique est micrométrique. En accord avec des études antérieures [2,3], l'élargissement observé est lié à une distribution de composition cationique U/Zr qui varie suivant les différents régimes de solidification. Chaque pic de diffraction peut être traité comme une somme de pics élémentaires correspondant à une composition, et donc une distance inter-réticulaire, donnée. Nous avons ainsi déterminé, par cette approche établie initialement par C.R. Houska [4,5], pour chaque échantillon une distribution de composition (voir figure 2). Les diagrammes de diffraction ont été modélisés de façon globale à l'aide du logiciel MAUD [6]. La position angulaire de chaque pic a permis de remonter à la composition cationique via la valeur du paramètre de maille et la loi de Végard du système choisi [5]. Une forte corrélation entre les caractéristiques de la distribution de compositions cationiques et les régimes de solidification imposés au corium a pu être identifiée. Cette distribution cationique

engendre une hétérogénéité du solide, dont il va falloir déterminer l'échelle et le degré dans les études futures.



**Figure 1:** Profils de raie (111) du mélange 80% UO<sub>2</sub> + 12% ZrO<sub>2</sub> + 8% Zr trempé et refroidie lentement obtenus lors de l'expérience sur la ligne MARS de Synchrotron SOLEIL et l'analyse texture locale réalisée par couplage MEB/EBSD



- [1] Jacquemain D. et al., "Les accidents de fusion du cœur des réacteurs nucléaires de puissance", *EDP. Sciences et Techniques*, 2013.
- [2] P. Buisson, "Rôle de la distribution des compositions cationiques sur l'aptitude à la dissolution de combustibles MOX Caractérisation de la distribution par diffraction des rayons X sur poudre", Thèse université Joseph Fourier – Grenoble 1, (1999)
- [3] P. Piluso, G. Trillon, C. Journeau, "The  $UO_2$ - $ZrO_2$  system at high temperature ( $T>2000K$ ): importance of the meta-stable phases under severe accident conditions", *J. Nucl. Mat.* 344, (2005), p 259–264.
- [4] C. R. Houska C.R. Houska, *Thin Solid Films*, 25, (1975), p 451.
- [5] C. R. Houska, *J. Appl. Phys.*, 41, 1, (1970), p 69.
- [6] L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, "Quantitative analysis of silicate glass in ceramic materials by the Rietveld method", *Mater. Sci. Forum*, 87, (1998), p 278–281.

Abstract - CGE 2020**Long-term evolution of uranium speciation and mobility in lacustrine sediments**

Pierre Lefebvre (1), Alkiviadis Gourgiotis (2), Arnaud Mangeret (2), Pierre Sabatier (3), Pierre Le Pape (1), Olivier Diez (2), Pascale Louvat (4), Nicolas Menguy (1), Pauline Merrot (1), Camille Baya (1), Mathilde Zebracki (2), Pascale Blanchart (2), Emmanuel Malet (3), Didier Jézéquel (4), Jean-Louis Reyss (3), John Bargar (5), Jérôme Gaillardet (4), Charlotte Cazala (2), Guillaume Morin (1)

- (1) *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590 Sorbonne Université-CNRS-MNHN-IRD, Paris, France*
- (2) *Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV SEDRE/LELI, Fontenay-aux-Roses, France*
- (3) *Laboratoire Environnement, Dynamiques et Territoires de la Montagne (EDYTEM), UMR 5204 Université Savoie Mont-Blanc-Université Grenoble Alpes-CNRS, Le Bourget-Du-Lac, France*
- (4) *Université de Paris-Institut de Physique du Globe de Paris-CNRS, UMR 7154, Paris, France*
- (5) *Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), SLAC, Menlo Park, CA, USA*

Uranium (U) is a toxic radionuclide which environmental dissemination must be limited. In this regard, understanding U immobilization mechanisms in reducing environments is essential for improving the management of radioactive waste and the remediation of contaminated sites. In particular, determining the long-term behavior of non-crystalline U(IV) species in (sub-)surface conditions is of growing importance, as these environmentally-relevant species have been recently showed to play a major role in U mobility. For this purpose, we investigated the evolution of U speciation over a pluri-millennial period in naturally U-enriched sediments from Lake Nègre (alt. 2354 m, Mercantour, France) as an analogue of contaminated systems. Several sediment cores were sampled at 24 m of water depth and preserved under anoxic conditions. Bottom sediments were dated back to 3,300 cal BP. These organic- and Si-rich sediments display increasing U concentration with depth, from 350 to 760 µg/g. Sequential ultrafiltration of surface waters and uranium isotopic ratios ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  and  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) of sediments and waters suggest that the deposition mode of U did not vary significantly with time, thus giving the opportunity to follow the effect of diagenesis on U speciation over more than 1000 years. Uranium L<sub>III</sub>-edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) analysis shows that U is rapidly reduced in the upper sediment layers and is fully reduced at depth. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy data at the U L<sub>III</sub>-edge reveals that U speciation evolved with depth in the sediment core, suggesting an effect of diagenesis in anoxic conditions on U solid speciation. Our results may help to design long-term storage conditions that are able to enhance the formation of poorly soluble U species in U-contaminated soils and sediments.

