
 CARACTÉRISTIQUES	
Domaine d'application	Objectif
Comptage de particules α	Analyses, bilans matière
Spectrométrie α	Analyses isotopiques
Physique nucléaire	Réactions nucléaires
Physique du solide	Structures électroniques des transU
Ionisation	Élimination de l'électricité statique

La spectrométrie alpha | PAGE 1

 SPÉCIFICATIONS	
•	Nature du substrat : <i>épais ou transparents aux rayonnements, conducteur ou non conducteur</i>
•	Géométrie : <i>définie ou 4π</i>
•	Nature de la couche déposée : <i>métal, sels ou oxydes</i>
•	Masse & géométrie du dépôt : <i>circulaire, carré, etc.</i>
•	Structure du dépôt : <i>polycristallin ou amorphe</i>
•	Adhésion au substrat

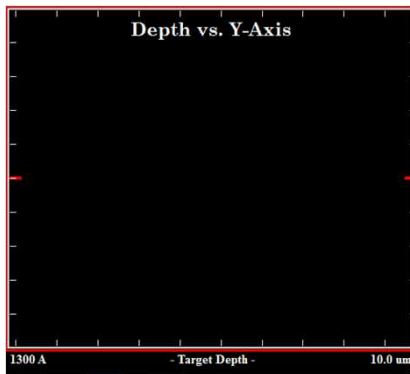
La spectrométrie alpha | PAGE 2

Méthode utilisée : spectrométrie α

- *Dépôt mince : résolution optimale*
- *Géométrie définie : détecteur PIPS*
- *Dépôt d'oxyde : conséquence de l'électrodéposition utilisée pour obtenir des couches minces*
- *Substrat conducteur : électrodéposition*
- *Dépôt amorphe : conséquence de la méthode d'électrodéposition*
- *Forte adhésion au substrat : chambre de détection sous vide léger*

La spectrométrie alpha | PAGE 3

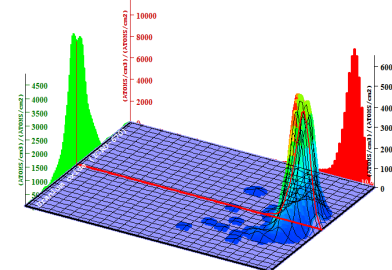
$$\frac{dE}{dx} = -N_V Z \frac{Z_1^2 e^4}{8 \pi \epsilon_0^2 m_0 V_1^2} \text{Log} \frac{2 m_0 V_1^2}{I}$$



$$\rho = 10,97 \text{ g/cm}^3 \rightarrow e = 9 \mu\text{m}$$

Ion Distribution

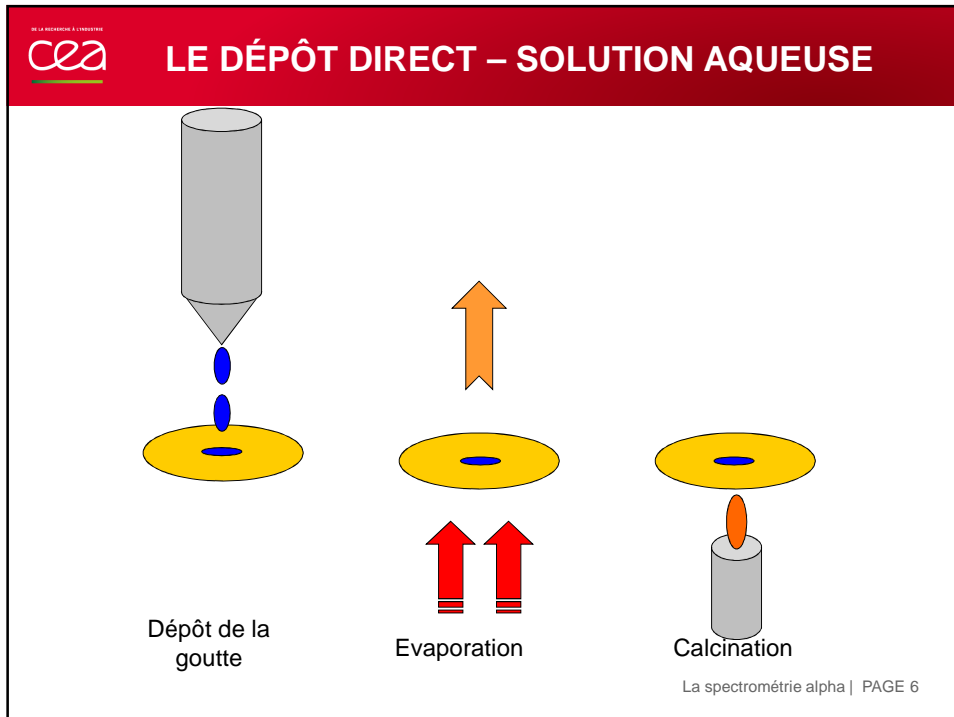
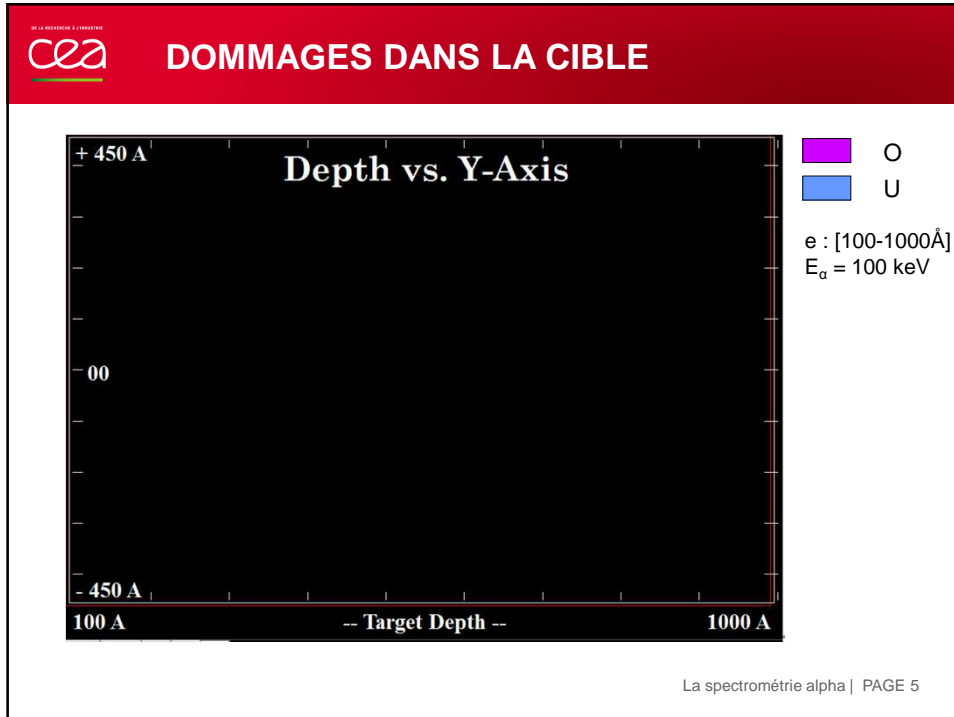
Ion Range = 9.02 um Skewness = -3.377
Straggle = 4685 A Kurtosis = 20.546



