



**HAL**  
open science

# Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène, technétium et iode dans les apatites

Clotilde Gaillard

► **To cite this version:**

Clotilde Gaillard. Etude de la migration thermique des produits de fission molybdène, technétium et iode dans les apatites. Physique des Hautes Energies - Expérience [hep-ex]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2000. Français. NNT: . tel-00001416

**HAL Id: tel-00001416**

**<https://theses.hal.science/tel-00001416>**

Submitted on 14 Jun 2002

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

présentée devant

**L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1**

**ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE**

pour l'obtention du

**DIPLÔME DE DOCTORAT**

**Spécialité : CHIMIE**

par

**Clotilde GAILLARD**

**Etude de la migration thermique des produits de fission  
molybdène, technétium et iode dans les apatites**

Soutenue le 15 novembre 2000 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

Mme N. CHEVARIER, Professeur, Université Lyon 1

M. C. DEN AUWER, Ingénieur de recherche, CEA

Mme Y. JUGNET, Directeur de recherche, IRC

Rapporteur

M. C. MADIC, Professeur, Directeur de recherche, CEA

Rapporteur

Mme N. MILLARD-PINARD, Maître de conférence, Université Lyon1

Mme PETIT-RAMEL, Professeur, Université Lyon 1

Présidente

M. P. SAINSOT, Maître de conférence, INSA

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte de l'étude.....</b>	<b>3</b>
<b>I. Les déchets de l'industrie électronucléaire et leur devenir .....</b>	<b>3</b>
A) Qu'est ce qu'un déchet nucléaire ? .....	3
B) Provenance des déchets : l'industrie électronucléaire .....	4
C) La gestion des déchets.....	6
1) La loi Bataille.....	7
2) Le stockage géologique.....	7
<b>II. Les apatites .....</b>	<b>9</b>
A) Etude des apatites dans le cadre d'un stockage géologique : Oklo .....	9
B) Structure et propriétés des apatites.....	10
1) Structure cristalline de l'apatite .....	10
2) Les substitutions dans le réseau apatitique .....	11
3) Résistance à l'irradiation .....	12
C) Utilisation des apatites dans les stockages géologiques.....	13
1) Matrice de confinement .....	13
2) Matériau de bourrage .....	14
3) Utilisation dans la barrière ouvragée .....	15
<b>III. Les produits de fission .....</b>	<b>15</b>
A) Formation.....	15
B) La filiation $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$ .....	18
1) Le molybdène dans le cycle .....	18
2) Le technétium dans le cycle.....	19
C) L'iode .....	19
<b>Chapitre 2 : Méthodes expérimentales.....</b>	<b>21</b>
<b>I. Caractérisation du matériau apatite.....</b>	<b>21</b>
A) Préparation des échantillons d'apatite .....	21
1) La fluoroapatite .....	21
2) L'hydroxyapatite.....	22
B) Caractérisation structurale et morphologique .....	22
1) Caractérisation cristallographique par diffraction X.....	22
2) Morphologie par microscopie électronique à balayage .....	23
a) Observation de la poudre BIO-RAD .....	24
b) Apatite pastillée.....	25
c) Influence de l'implantation .....	26
3) Analyse par couplage MEB - fluorescence X.....	26