LISTE DES INTERVENANTS

Nom	Prenom	Organismes	Villes	Mails
BENDEIF	EL EULMI	<i>Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation, Université de Lorraine</i>	Nancy	<a href="mailto:el-eulmi.bendeif@univ-lorraine.fr">el-eulmi.bendeif@univ-lorraine.fr</a>
BORDET	PIERRE	<i>Institut Néel</i>	Grenoble	<a href="mailto:pierre.bordet@neel.cnrs.fr">pierre.bordet@neel.cnrs.fr</a>
CABARET	DELPHINE	<i>Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Sorbonne Université</i>	Paris	<a href="mailto:delphine.cabaret@impmc.upmc.fr">delphine.cabaret@impmc.upmc.fr</a>
CHABOUESSANT	GREGORY	<i>Laboratoire Léon Brillouin</i>	Saclay	<a href="mailto:gregory.chaboussant@cea.fr">gregory.chaboussant@cea.fr</a>
CHEVREAU	HUBERT	<i>Synchrotron SOLEIL</i>	Saint-Aubin	<a href="mailto:hubert.chevreau@synchrotron-soleil.fr">hubert.chevreau@synchrotron-soleil.fr</a>
COATI	ALESSANDRO	<i>Synchrotron SOLEIL</i>	Saint-Aubin	<a href="mailto:alessandro.coati@synchrotron-soleil.fr">alessandro.coati@synchrotron-soleil.fr</a>
DAMAY	FRANCOISE	<i>Laboratoire Léon Brillouin</i>	Saclay	<a href="mailto:francoise.damay@cea.fr">francoise.damay@cea.fr</a>
ELKAÏM	ERIK	<i>Synchrotron SOLEIL</i>	Saint-Aubin	<a href="mailto:erik.elkaim@synchrotron-soleil.fr">erik.elkaim@synchrotron-soleil.fr</a>
HODEAU	JEAN-LOUIS	<i>Institut Néel</i>	Grenoble	<a href="mailto:hodeau@grenoble.cnrs.fr">hodeau@grenoble.cnrs.fr</a>
ITIE	JEAN-PAUL	<i>Synchrotron SOLEIL</i>	Saint-Aubin	<a href="mailto:jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr">jean-paul.itie@synchrotron-soleil.fr</a>
JACQUES	VINCENT	<i>Laboratoire de Physique des Solides</i>	Orsay	<a href="mailto:vincent.jacques@u-psud.fr">vincent.jacques@u-psud.fr</a>
LAULHE	CLAIRE	<i>Synchrotron SOLEIL, Université Paris-Sud</i>	Saint-Aubin	<a href="mailto:laulhe@synchrotron-soleil.fr">laulhe@synchrotron-soleil.fr</a>
LAUNOIS	PASCALE	<i>Laboratoire de Physique des Solides</i>	Orsay	<a href="mailto:launois@lps.u-psud.fr">launois@lps.u-psud.fr</a>
MARANGOLO	MASSIMILIANO	<i>Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université</i>	Paris	<a href="mailto:marangolo@insp.jussieu.fr">marangolo@insp.jussieu.fr</a>
PILLET	SEBASTIEN	<i>Cristallographie, Résonnance Magnétique et Modélisation, Université de Lorraine</i>	Nancy	<a href="mailto:sebastien.pillet@univ-lorraine.fr">sebastien.pillet@univ-lorraine.fr</a>
RAVY	SYLVAIN	<i>Laboratoire de Physique des Solides</i>	Orsay	<a href="mailto:ravy@lps.u-psud.fr">ravy@lps.u-psud.fr</a>

LISTE DES PARTICIPANTS

<b>Nom</b>	<b>Prénom</b>	<b>Organisme</b>	<b>Ville</b>	<b>e-mail</b>
BASSEZ	Marie-Paule	Université de Strasbourg	Illkirch-Graffenstaden	marie-paule.bassez@unistra.fr
BAZZAOUI	Hayem	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation	Orléans	hayem.bazzaoui@cnrs-orleans.fr
BERTRAND	Adam	Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux	Caen	adam.bertrand@ensicaen.fr
BOUTEILLER	Hugo	CRISMAT (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux)	Caen	hugo.bouteiller@ensicaen.fr
CAO	Weiwei	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation	Orléans	weiwei.cao@cnrs-orleans.fr
CHOMMAUX	Thibault	Institut Prime	Chasseneuil-du-Poitou	thibault.chommaux@univ-poitiers.fr
FOWAN	Daniel	IRCER, Centre Européen de la Céramique	Limoges	danielfowan@yahoo.fr
JIONGO DONGMO	Jacqueline Nadine	CRISMAT (Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux)	Caen	jacqueline-nadine.jiongo-dongmo@ensicaen.fr
JIZZINI	Mohamed	CEA-Marcoule	Bagnols-sur-Cèze	mohamed.jizzini@hotmail.com
JRONDI	Aiman	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille	Villeneuve d'Ascq	jrondi.aiman@gmail.com
LEFEBVRE	Pierre	Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie	Paris	pierre.lefebvre@sorbonne-universite.fr
LONCLE	Antoine	Synchrotron SOLEIL	Saint-Aubin	antoine.loncle@synchrotron-soleil.fr
MEDJKOUNE	Mehdi	Institut des Nanosciences de paris	Paris	medjkoune@insp.jussieu.fr
MOUMNI	Zied	ENSTA-Paris	Palsieau	moumni@ensta.fr
PRIVAUT	Gael	Institut de Physique de Rennes	Sonchamp	gael.privault@hotmail.fr
RIOS-SANTACRUZ	Ronald	Institut de biologie structurale	Grenoble	riossantacruz@etu.unistra.fr
SAIBI	Valentin	Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux	Pessac	valentin.saibi@icmcn.cnrs.fr
SCHNEIDER	Cloe	CEA	Saint-Paul-Lez-Durance	cloe.schneider@cea.fr
VAYER	Florianne	ICMMO	Orsay	florianne.vayer@u-psud.fr
ZENASNI	Ghizlene	Mines Paristech	Evry	ghizlene.zenasni@mines-paristech.fr