Plot Window: plot from 1300 A to 10.0 um; cell width = 80 A
Press PAUSE/RESET to speed plot. Rotate plot with Mouse.

Ion = He (4.2 MeV)

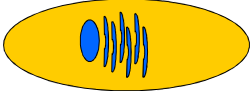
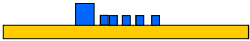
La spectrométrie alpha | PAGE 4




cea DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

LE DÉPÔT DIRECT : PRÉCAUTIONS

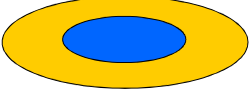

Sans mouillant

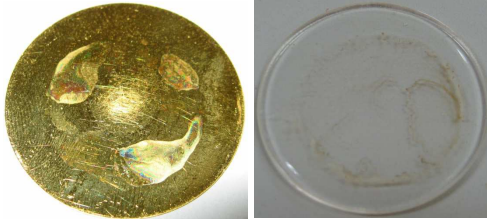
non centré
dépôt épais
non homogène



Avec mouillant

centré
peu épais
homogène



La spectrométrie alpha | PAGE 7

cea DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

LE DÉPÔT DIRECT : CARACTÉRISTIQUES

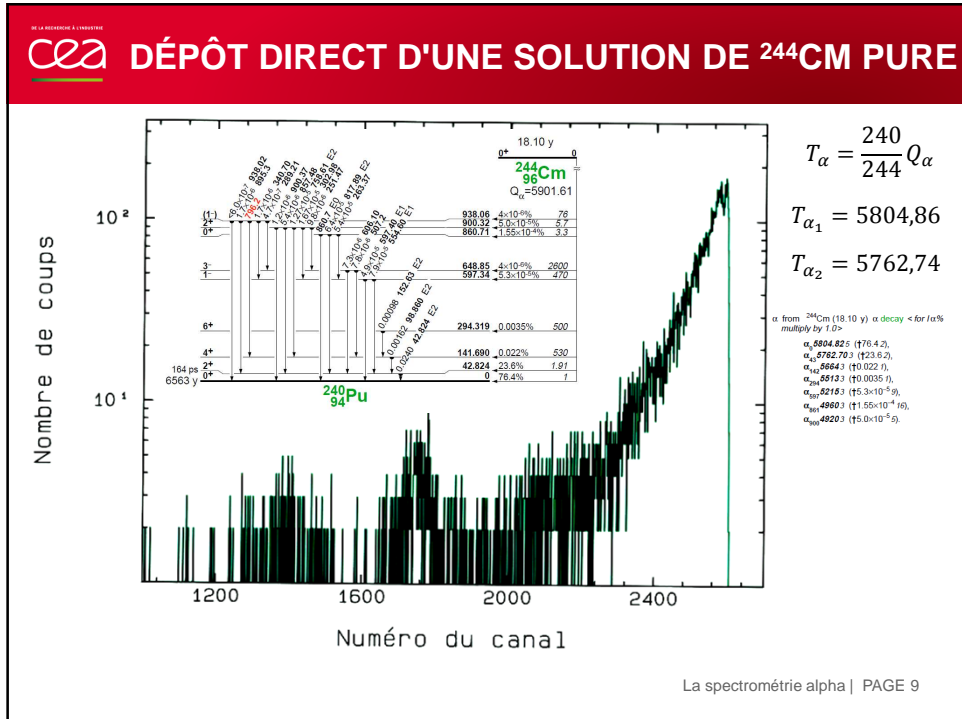
Avantages

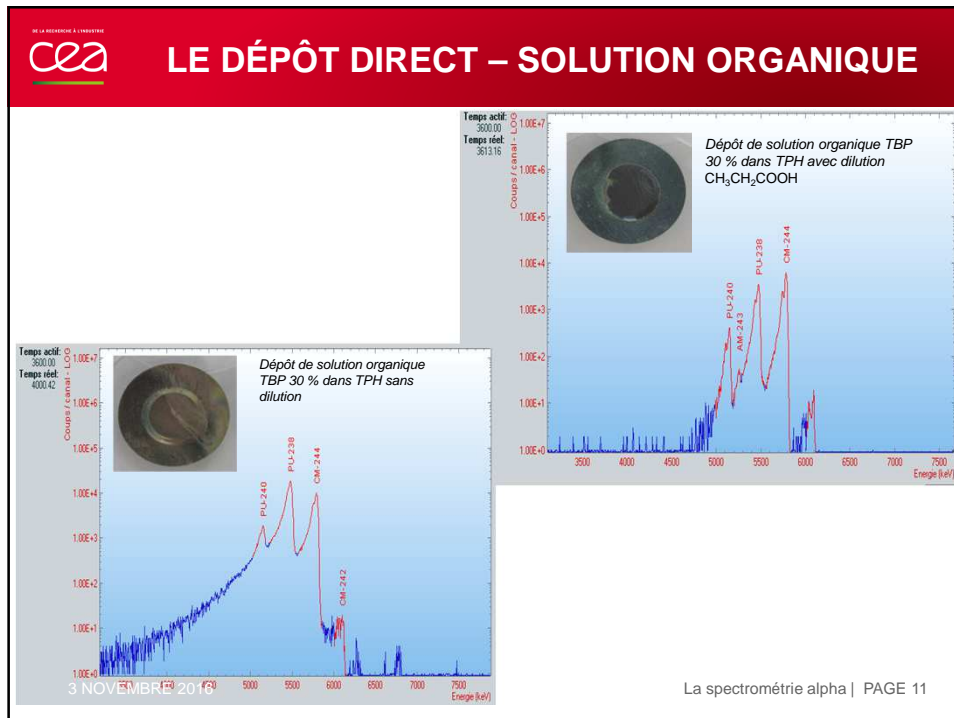
- rapide*
- aisé*
- rendement 100 % donc quantitatif*
- substrat quelconque (résistant à la chaleur)*