<b>II. L'implantation ionique</b> .....	<b>28</b>
A) Principe .....	28
B) Implantation ionique d'éléments stables .....	29
C) Implantation ionique d'éléments radioactifs .....	30
1) L'iode 131 .....	31
2) La filiation $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ .....	31
<b>III. Recuits</b> .....	<b>32</b>
A) Recuits sous air .....	32
B) Recuits sous vide .....	32
<b>IV. Analyse des profils de diffusion par rétrodiffusion élastique coulombienne : RBS</b> .....	<b>33</b>
A) Principe de la diffusion : identification en masse de l'élément cible .....	33
B) Localisation en profondeur .....	34
C) Analyse quantitative .....	35
D) Résolution en profondeur .....	36
<b>V. Modélisation de l'évolution des profils de distribution</b> .....	<b>37</b>
A) Formalisme [36] .....	37
B) Extraction des coefficients de diffusion .....	40
<b>VI. Analyse par spectrométrie gamma de la perte d'éléments radioactifs implantés</b> .....	<b>42</b>
A) Mesure de la perte d'iode 131 et de molybdène 99 .....	43
B) Mesure de la perte de technétium 99m .....	44
<b>VII. Caractérisation chimique</b> .....	<b>45</b>
A) XPS .....	45
1) Principe .....	45
2) Informations qualitatives .....	45
3) Informations semi-quantitatives .....	46
B) La spectroscopie d'absorption X (SAX) .....	47
1) Principe .....	47
2) Dispositif expérimental .....	49
a) La source .....	49
b) Le monochromateur .....	50
c) La détection .....	50
d) Analyse XANES au seuil K du molybdène (20,0 keV) et au seuil $L_1$ du rhénium (12,5 keV) .....	51
e) Analyse XANES au seuil $L_{2,3}$ du molybdène (2,52 et 2,62 keV) .....	51
<b>Chapitre 3 : Etude de la migration du molybdène et du technétium dans l'apatite</b> .....	<b>53</b>
<i>1<sup>ère</sup> partie : Comportement de la filiation <math>^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}</math> dans l'apatite lors de recuits</i> .....	<i>55</i>
<b>I. Résultats expérimentaux dans la fluoroapatite</b> .....	<b>55</b>
A) Perte en molybdène au cours des recuits .....	55
B) Perte en technétium .....	56
<b>II. Résultats expérimentaux dans l'hydroxyapatite</b> .....	<b>58</b>

*2<sup>ème</sup> partie : Analyse du processus de diffusion dans la fluoroapatite ..... 61*

**I. Diffusion thermique du molybdène stable ..... 61**

- A) Profils de diffusion et pourcentages de perte par RBS ..... 61
- B) Calcul des coefficients de diffusion par l'analyse des profils ..... 63
- C) Calcul des coefficients de diffusion par analyse de la perte en molybdène ..... 64
- D) Diagramme d'Arrhénius ..... 66

**II. Diffusion thermique de la filiation  $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$  ..... 66**

- A) Analyse de la perte de  $^{99}\text{Mo}$  ..... 67
- B) Analyse de la perte de  $^{99}\text{Tc}$  ..... 68

**III. Bilan ..... 70**

*3<sup>ème</sup> partie : Analyse des processus de migration dans l'hydroxyapatite ..... 73*

**I. Le molybdène stable ..... 73**

- A) Analyse des résultats obtenus par RBS ..... 73
  - 1) Présentation des résultats expérimentaux ..... 73
  - 2) Analyse des résultats expérimentaux par simulation numérique ..... 75
  - 3) Analyse de la perte de molybdène par méthode analytique ..... 77
  - 4) Comportement du molybdène lors de recuits sous vide - rôle de l'oxygène ..... 79
  - 5) Bilan des résultats ..... 80
- B) Caractérisation chimique du molybdène implanté ..... 81
  - 1) Analyses XPS ..... 81
    - a) Conditions expérimentales ..... 81
    - b) Résultats ..... 82
  - 2) XANES ..... 84
    - a) XANES au seuil K du molybdène ..... 84
    - b) Analyse XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène ..... 87
      - $\alpha$ ) Composés de référence ..... 87
      - $\beta$ ) Recuits sous air ..... 89
      - $\gamma$ ) Recuits sous vide ..... 94
- C) Bilan sur le molybdène stable dans l'hydroxyapatite ..... 96

**II. Migration thermique du rhénium dans l'hydroxyapatite ..... 102**

- A) Le rhénium : homologue chimique du technétium ..... 102
- B) Suivi de l'évolution des profils de distribution du rhénium par RBS ..... 102
  - 1) Résultats expérimentaux après recuits sous air ..... 102
  - 2) Interprétation des résultats ..... 104
  - 3) Influence de l'atmosphère de recuit ..... 106
- C) Caractérisation chimique du rhénium ..... 107
  - 1) Analyses XPS ..... 107
  - 2) Analyses XANES ..... 108
- D) Bilan sur le rhénium dans l'hydroxyapatite ..... 110

