

La qualité des dépôts réalisés pour la spectrométrie α dépend énormément de la pureté de la solution contenant l'émetteur α .

Le transfert d'énergie linéique (T.E.L.) des particules α est très élevé et conduit à des parcours dans la matière extrêmement réduits.

Parcours, dissipation d'énergie et distance entre ionisations primaires dans un tissu de masse volumique 1 g/cm³

Particule	Energie (keV)	Parcours (μm)	dE/dx (keV/ μm)	Distance entre ionisations primaires (\AA)
Electron	1	0,053		42,8
	100	141	0,417	2150
	450	1500	0,21	4600
α	1000	5,3	264	1,9
	10000	108	56	14

CARACTÉRISTIQUES

Domaine d'application

Comptage de particules α

Spectrométrie α

Physique nucléaire

Physique du solide

Ionisation

Objectif

Analyses, bilans matière

Analyses isotopiques

Réactions nucléaires

Structures électroniques des
transU

Élimination de l'électricité
statique

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

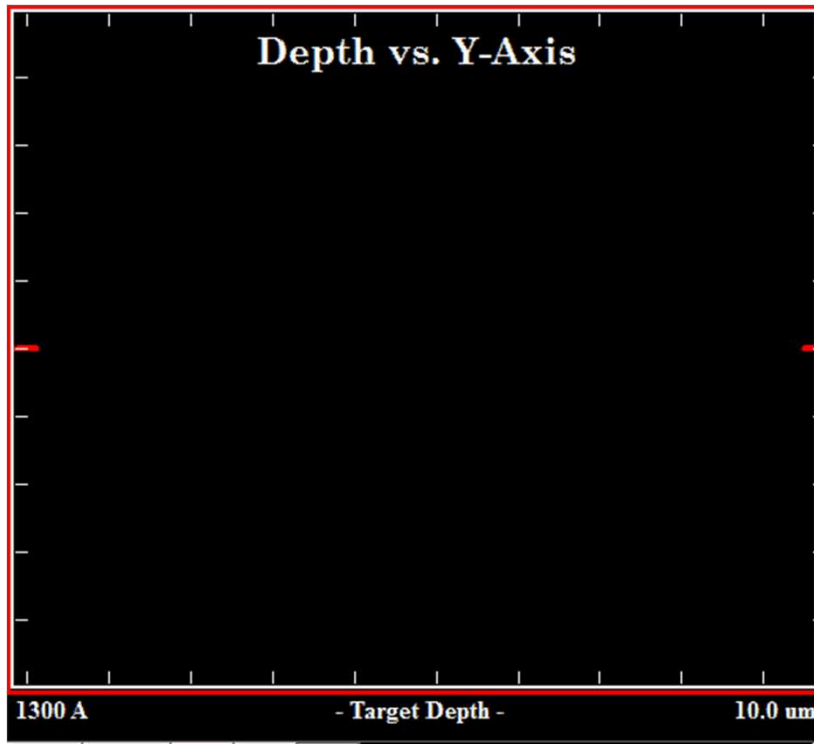
EXEMPLE : *DOSAGE QUANTITATIF*

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*

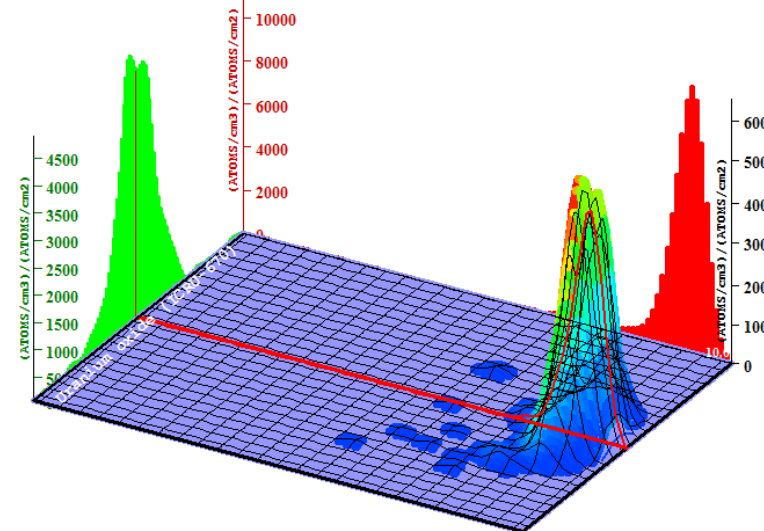
FORMULE DE BETHE (AUTRE FORME)

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



Ion Distribution

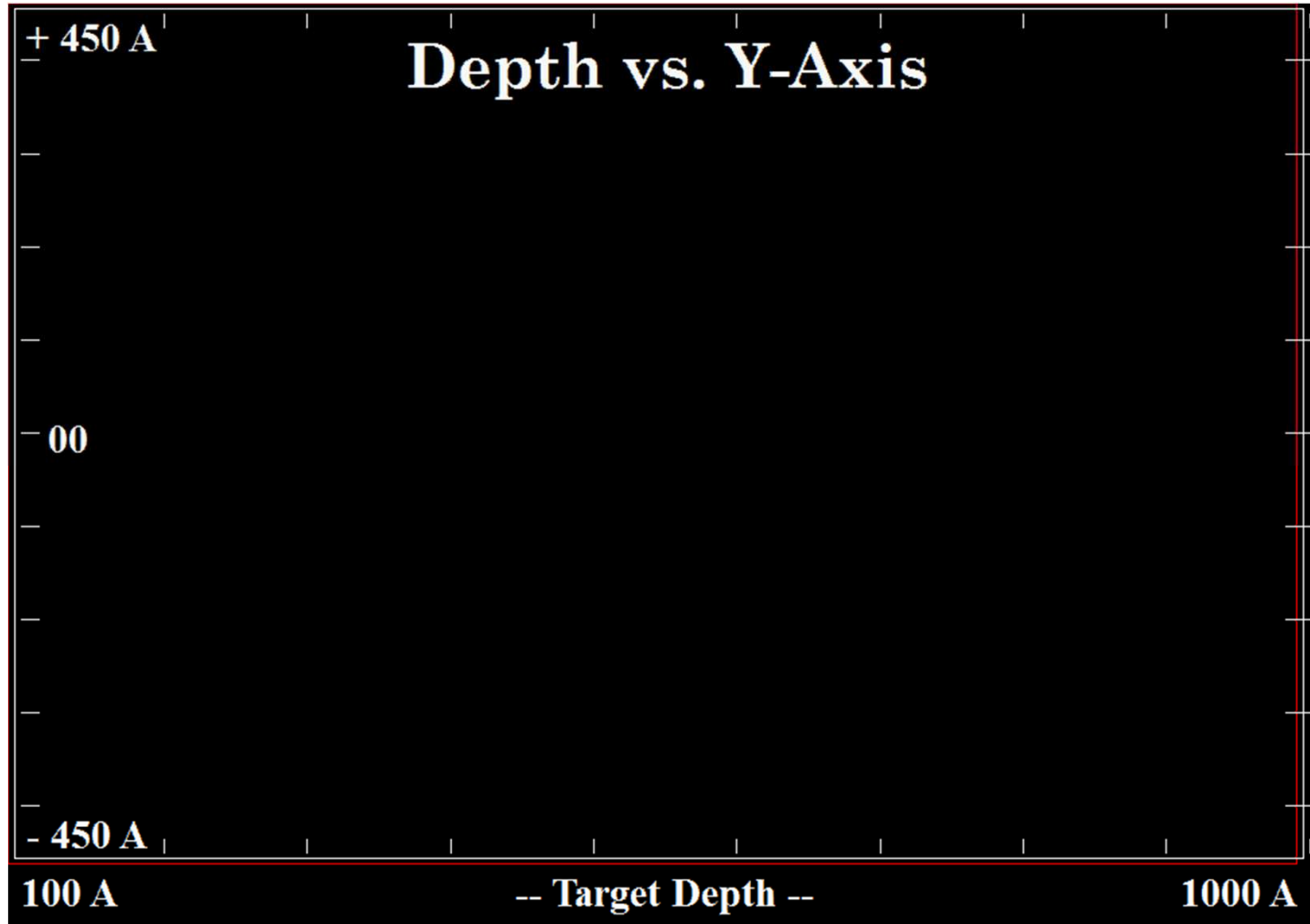
Ion Range = 9.02 um Skewness = -3.377
 Straggle = 4685 A Kurtosis = 20.546



Plot Window goes from 1300 A to 10.0 um; cell width = 987 A
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = He (4.2 MeV)

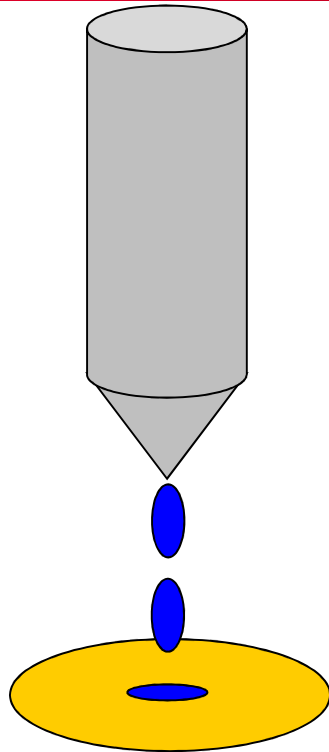
$$\rho = 10,97 \text{ g/cm}^3 \rightarrow e = 9 \text{ } \mu\text{m}$$