Inconvénients

- non sélectif*
- sur solutions peu chargées en sels non volatils*
- centrage et surface aléatoires (sans mouillant)*

La spectrométrie alpha | PAGE 8





DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE
cea

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION -DÉFINITION

Phénomènes liés à l'ajout d'un entraîneur (macrocomposant) à une solution d'un élément en traces (microcomposant).

- Types d'entraînement (coprécipitation)
 - Syncristallisation
 - Adsorption

La spectrométrie alpha | PAGE 12

C'est une des techniques les plus anciennes de la radiochimie.

- *Concentrer les radionuclides en traces (ex : Ra dans pechblende par $BaSO_4$, Pu par $BiPO_4$)*
- *Détermination de d.o. quand il n'est pas possible d'avoir l'élément en quantité pondérable (ex : ^{256}Md précipite avec LaF_3 \Rightarrow Md (III), ^{256}Md + réducteur précipite avec $BaSO_4/EuSO_4 \Rightarrow$ Md (II))*

Entraîneurs	M ²⁺	M ³⁺	M ⁴⁺	MO ₂ ⁺	MO ₂ ²⁺
Fluorure de La	-	+	+	+	-
Phosphate de Zr		-	+	-	-
Phosphate de Bi		+	+	-	-
Oxalate de La		+	+		-
Oxalate de U(IV)		+	+		-
Oxalate de Th		+	+		-
Oxalate de Bi		+	+		-
Iodate de Zr		-	+		-
Iodate de Th		-	+		-
Iodate de Ce(IV)		-	+		-
Uranyl acétate de Na			-	+/-	+
Peroxyde de Th		-	+	-	-
Sulfate de Ba	+	-	+		-
Sulfate double de La & K		+	+	-	-
Hydroxydes insolubles	+/-	+	+	+	+

Syncrystallisation : équilibre thermodynamique établi entre les 2 phases

$$\text{cristaux} \quad \frac{x}{y} = D \frac{a-x}{b-y} \quad \text{solution}$$

Loi de BERTHELOT-NERNST

D : coefficient de recristallisation ou de fractionnement

– $D > 1$: enrichissement du cristal

– $D < 1$: enrichissement de la solution

La spectrométrie alpha | PAGE 15

Adsorption: équilibre thermodynamique établi entre la surface des cristaux et la solution (effets de diffusion et recristallisation négligeables)

$$\log\left(\frac{a}{a-x}\right) = \lambda \log\left(\frac{b}{b-y}\right)$$

Loi de DOERNER-HOSKINS

– λ : constante cinétique dépend de T , nature du système, ...

– $\lambda > 1$: enrichissement du cristal

– $\lambda < 1$: enrichissement de la solution

La spectrométrie alpha | PAGE 16

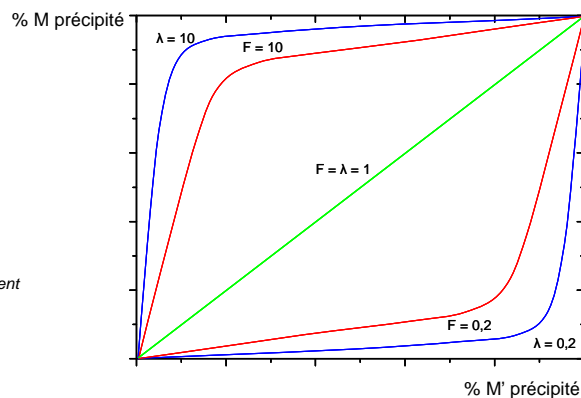
- Précipité de AgI avec excès de I⁻
 - ⇒ surface chargée négativement
 - ⇒ Pb²⁺ précipite sous forme PbI₂
- Précipité de AgI avec excès de Ag⁺
 - ⇒ surface chargée positivement
 - ⇒ Pb²⁺ ne précipite pas

La signification pratique de λ est identique à F . Lorsqu'on veut coprécipiter un radionucléide, on a intérêt à choisir le système qui a le F ou le λ le plus élevé. C'est la distribution logarithmique qui conduit au meilleur résultat.

Il vaut théoriquement mieux utiliser l'adsorption que la syncristallisation.

SrSO ₄	340
PbSO ₄	11
Ba(CH ₃ CO ₂) ₂	0,25
BaCrO ₄	15
BaCl ₂	5
BaBr ₂	10
BaNO ₃	1,6