*4<sup>ème</sup> partie : Synthèse des résultats ..... 115*

**Chapitre 4 : Comportement thermique de l'iode dans l'apatite ..... 119**

**I. Observation du comportement de l'iode dans l'apatite au cours de recuits ..... 119**

---

A) Mesure du relâchement de l'iode 131 dans l'apatite.....	119
1) Evolution des pourcentages de perte lors des recuits sous air .....	119
2) Influence de l'atmosphère de recuit .....	121
3) Influence du conditionnement de l'hydroxyapatite .....	121
B) Modélisation de la phase rapide de relâchement d'iode .....	122
1) Ajustement des profils .....	124
2) Ajustement des pertes .....	125
<b>II. Analyse du relâchement d'iode 131 dans l'apatite .....</b>	<b>127</b>
A) Etude de la perte en iode 131 dans la phase rapide.....	127
B) Etude de la diffusion de l'iode 131 .....	128
1) Dans la fluoroapatite .....	129
2) Diffusion de l'iode 131 dans l'hydroxyapatite .....	130
3) Diagramme d'Arrhénius .....	131
<b>III. Synthèse des résultats.....</b>	<b>132</b>
<b><i>Conclusion.....</i></b>	<b><i>135</i></b>
<b><i>Annexe 1 .....</i></b>	<b><i>137</i></b>
<b><i>Annexe 2 .....</i></b>	<b><i>139</i></b>
<b><i>Références bibliographiques.....</i></b>	<b><i>141</i></b>
<b><i>Liste des figures.....</i></b>	<b><i>145</i></b>
<b><i>Liste des tableaux .....</i></b>	<b><i>149</i></b>

# Introduction

C'est en 1951 que fut produit pour la première fois de l'électricité à partir de l'énergie nucléaire. Aujourd'hui, cette production représente 17 % de l'électricité mondiale. Comme toute industrie, celle-ci produit des déchets, dont la nature « radioactive » rend délicate leur gestion. Sur l'ensemble des déchets nucléaires, 90 % sont peu actifs. Ils sont stockés en surface et surveillés jusqu'à ce que leur radioactivité soit de l'ordre de grandeur de la radioactivité naturelle. Ils seront ensuite traités comme tout déchet de l'industrie chimique. Les 10 % restants, provenant surtout du combustible usé, contiennent des radioéléments à vie longue. Ces déchets de haute activité et/ou de longue période posent un problème à long terme, puisqu'ils resteront radioactifs sur des milliers voire des millions d'années. Aussi, des recherches ont été lancées en vue de définir d'ici 2006 un mode de gestion le plus sûr possible de ces déchets. Ces travaux sont coordonnés au sein de groupements de recherche dont le GDR PRACTIS (Physico-chimie des Actinides et Autres Radioéléments en solution et aux interfaces), auquel appartient notre laboratoire.

L'enfouissement des containers de déchets de haute activité dans des sites souterrains est une des solutions envisagées. La sûreté d'un site de stockage géologique repose sur l'utilisation de plusieurs barrières dont le rôle principal sera de limiter la migration des radioéléments dans la biosphère. Les matériaux utilisés devront avoir de fortes capacités de rétention des éléments radiotoxiques et également, une aptitude particulière à la résistance aux irradiations. Dans ce contexte, une attention particulière a été portée sur les apatites. Ce sont des phosphates, de formule générale  $M_{10}(PO_4)_6X_2$  où M est un métal alcalino-terreux et X un ion halogénure ou un groupement hydroxyle. Ce matériau est étudié en vue de ses applications dans l'aval du cycle électronucléaire car, en plus d'une grande stabilité chimique et géologique, il montre une capacité particulière à incorporer un grand nombre d'éléments dans sa structure cristalline. Les apatites se retrouvent à différents stades, notamment dans les structures cimentées qui serviront de barrières à la migration des radioéléments dans les installations d'entreposage ou de stockage des déchets nucléaires.

De plus, dans le cas du stockage direct des aiguilles de combustible usé, il est envisagé d'utiliser l'apatite comme matériau de bourrage. Enfin, dans la perspective d'une séparation sélective des radioisotopes à vie longue, des matrices de confinement de type apatitique sont à l'étude, en particulier pour les actinides.

Le but de ce travail est de tester les capacités de rétention des apatites vis à vis de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  et de l'iode. Le choix de ces produits de fission est basé sur le fait que le technétium 99 et l'iode 127 ont des périodes longues, respectivement 210 000 ans et 16 millions d'années et nécessitent une vigilance particulière en radioprotection.