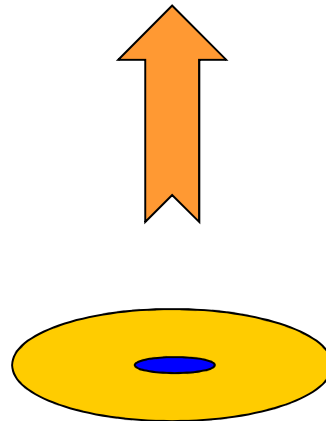
 O
 U

e : [100-1000Å]
E_α = 100 keV

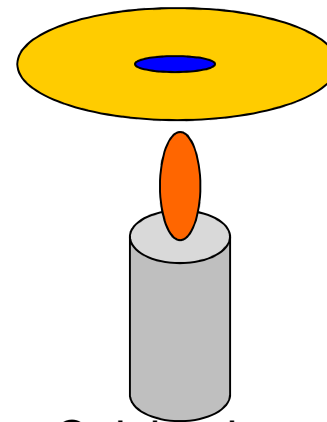
LE DÉPÔT DIRECT – SOLUTION AQUEUSE



Dépôt de la goutte



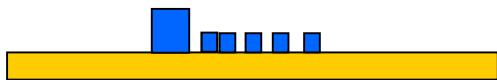
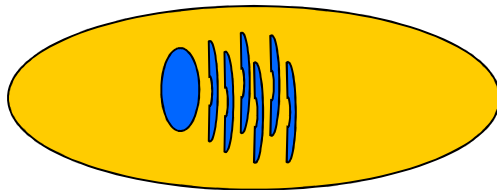
Evaporation



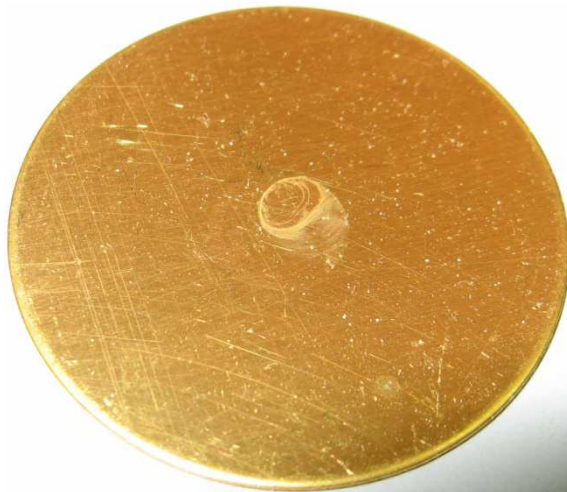
Calcination

LE DÉPÔT DIRECT : *PRÉCAUTIONS*

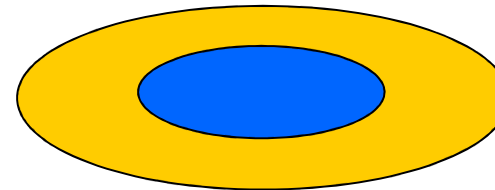
Sans mouillant



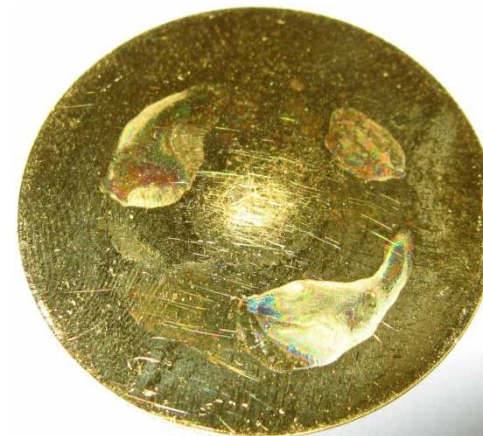
non centré
dépôt épais
non homogène



Avec mouillant



centré
peu épais
homogène



Avantages

rapide

aisé

rendement 100 % donc quantitatif

substrat quelconque (résistant à la chaleur)

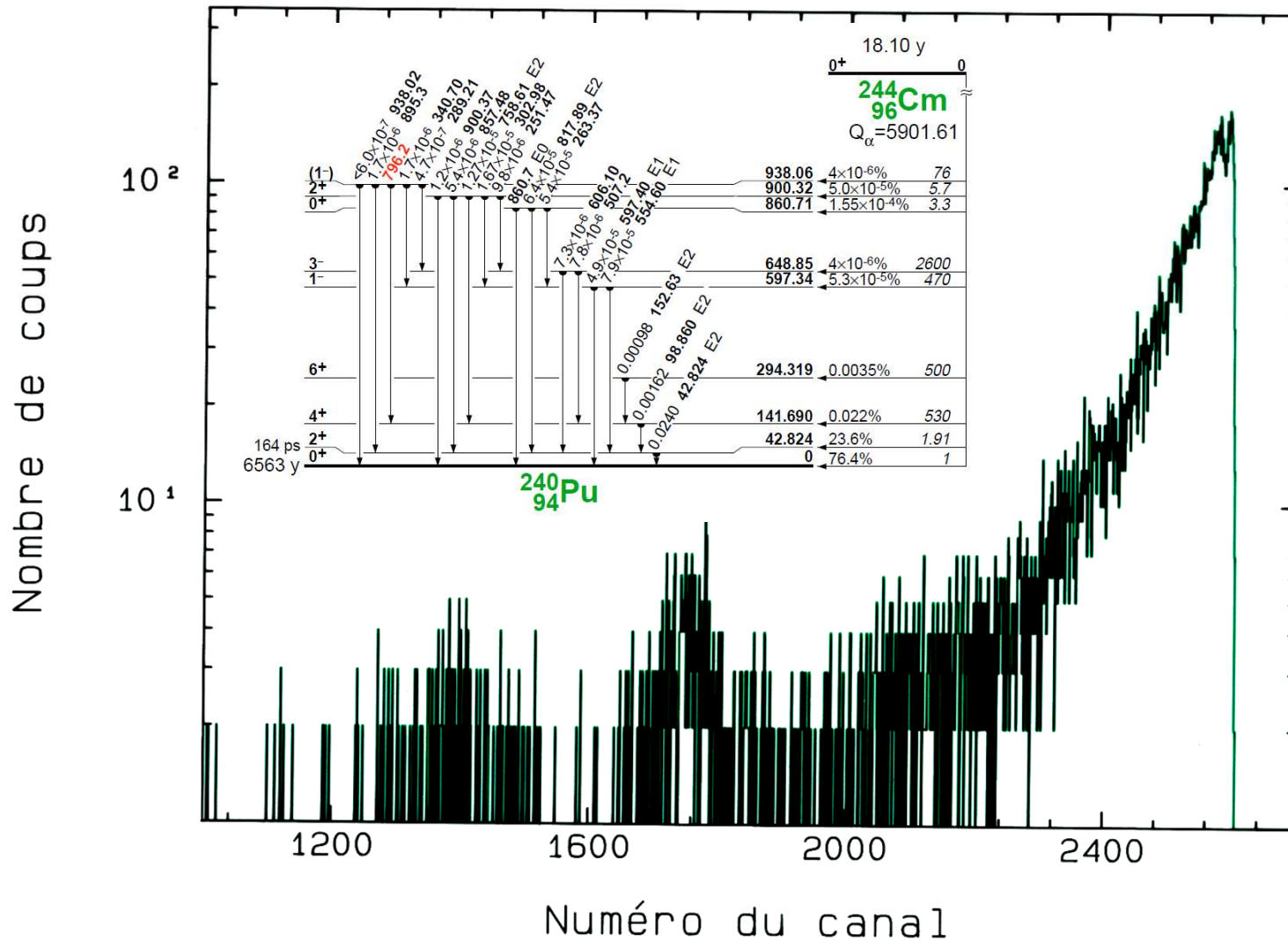
Inconvénients

non sélectif

sur solutions peu chargées en sels non volatils

centrage et surface aléatoires (sans mouillant)

DÉPÔT DIRECT D'UNE SOLUTION DE ²⁴⁴Cm PURE



$$T_{\alpha} = \frac{240}{244} Q_{\alpha}$$

$$T_{\alpha_1} = 5804,86$$

$$T_{\alpha_2} = 5762,74$$

α from ²⁴⁴Cm (18.10 y) α decay < for I_{α} % multiply by 1.0 >

- α_0 5804.825 (†76.4.2),
- α_{43} 5762.703 (†23.6.2),
- α_{142} 5664.3 (†0.022 t),
- α_{294} 5513.3 (†0.0035 t),
- α_{597} 5215.3 (†5.3 × 10⁻⁵ g),
- α_{861} 4960.3 (†1.55 × 10⁻⁴ t6),
- α_{900} 4920.3 (†5.0 × 10⁻⁵ g).