Exemples de constantes F de fractionnement pour le radium et divers sels

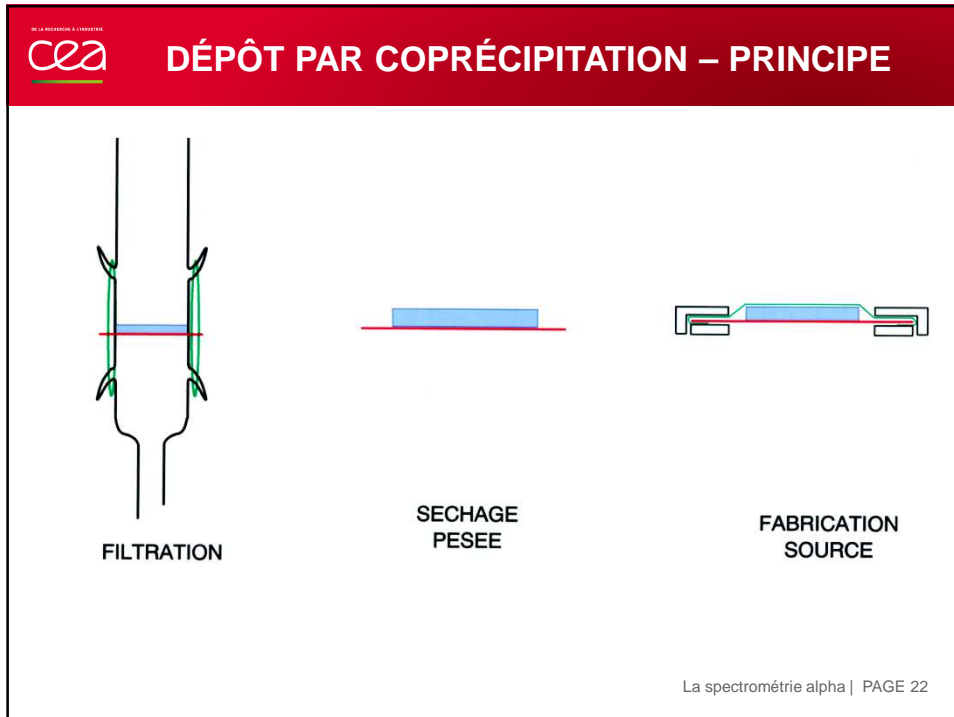
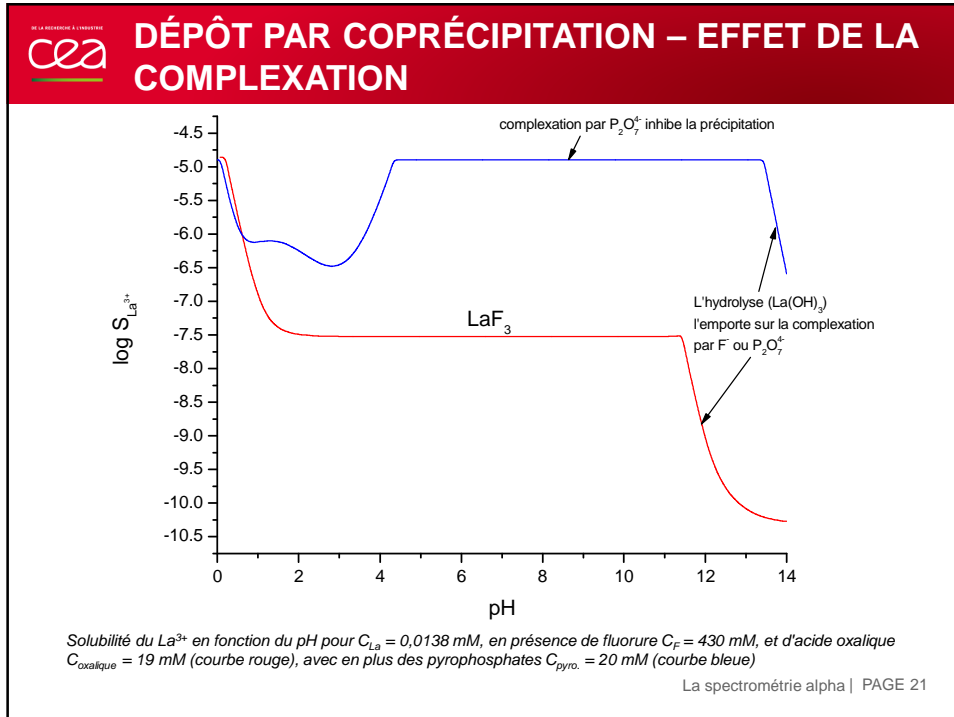


	Cristaux mixtes	Adsorption
Forte sursaturation	0	+
Précipitation rapide	+	+
Agitation	-	-
Chauffage	0	-
Attente prolongée	-	-
Lavage	0	-

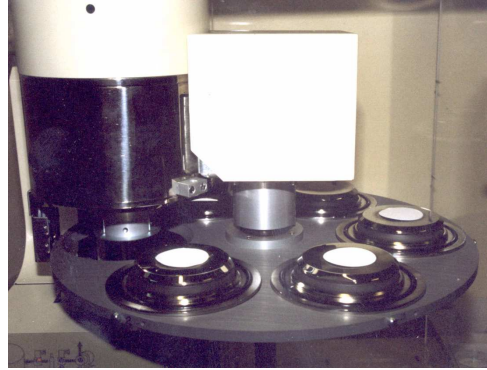
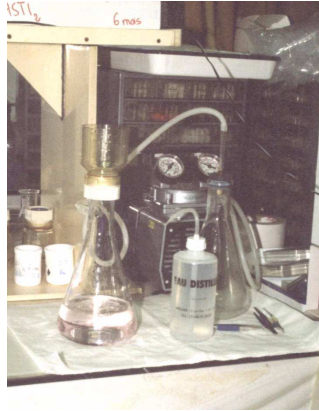
+ : favorise la coprécipitation ; - : défavorise la coprécipitation ; 0 : sans influence

Objectif : $La^{3+} + 3F^- \rightarrow LaF_3 \downarrow$ Réaction parasites : $La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightarrow La(C_2O_4)_3^{3-}$
 Quels sont les équilibres chimiques ? $La^{3+} + 2P_2O_7^{4-} \rightarrow La(P_2O_7)_2^{5-}$

Complexation	Constante	Acidité	Constante
$La^{3+} + F^- \rightleftharpoons LaF^{2+}$	$\log K_1 = 2,68$	$La^{3+} + H_2O \rightleftharpoons LaOH^{2+} + H^+$	$\log K_1^* = -8,81$
$La^{3+} + 2F^- \rightleftharpoons LaF_2^+$	$\log \beta_2 = 5,17$	$La^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons La(OH)_2^+ + 2H^+$	$\log \beta_2^* = -17,5$
$La^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons LaF_3$	$\log \beta_3 = 7,85$ $\log K_s = -15,38$	$La^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons La(OH)_3 + 3H^+$	$\log \beta_3^* = -30,3$ $\log K_s = -22$
		$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$\log K_a = -3,178$
$La^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons LaC_2O_4^+$	$\log K_1 = 3,91$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+$	$\log K_{a1} = -3,55$
$La^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_2^-$	$\log \beta_2 = 7,39$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + 2H^+$	$\log \beta_{a2} = -4,57$
$La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_3^{3-}$	$\log \beta_3 = 9,91$		
$La^{3+} + P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons LaP_2O_7^-$	$\log K_1 = 16,72$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_3P_2O_7^- + H^+$	$\log K_{a1} = -8,37$
$La^{3+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons La(P_2O_7)_2^{5-}$	$\log \beta_2 = 18,57$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_2P_2O_7^{2-} + 2H^+$	$\log \beta_{a2} = -14,41$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons HP_2O_7^{3-} + 3H^+$	$\log \beta_{a3} = -16,21$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons P_2O_7^{4-} + 4H^+$	$\log \beta_{a4} = -17,01$

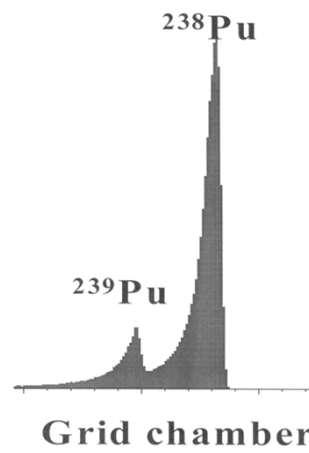
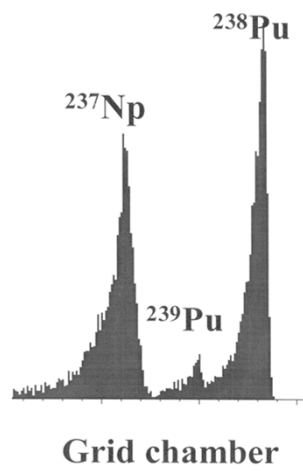


DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – MATÉRIEL



La spectrométrie alpha | PAGE 23

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – SPECTRES



La spectrométrie alpha | PAGE 24

L'ÉLECTRODÉPOSITION (DES ACTINIDES)

Cations difficiles à réduire (potentiel < -1,8 V)

Exemples (V/ENH) :

U(III)/U	-1,798±0,020
Np(III)/Np	-1,772±0,020
Pu(III)/Pu	-2,000±0,009
Am(III)/Am	-2,068±0,016
Cm(III)/Cm	-2,06±0,03

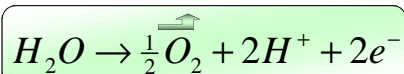
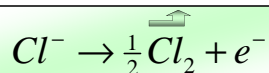
Masse électrodéposée n'est pas déterminable par le courant

Variation de pH

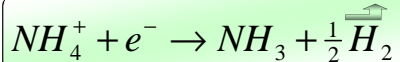
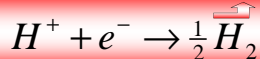
La spectrométrie alpha | PAGE 25

L'ÉLECTRODÉPOSITION - EXEMPLE

Anode



Cathode



La spectrométrie alpha | PAGE 26

Dépôt soluble dans l'électrolyte : ajout de soude ou d'ammoniaque avant de couper le courant

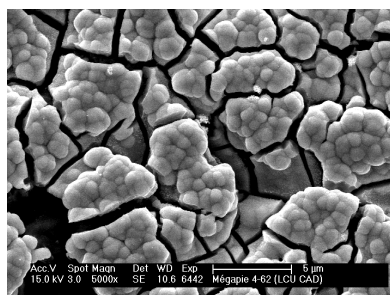
Production importante de gaz : remplissage à mi-hauteur, protections contre les projections

Dépôt d'hydroxyde : lavage à l'alcool car certains hydroxydes sont légèrement soluble dans l'eau à $\text{pH} = 5$ (équilibre avec le CO_2 atmosphérique)

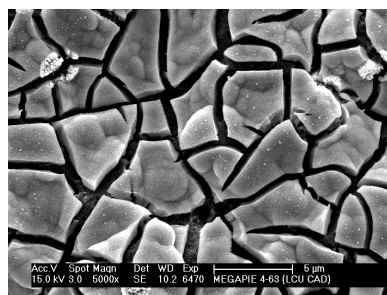
Dépôt peu adhérent : calcination au rouge sombre