LE DÉPÔT DIRECT – SOLUTION ORGANIQUE

Les deux principaux diluants utilisés sont **l'acide propanoïque** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) pour les solutions organiques comme par exemple le mélange (tributylphosphate / tetrapropylène hydrogéné TBP/TPH) ou **l'éthanol** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) pour des solvants plus complexes comme le tétraoctyldiglycolamide (TODGA)

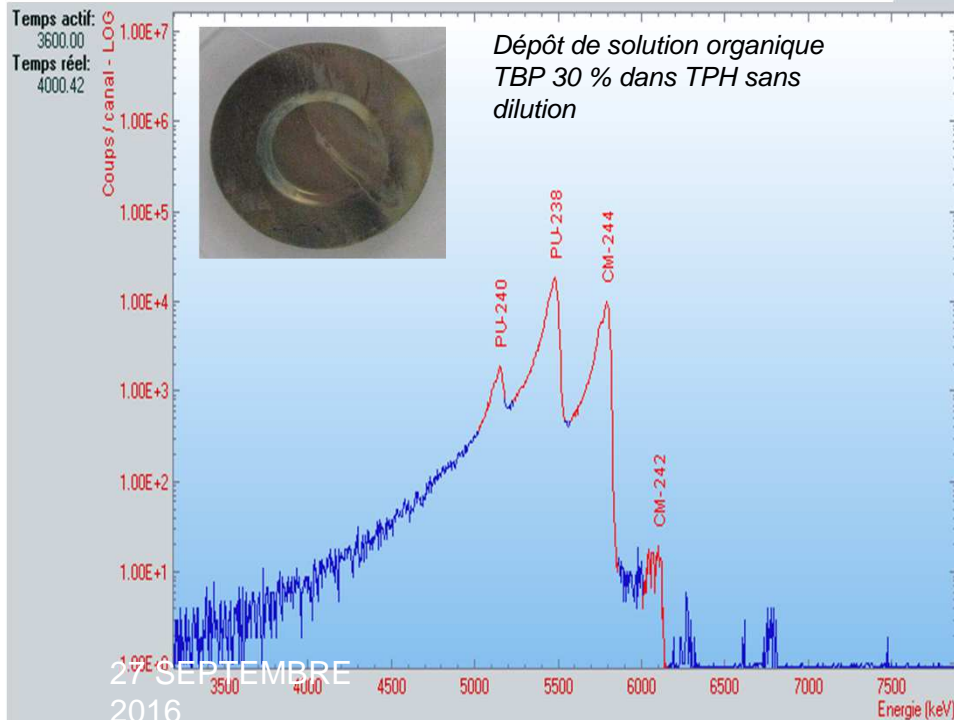
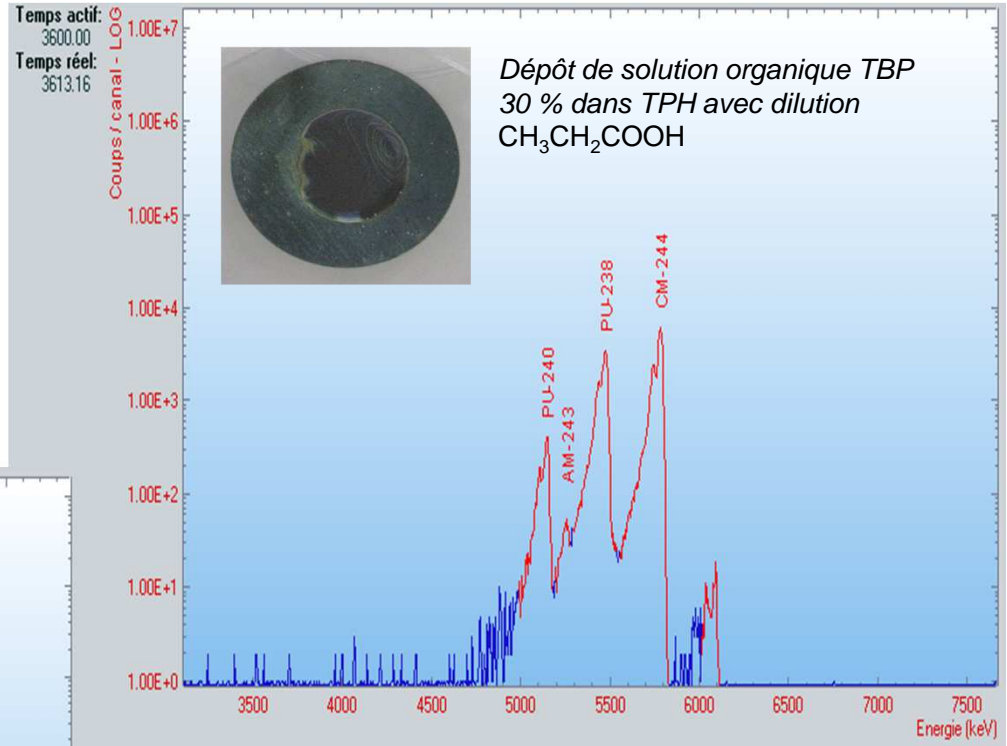


Dépôt de solution organique TBP 30 % dans TPH sans dilution



Dépôt de solution organique TBP 30 % dans TPH avec dilution $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

LE DÉPÔT DIRECT – SOLUTION ORGANIQUE



27 SEPTEMBRE
2016

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

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

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 $BaSO_4/EuSO_4 \Rightarrow Md(II)$)*

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION - EXEMPLES

<i>Entraîneurs</i>	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	MO_2^+	MO_2^{2+}
<i>Fluorure de La</i>	–	+	+	+	–
<i>Phosphate de Zr</i>		–	+	–	–
<i>Phosphate de Bi</i>		+	+	–	–
<i>Oxalate de La</i>		+	+		–
<i>Oxalate de U(IV)</i>		+	+		–
<i>Oxalate de Th</i>		+	+		–
<i>Oxalate de Bi</i>		+	+		–
<i>Iodate de Zr</i>		–	+		–
<i>Iodate de Th</i>		–	+		–
<i>Iodate de Ce(IV)</i>		–	+		–
<i>Uranyl acétate de Na</i>			–	+/-	+
<i>Peroxyde de Th</i>		–	+	–	–
<i>Sulfate de Ba</i>	+	–	+		–
<i>Sulfate double de La & K</i>		+	+	–	–
<i>Hydroxydes insolubles</i>	+/-	+	+	+	+

Syncristallisation : 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

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

- Précipité de AgI avec excès de I^-
 - ⇒ surface chargée négativement
 - ⇒ Pb^{2+} précipite sous forme PbI_2
- Précipité de AgI avec excès de Ag^+
 - ⇒ surface chargée positivement
 - ⇒ Pb^{2+} ne précipite pas

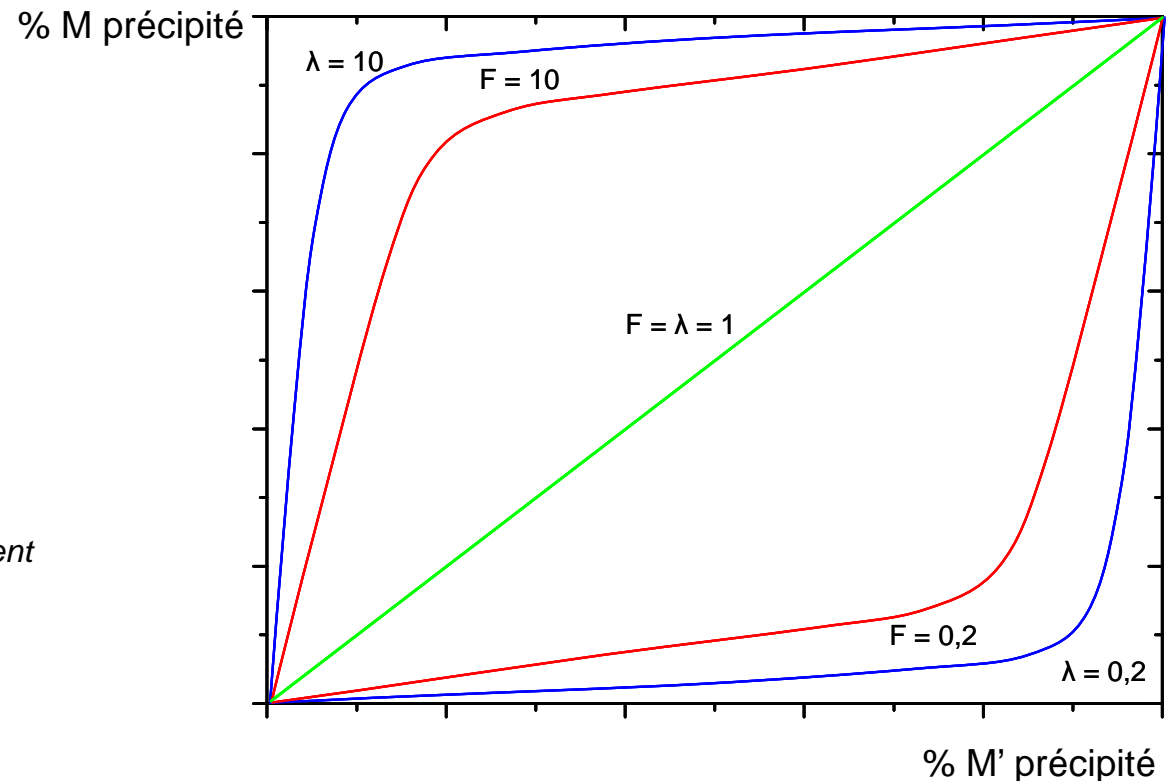
cea DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – COMPARAISON

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
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	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	–