La spectrométrie alpha | PAGE 27

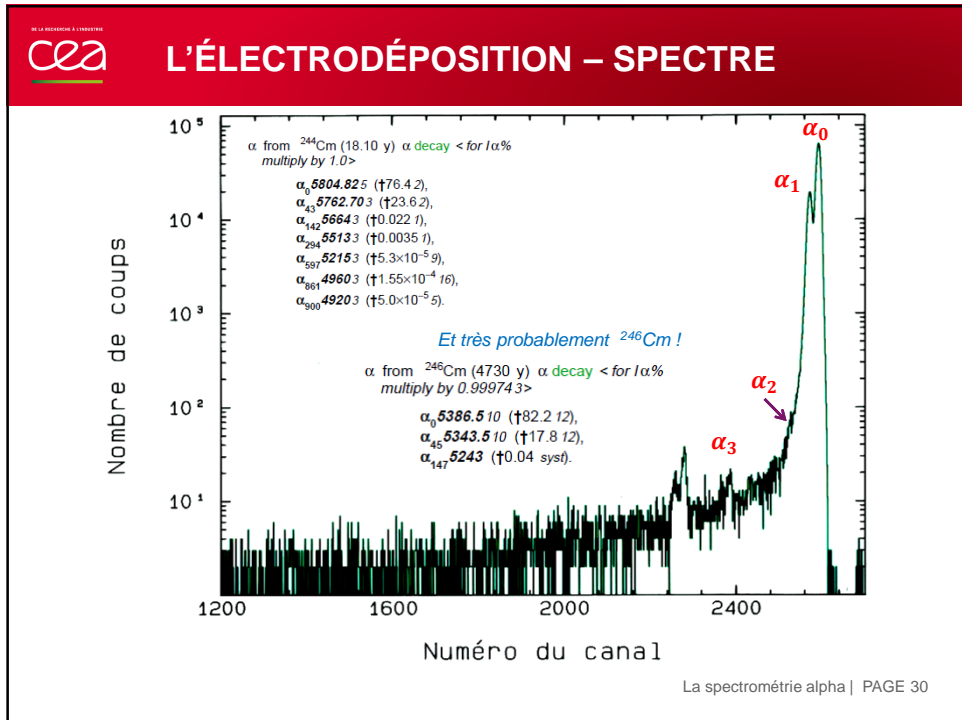
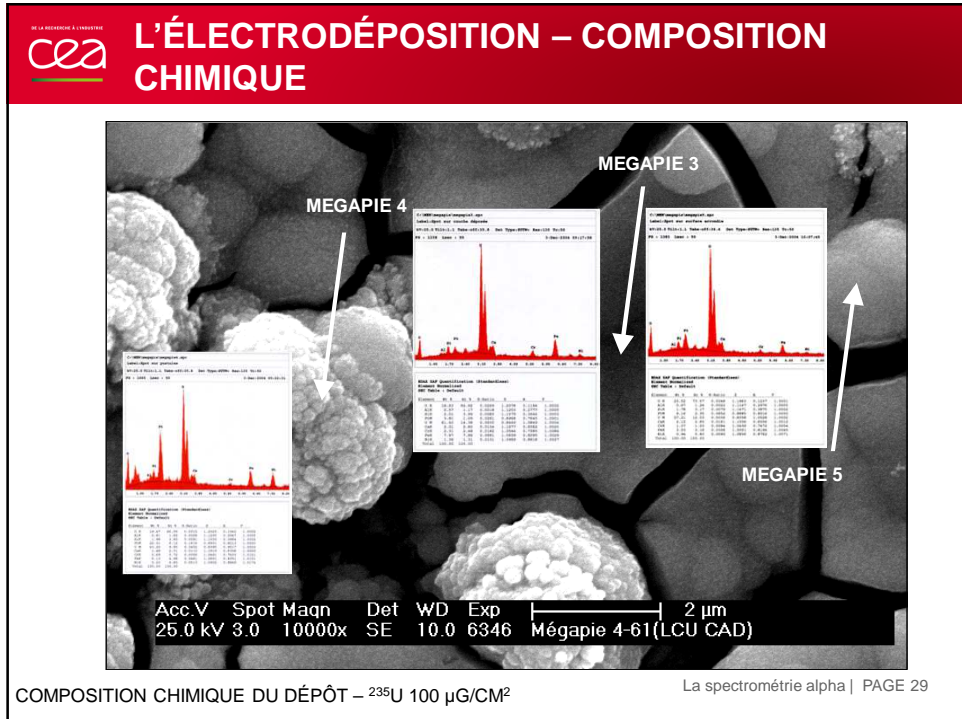
T = 400 °C



T = 600 °C



La spectrométrie alpha | PAGE 28



- Densité de courant **constante**
- Surface cathode et anode **identiques**
- Distance inter-électrode faible (\approx **cm**)
- Electrodes **parallèles**
- **Dessin** de l'anode permettant l'agitation & l'élimination des gaz
- Temps d'électrolyse :
 - **5 à 10 minutes milieu organique**
 - **15 à 180 minutes milieu aqueux**
- Température **50 à 80 °C**