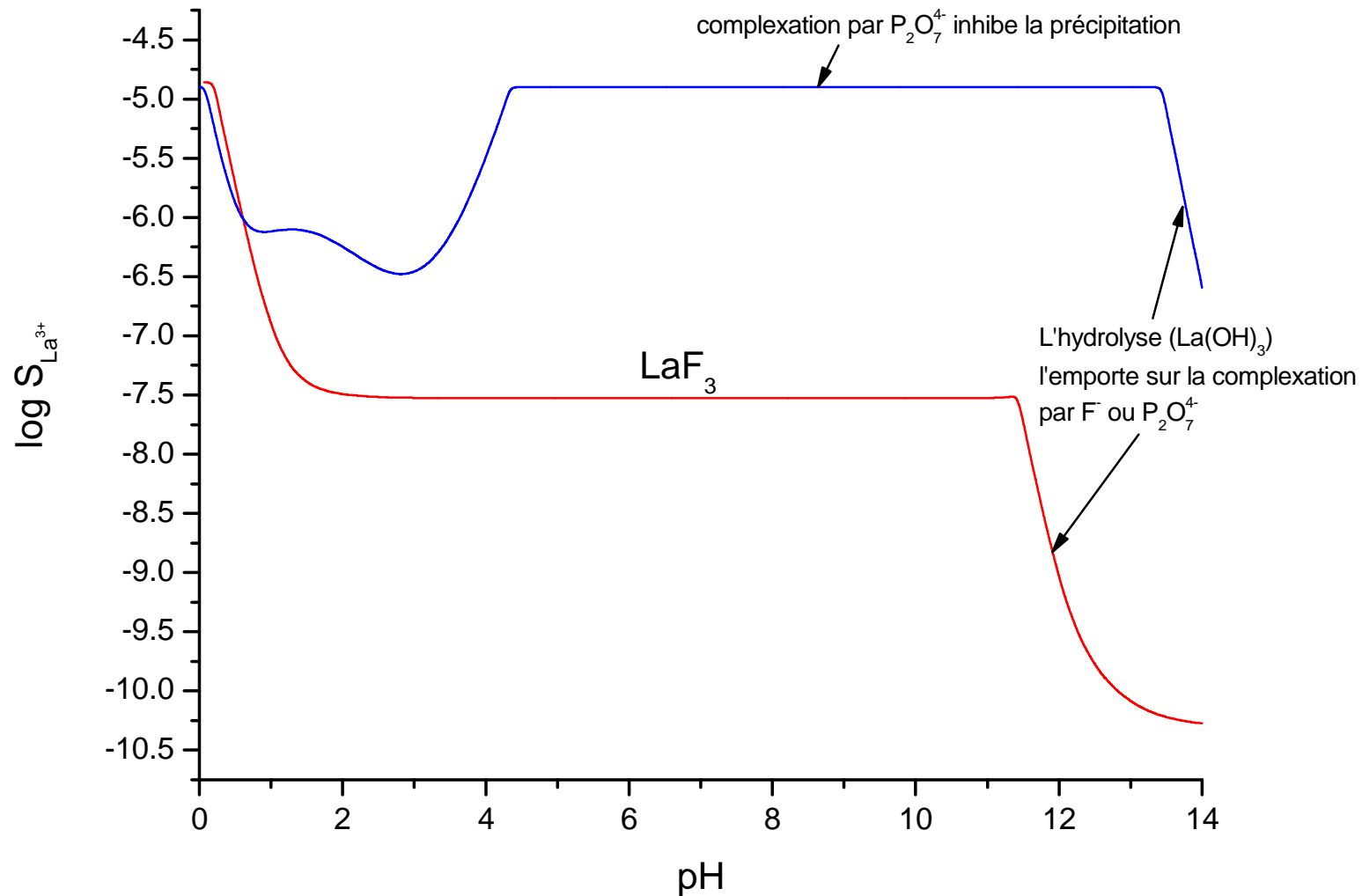
+ : favorise la coprécipitation ; – : défavorise la coprécipitation ; 0 : sans influence

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – EFFET DE LA COMPLEXATION

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

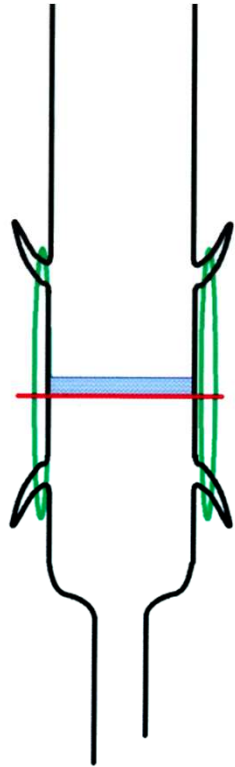
Complexation	Constante	Acidité	Constante
$La^{3+} + F^- \rightleftharpoons LaF^{2+}$	$\log K_1 = 2,68$	$La^{3+} + H_2O \rightleftharpoons LaOH^{2+} + H^+$	$\log K_1^* = -8,81$
$La^{3+} + 2F^- \rightleftharpoons LaF_2^+$	$\log \beta_2 = 5,17$	$La^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons La(OH)_2^+ + 2H^+$	$\log \beta_2^* = -17,5$
$La^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons LaF_3$	$\log \beta_3 = 7,85$ $\log K_s = -15,38$	$La^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons La(OH)_3 + 3H^+$	$\log \beta_3^* = -30,3$ $\log K_s = -22$
		$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	$\log K_a = -3,178$
$La^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons LaC_2O_4^+$	$\log K_1 = 3,91$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HC_2O_4^- + H^+$	$\log K_{a_1} = -3,55$
$La^{3+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_2^-$	$\log \beta_2 = 7,39$	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons C_2O_4^{2-} + 2H^+$	$\log \beta_{a_2} = -4,57$
$La^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons La(C_2O_4)_3^{3-}$	$\log \beta_3 = 9,91$		
$La^{3+} + P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons LaP_2O_7^-$	$\log K_1 = 16,72$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_3P_2O_7^- + H^+$	$\log K_{a_1} = -8,37$
$La^{3+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons La(P_2O_7)_2^{5-}$	$\log \beta_2 = 18,57$	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H_2P_2O_7^{2-} + 2H^+$	$\log \beta_{a_2} = -14,41$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons HP_2O_7^{3-} + 3H^+$	$\log \beta_{a_3} = -16,21$
		$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons P_2O_7^{4-} + 4H^+$	$\log \beta_{a_4} = -17,01$

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – EFFET DE LA COMPLEXATION



Solubilité du La^{3+} en fonction du pH pour $C_{La} = 0,0138 \text{ mM}$, en présence de fluorure $C_F = 430 \text{ mM}$, et d'acide oxalique $C_{oxalique} = 19 \text{ mM}$ (courbe rouge), avec en plus des pyrophosphates $C_{pyro.} = 20 \text{ mM}$ (courbe bleue)

DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – PRINCIPE



FILTRATION

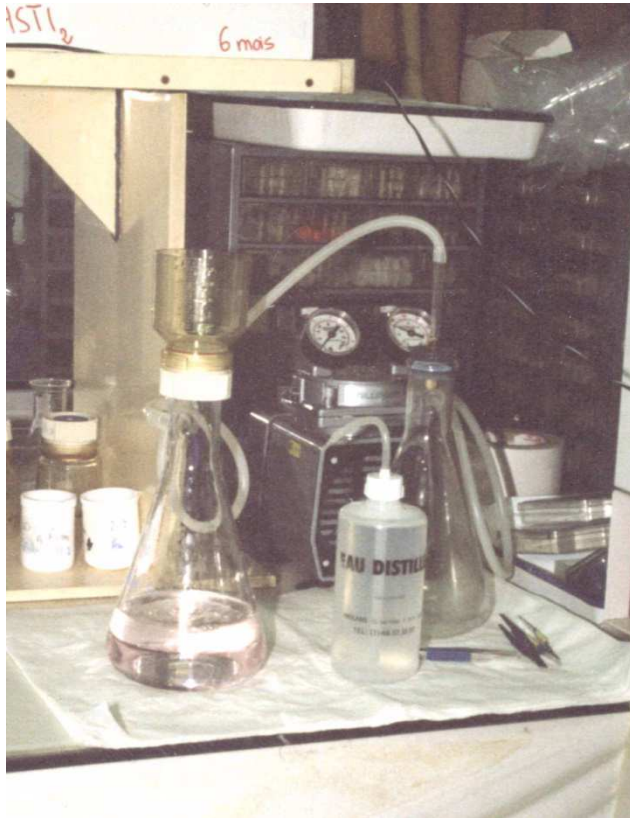


SECHAGE
PESEE

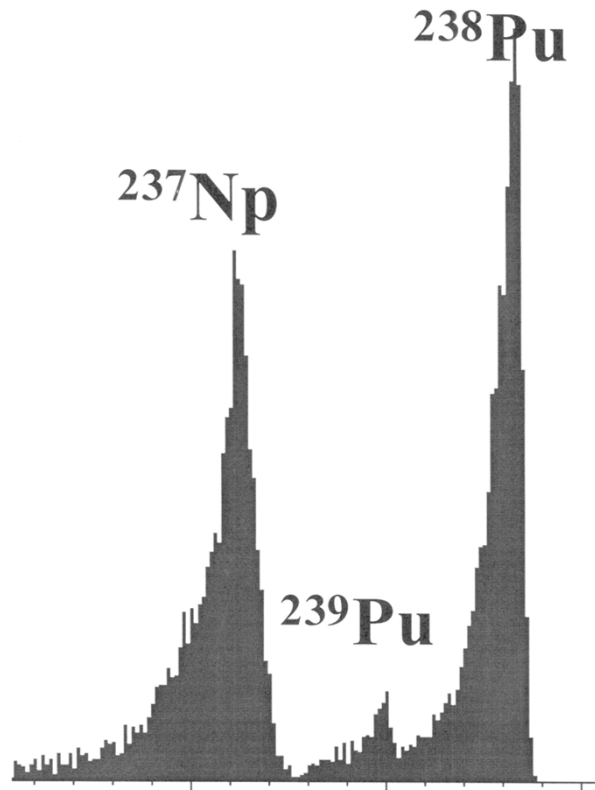


FABRICATION
SOURCE

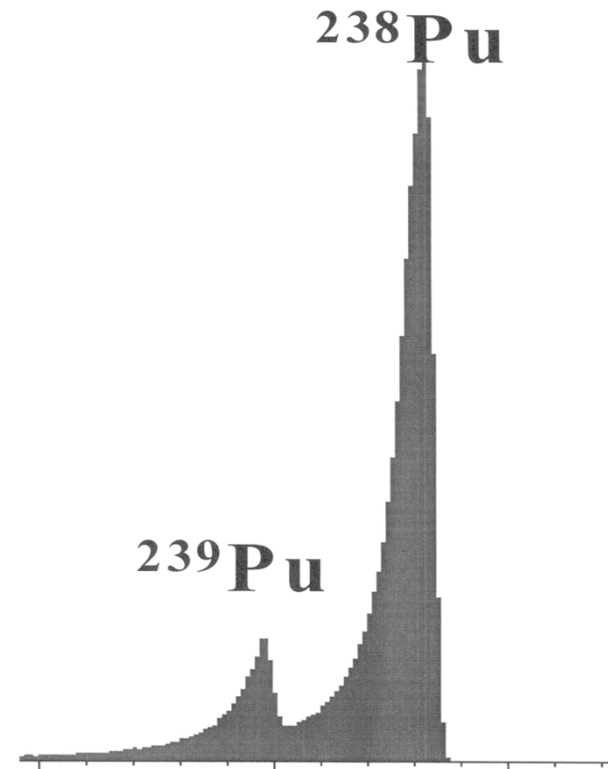
DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – MATÉRIEL



DÉPÔT PAR COPRÉCIPITATION – SPECTRES



Grid chamber



Grid chamber

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

Exemples (V/ENH) :

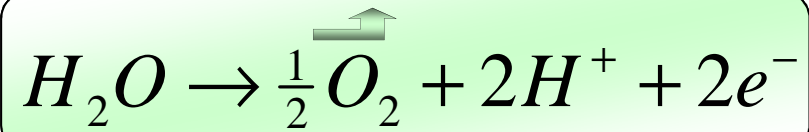
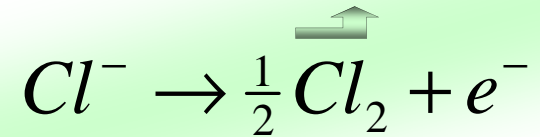
U(III)/U	-1,798±0,020
Np(III)/Np	-1,772±0,020
Pu(III)/Pu	-2,000±0,009
Am(III)/Am	-2,068±0,016
Cm(III)/Cm	-2,06±0,03

Masse électrodéposée n'est pas déterminable par le courant

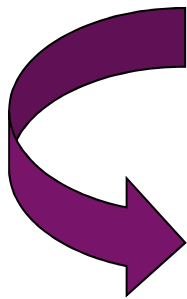
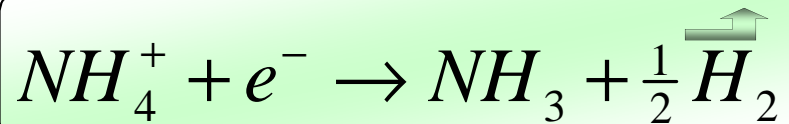
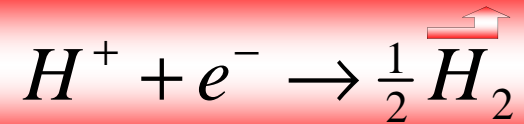
Variation de pH

L'ÉLECTRODÉPOSITION - EXEMPLE

Anode



Cathode



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

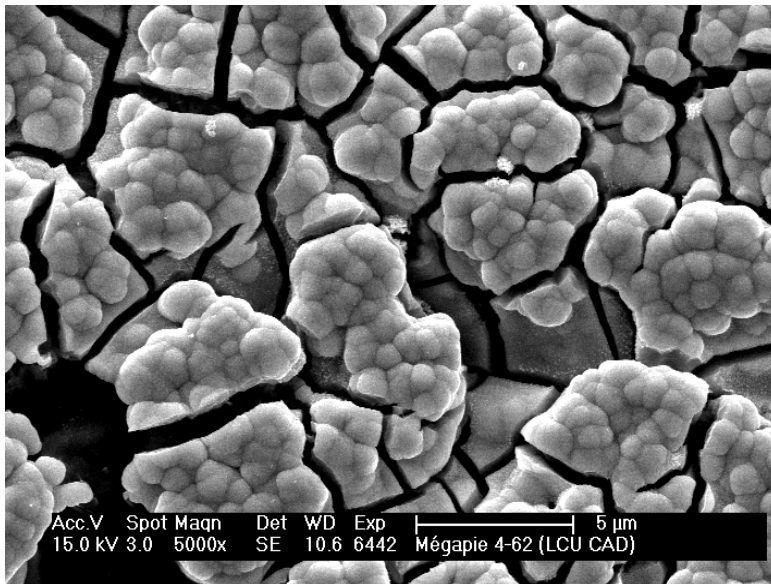
Production importante de gaz : *remplissage à mi-hauteur, protections contre les projections*

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

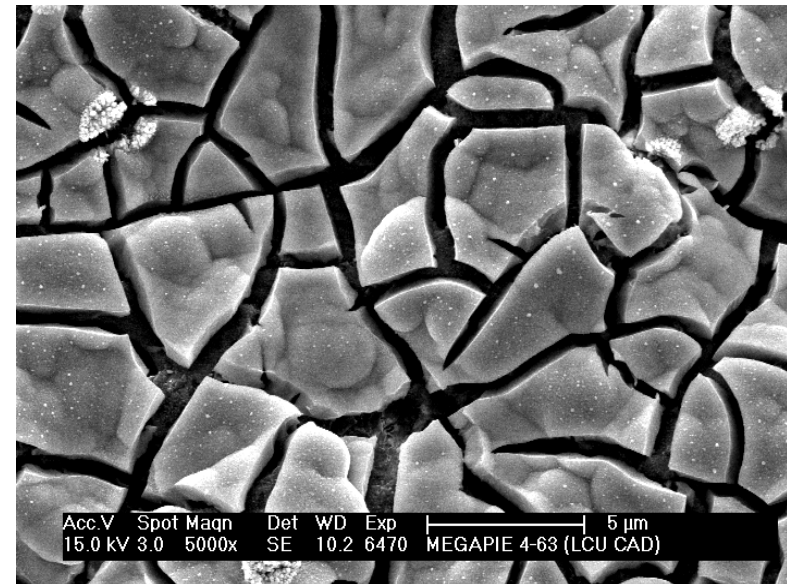
Dépôt peu adhérent : *calcination au rouge sombre*

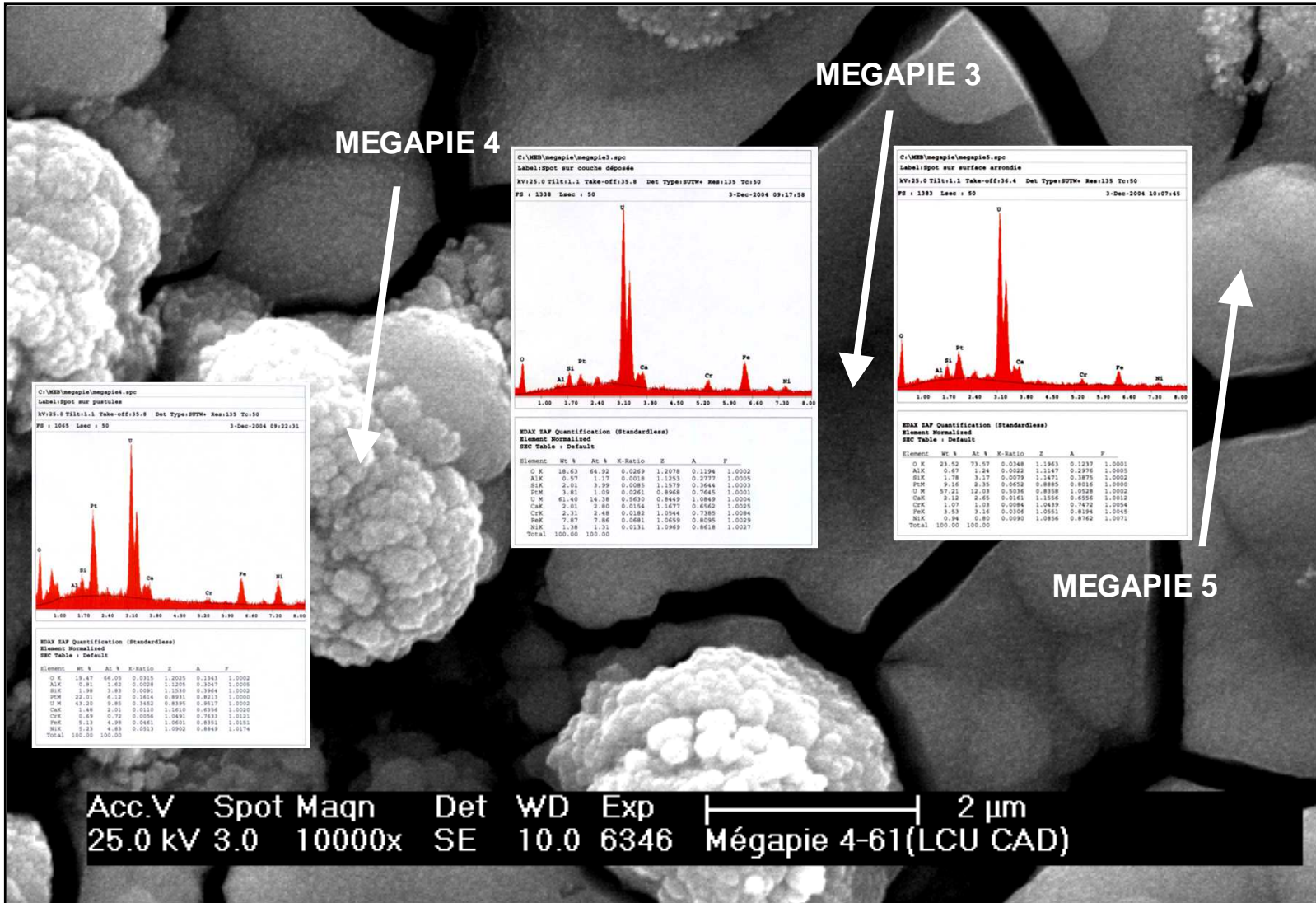
L'ÉLECTRODÉPOSITION - TEMPERATURE

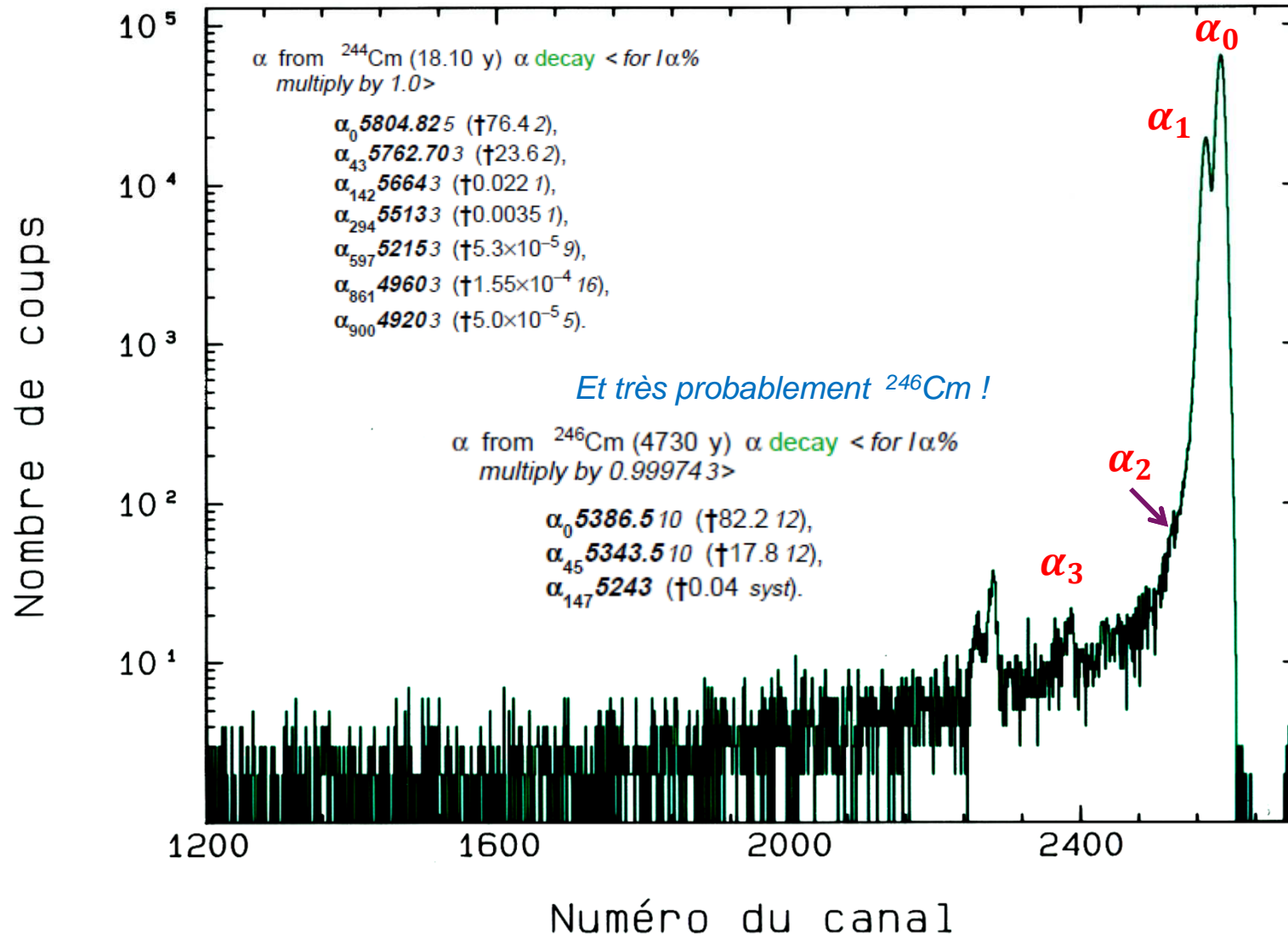
T = 400 °C



T = 600 °C







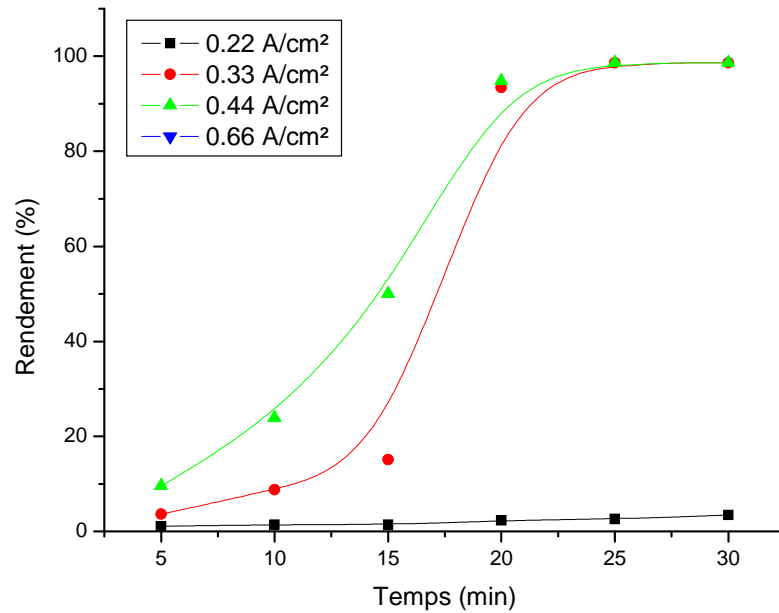
- Densité de courant **constante**
- Surface cathode et anode **identiques**
- Distance inter-électrode faible (\approx **cm**)
- Electrodes **parallèles**
- **Dessin** de l'anode permettant l'agitation & l'élimination des gaz
- Temps d'électrolyse :
 - **5 à 10 minutes milieu organique**
 - **15 à 180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

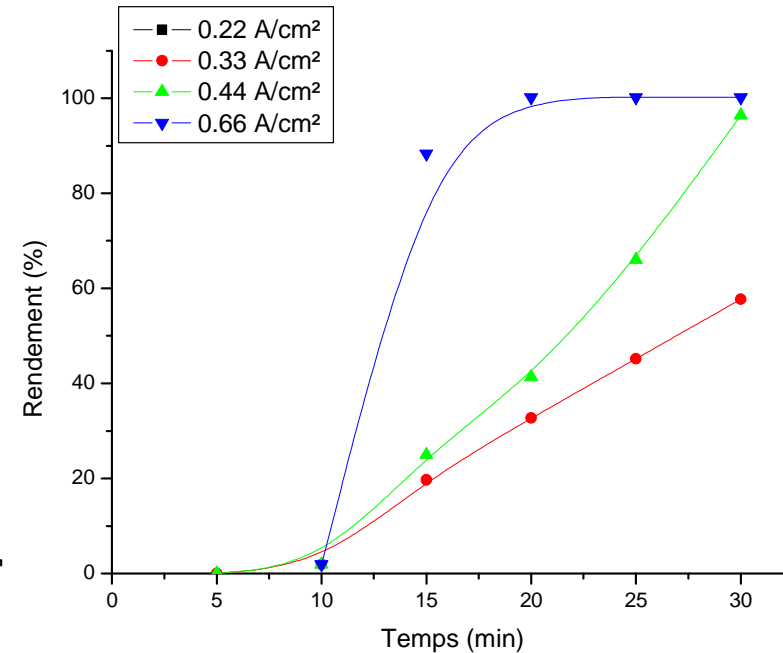
L'ÉLECTRODÉPOSITION – PERFORMANCES

Elément 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
	NH ₄ Cl 1 M	5	Au, Pt	30	90
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1 M	2	inox	120	98-100
U(VI)	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
	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
Np(V)	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