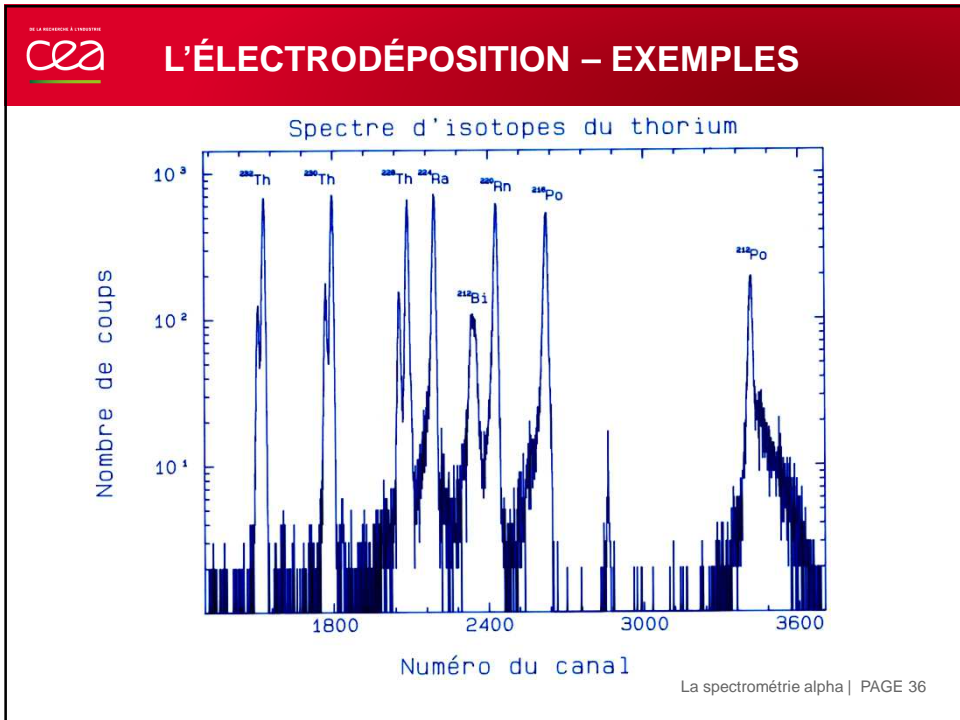
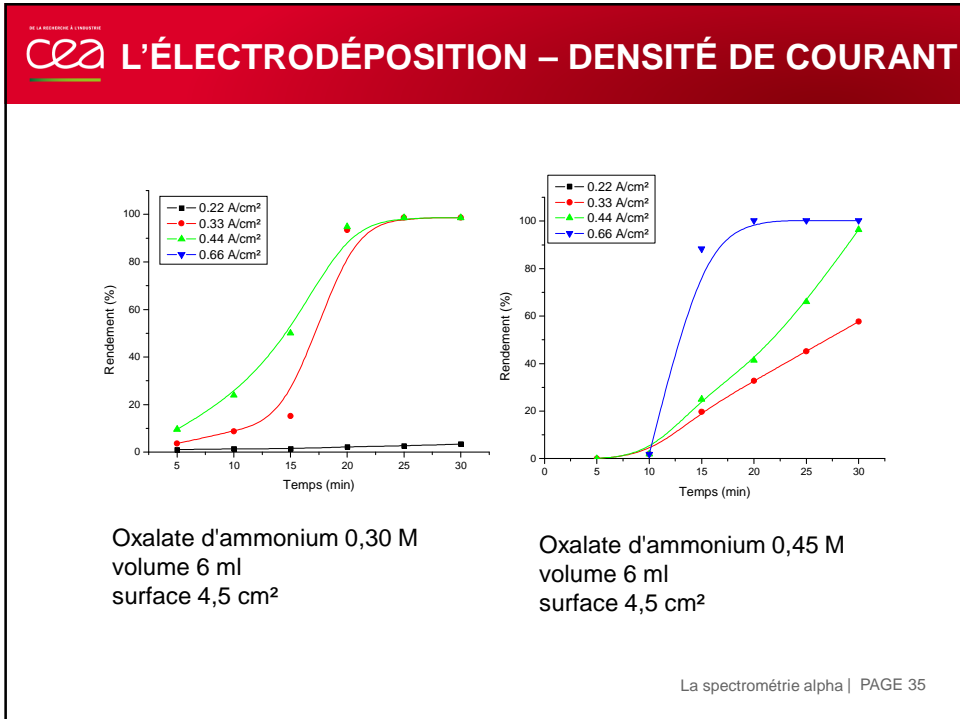
- *Solutions tampons peu complexantes*
 - NH_4Cl 5,5 M pH = 1-2 (tous les actinides)
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0,25 M / $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ 0,25 M pH = 4,5 (U, Th)
 - NaHSO_4 / Na_2SO_4 pH = 2 (Pu)
- *Solutions complexantes*
 - $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,15 M pH = 8 (U)
- *Solutions diluées d'acides forts*
 - HNO_3 10^{-3} M (Pu, Am, Cm, etc.)
- *Solvants organiques*
 - Isopropanol ou acétone 99 % / HNO_3 0,1 M 1 %
 - Diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide 95 - 99 % / HNO_3 0,1 M 1 - 5 %

Élément à déposer	Electrolyte	pH	Cathode	Durée (min)	Rendement (%)
Ac(III)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	35	95
Pa(V)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	70-80
Th(IV)	CH ₃ CO ₂ H 0,25M + NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	20	90
U(VI)	NH ₄ Cl 1 M	5	Au, Pt	30	90
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	98-100
	CH ₃ CO ₂ H 0,25M+ NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	30	100
	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,15 M	8	inox	15	100
Np(V)	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	90
	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	100
	NH ₄ Cl 0,9 M + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,4 M	4	inox	40	90
Pu(IV)	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	15	100
Pu(III, IV)	CH ₃ CO ₂ H 0,25M+ NH ₄ CH ₃ CO ₂ 0,25 M	4,5	inox	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	20	98-100
Am, Cm (III)	NH ₄ Cl 5,5 M	2	Au, Pt	30	100
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	100

La spectrométrie alpha | PAGE 33

- Nitrates (inhibiteur)
- Fluorures de terres rares (inhibiteur)
- Al, Fe, Ca, Ba, Ti, Zr, T.R. : **< 0,01 mg**

La spectrométrie alpha | PAGE 34



EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA SOURCE

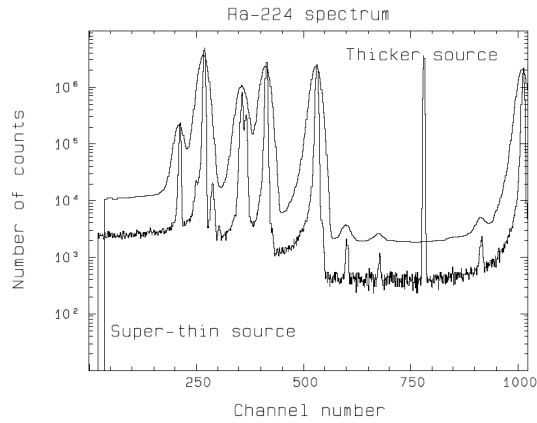
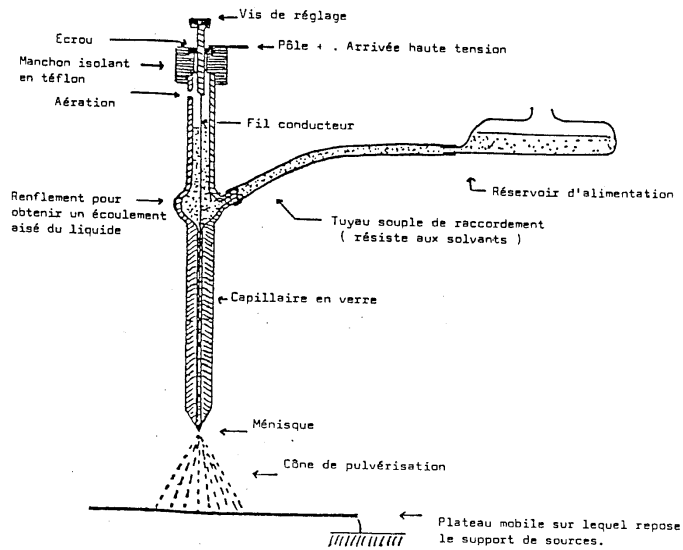


Figure 1: Alpha spectra measured from an extremely thin recoil implanted source of ^{224}Ra and from a somewhat thicker source. The small peak around channel 782 is from a pulser.