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



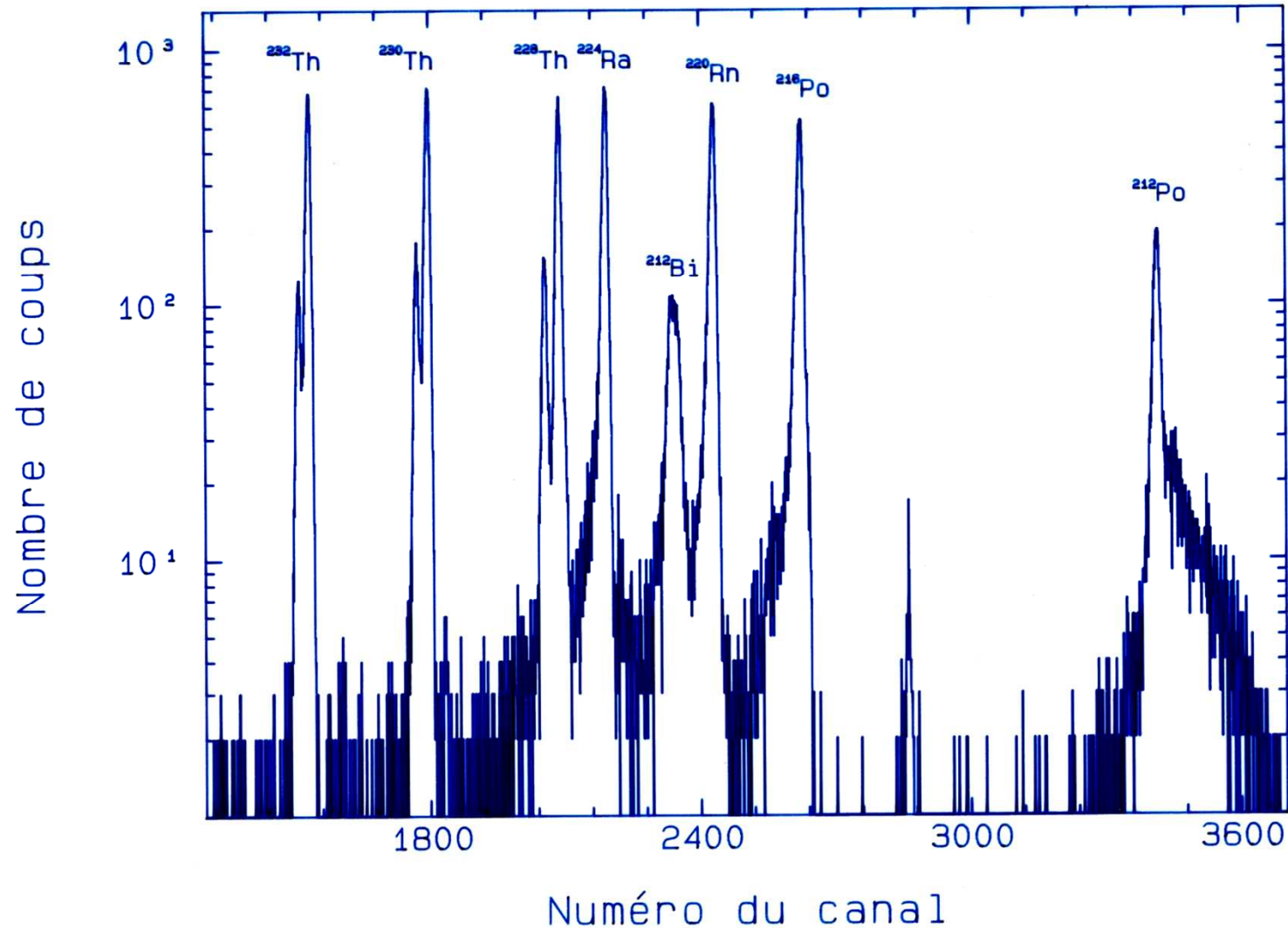
Oxalate d'ammonium 0,30 M
volume 6 ml
surface 4,5 cm²



Oxalate d'ammonium 0,45 M
volume 6 ml
surface 4,5 cm²

L'ÉLECTRODÉPOSITION – EXEMPLES

Spectre d'isotopes du thorium



EFFET DE L'ÉPAISSEUR DE LA SOURCE

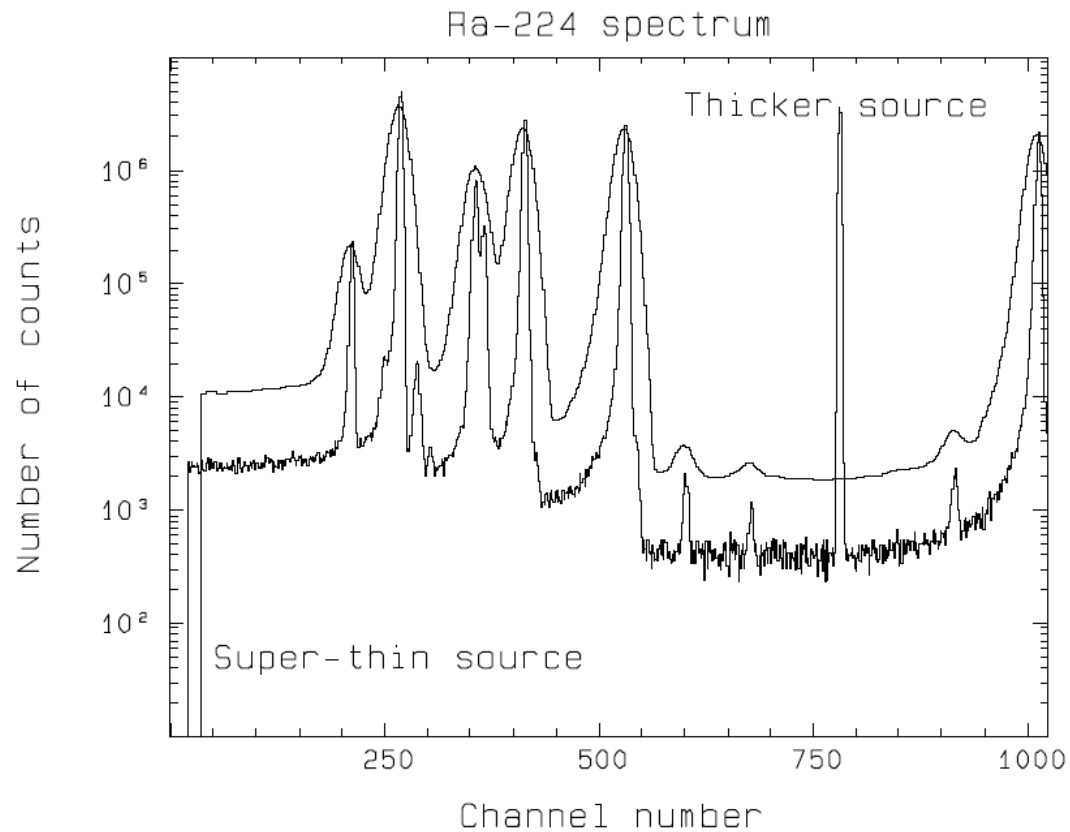
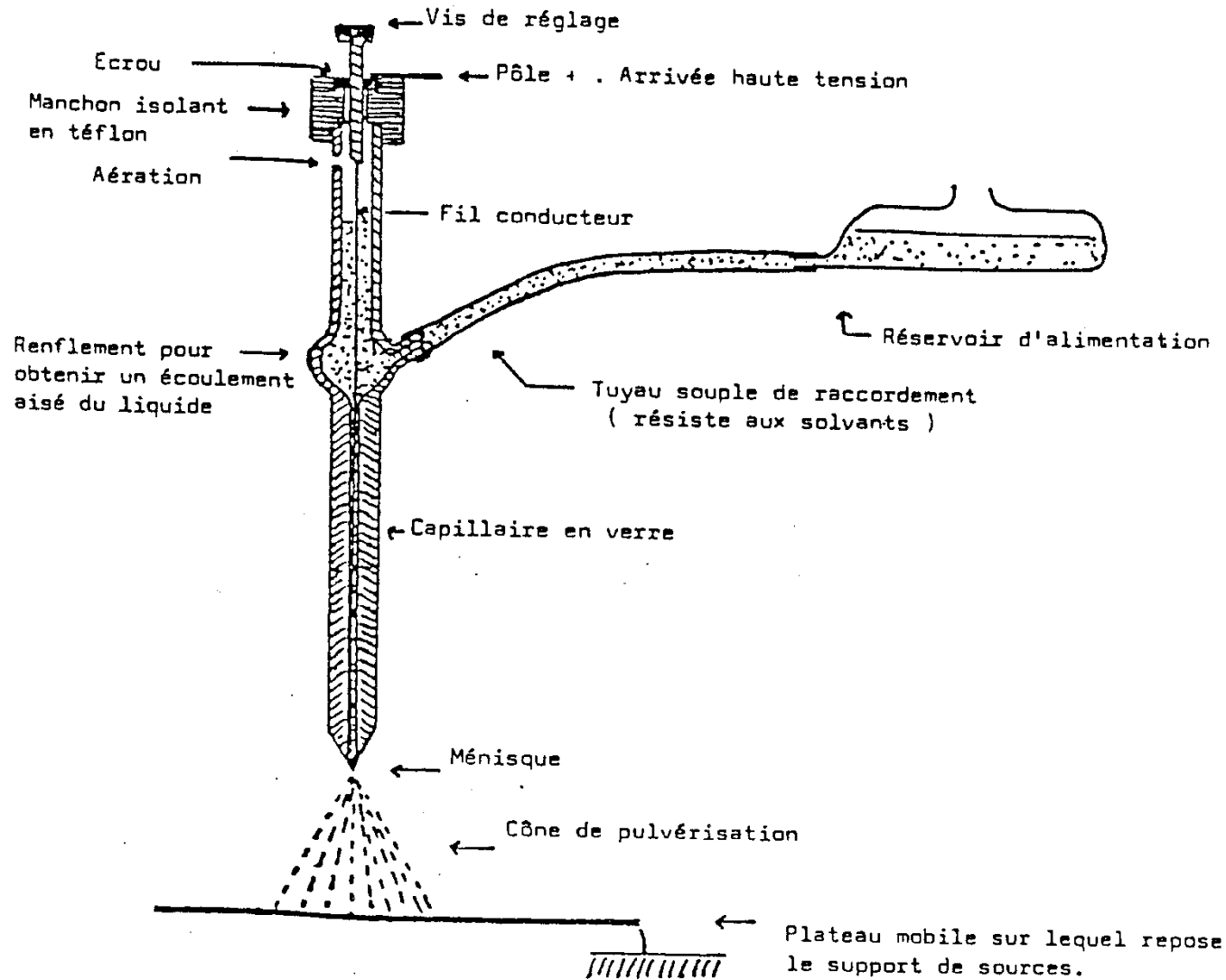


Figure 1: Alpha spectra measured from an extremely thin recoil implanted source of ²²⁴Ra and from a somewhat thicker source. The small peak around channel 782 is from a pulser.

cea AUTRES METHODES - ÉLECTROPULVERISATION



- 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 :

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

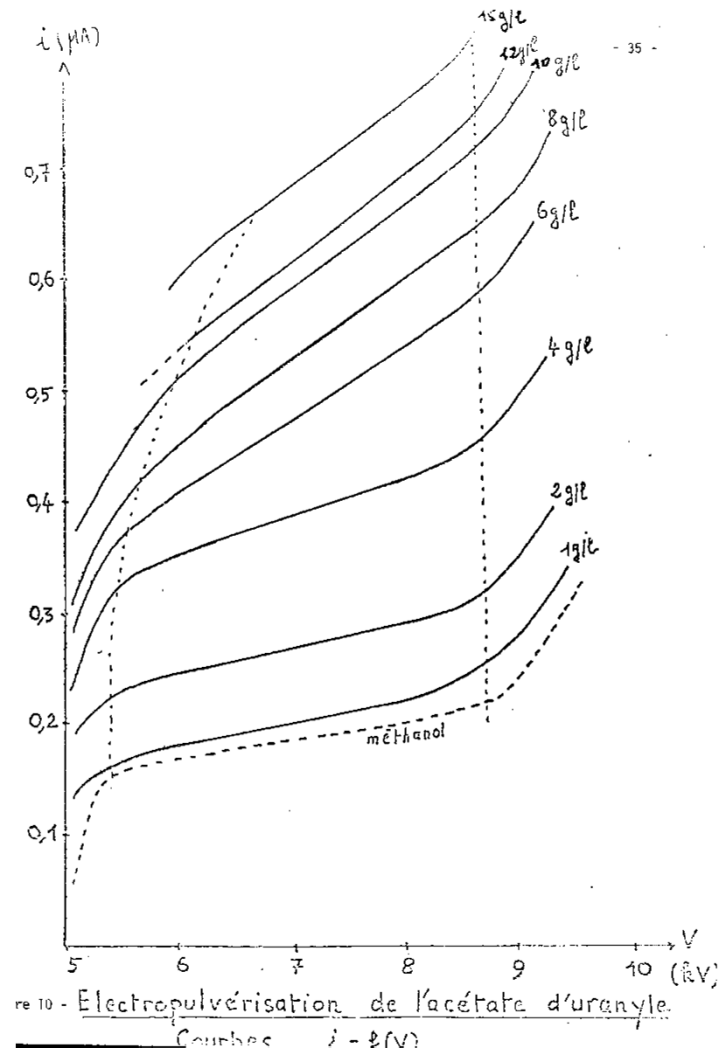
- Soit:

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

ÉLECTROPULVÉRISATION – SOLVANTS

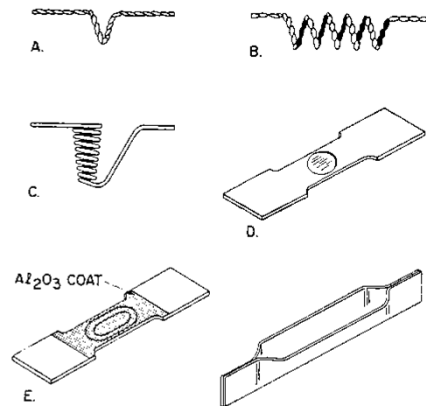
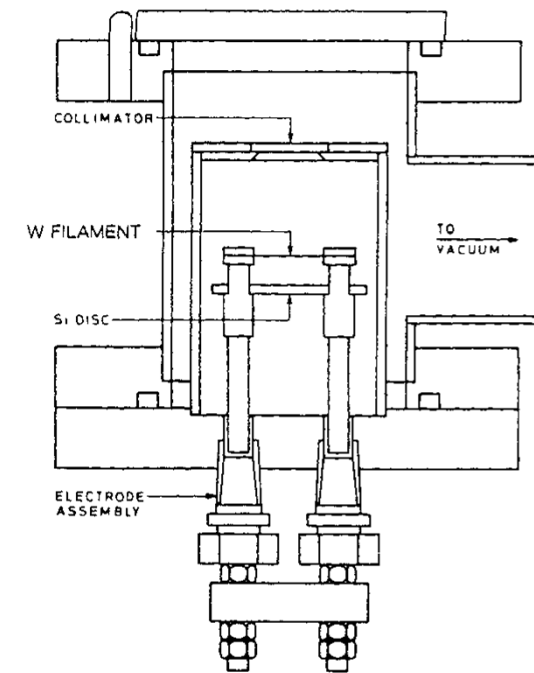
	Conductibilité ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) $10^{-3} < x < 10^{-5}$	Tension superficielle γ (dyne/cm) $\gamma < 50$	Cste diélect. Relative $2 < \varepsilon < 35$	Zone de stabilité (Volts)
Méthanol	$8 \cdot 10^{-7}$	22,61	33	5400 – 8400
Ethanol	10^{-9}	22,75	25,7	4500 – 5500
Acétone	$6 \cdot 10^{-8}$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

ÉLECTROPULVÉRISATION – EXEMPLE



DÉPOSITION SOUS VIDE - PRINCIPE

- **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



- Pression de vapeur p^*

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

- Vitesse d'évaporation : loi de Hertz-Knudsen

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

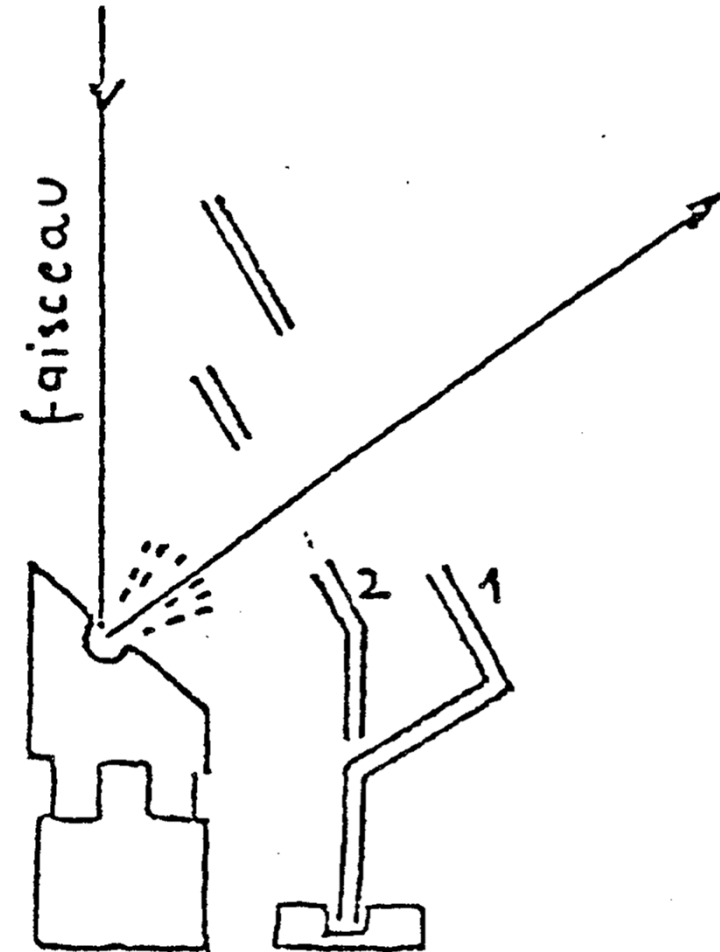
Vitesse d'évaporation :

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

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

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.



PULVÉRISATION IONIQUE - EXEMPLE

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