La spectrométrie alpha | PAGE 37

AUTRES METHODES - ÉLECTROPULVERISATION



La spectrométrie alpha | PAGE 38

ÉLECTROPULVÉRISATION - THÉORIE

- Rayon d'une gouttelette

$$r = \left(\frac{9V^2 \gamma \epsilon_0}{Q^2} \right)^{1/3}$$

- Exemple : pulvérisation d'une solution à 1cm³/heure sous une tension de plusieurs milliers de volts délivrant une intensité de 0,5 μA donne :

$$\bullet R = 8,26 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,826 \text{ } \mu\text{m}$$

- Soit:

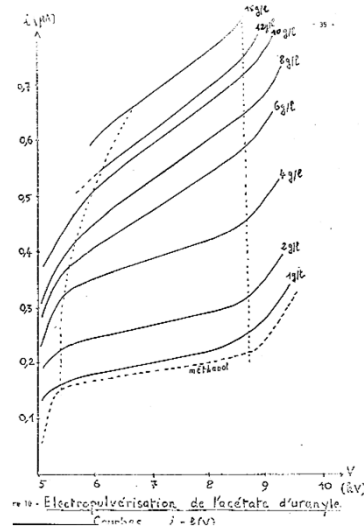
$$\mathbf{N = 4,25 \cdot 10^{11} \text{ gouttelettes/cm}^3}$$

La spectrométrie alpha | PAGE 39

ÉLECTROPULVÉRISATION – SOLVANTS

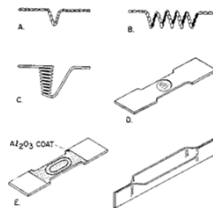
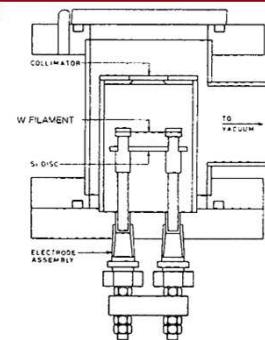
	Conductibilité (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Tension superficielle γ (dyne/cm)	Cste diélect. Relative	Zone de stabilité (Volts)
	10 ⁻³ < x < 10 ⁻⁵	γ < 50	2 < ε < 35	
Méthanol	8 · 10 ⁻⁷	22,61	33	5400 – 8400
Ethanol	10 ⁻⁹	22,75	25,7	4500 – 5500
Acétone	6 · 10 ⁻⁸	23,7	21,4	5000 – 7500
Ac. acétique	10 ⁻⁷	24	6,3	5800 – 6000
Acét. d'éthyle	3 · 10 ⁻⁹	23,90	6,4	5300 – 5700
Ether éthylique	10 ⁻¹²	17	4,33	5400 – 5450

La spectrométrie alpha | PAGE 40



La spectrométrie alpha | PAGE 41

- **Processus**
 - Phase condensée → phase vapeur
 - Déplacement molécule → substrat
 - Condensation vapeur sur substrat
- **Paramètres**
 - pression de vapeur du matériau
 - vitesse d'évaporation
 - Répartition spatiale des molécules vaporisées



La spectrométrie alpha | PAGE 42

DÉPOSITION SOUS VIDE - THÉORIE

- Pression de vapeur p^*

$$\log p_{atm}^* = -\frac{\Delta G^0(T)}{4,575 \cdot T}$$

- Vitesse d'évaporation : loi de Hertz-Knudsen

$$dN_e = (2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{-1/2} (p^* - p)$$

Vitesse d'évaporation :

$$\Gamma = 5,834 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} p^*$$

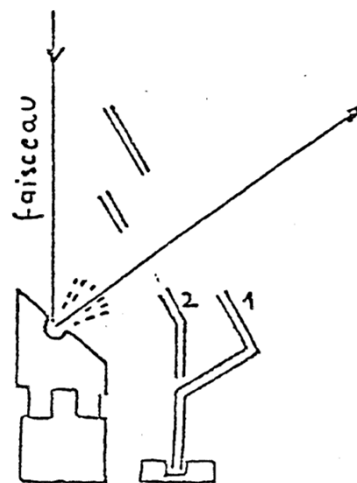
Pour $p^* = 10^{-2}$ torr, Γ est de l'ordre de 10^{-4} g.cm⁻².s⁻¹ pour la plupart des éléments.

M = masse moléculaire du constituant

La spectrométrie alpha | PAGE 43

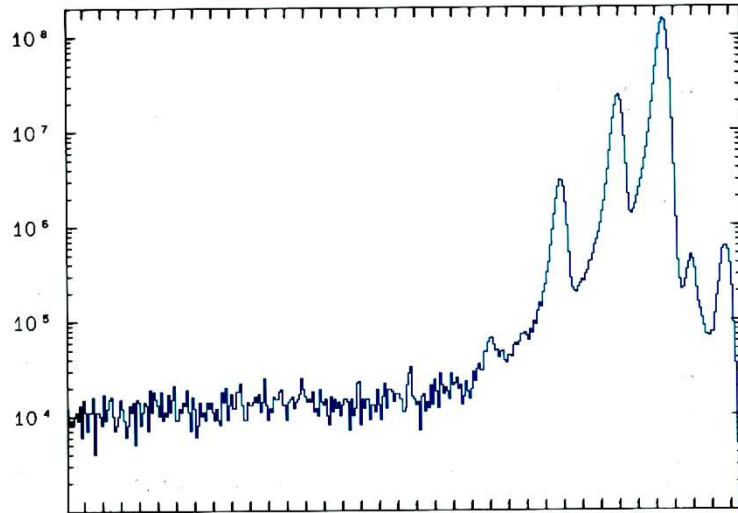
PULVÉRISATION IONIQUE - PRINCIPE

- Dans certains cas, l'évaporation classique ne permet pas de réaliser des dépôts de matière radioactives:
 - peu de matière
 - matériau très réfractaire (oxyde)
- Sputtering : faisceau d'ions (Ar^+) focalisé sous un potentiel de 10 kV.



La spectrométrie alpha | PAGE 44

Dépôt par sputtering Am-243 (résol. 8,2 KeV)



La spectrométrie alpha | PAGE 45