La présentation de cette étude est structurée en quatre parties : dans une première partie, nous présenterons le contexte de l'étude. Puis, nous décrirons les méthodes analytiques mises en œuvre. Dans une troisième partie, nous exposerons les résultats expérimentaux concernant la migration du molybdène et du technétium. Enfin, dans une dernière partie, nous décrirons les données obtenues sur l'évolution de l'iode dans l'apatite. Chaque analyse sera accompagnée d'une discussion sur l'interprétation des mécanismes mis en jeu et sur la validité des extrapolations possibles.



# *Chapitre 1 : Contexte de l'étude*

Dans ce premier chapitre, nous présenterons dans un premier temps les problèmes engendrés par les déchets résultant de l'industrie électronucléaire, leur conditionnement et leurs modes de stockage possibles. Ensuite, nous nous focaliserons sur les apatites, un des matériaux envisagés comme matrice de confinement spécifique pour les actinides et les produits de fission de longue période dont l'iode 129 et le technétium 99 que nous présenterons dans une dernière partie.

## **I. Les déchets de l'industrie électronucléaire et leur devenir**

L'utilisation des propriétés des radioéléments, que ce soit pour la création d'énergie, la recherche, l'industrie ou la santé génère des déchets.

### **A) Qu'est ce qu'un déchet nucléaire ?**

L'Agence pour l'Energie Nucléaire de l'OCDE donne pour les déchets radioactifs la définition suivante [1]:

« est un déchet radioactif toute matière contenant des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle et pour laquelle aucune utilisation n'est prévue ».

Tous les déchets radioactifs ne sont pas identiques. Ils sont classés selon deux critères :

- Le niveau d'activité, c'est à dire l'intensité du rayonnement, qui conditionne l'importance des protections à utiliser pour se protéger de la radioactivité,
- La période radioactive des produits contenus, qui permet de définir la durée de la nuisance potentielle des déchets.

Ainsi, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs) a opté pour le classement suivant :

- Déchets A : ils représentent un volume de 90 % des déchets nucléaires, et renferment des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$ , de période inférieure à 30 ans. On estime qu'au bout de 300 ans, la radioactivité de ces déchets aura atteint le niveau de la radioactivité naturelle. Chaque année, 20 000 m<sup>3</sup> de déchets A sont produits par

l'aval du cycle électronucléaire, essentiellement suite à l'exploitation et au démantèlement des centrales nucléaires.

- Déchets B : ils constituent 9,5 % des déchets nucléaires, ont une radioactivité faible ou modérée, mais leurs périodes varient de quelques centaines à quelques milliers d'années. Ils renferment des émetteurs  $\beta$  et  $\gamma$ , également des émetteurs  $\alpha$ . Ils dégagent peu ou pas de chaleur. L'essentiel des déchets B est constitué par les tronçons de gaines du combustible et par les assemblages d'aiguilles de combustible, démantelées au cours du retraitement.
- Déchets C : ils représentent 0,5 % des déchets produits par l'industrie électronucléaire. Ils sont constitués d'émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , de forte activité et éventuellement de longue période. Dans le cas du stockage direct, les déchets C sont formés des barres de combustible usées ; dans le cas du stockage indirect, ils sont constitués des déchets de haute activité vitrifiés.

## B) Provenance des déchets : l'industrie électronucléaire

La production d'électricité à partir de l'énergie nucléaire est la principale source de déchets radioactifs (85%), le reste étant produit par les activités médicales industrielles et par la recherche.

En France, 80% de l'électricité est d'origine nucléaire. On compte 58 réacteurs REP (réacteurs à eau pressurisée). Ils produisent de l'énergie à partir de la fission de l'uranium 235 ou du plutonium 239. Ainsi, deux types de combustibles sont utilisés : l'oxyde d'uranium enrichi  $UO_2$ , ou l'oxyde mixte d'uranium et de plutonium  $(U,Pu)O_2$ , le MOX. Typiquement, 21,5 tonnes de combustible sont chargées par an dans un réacteur de 900 MW à eau légère [1].

Si l'ensemble du cycle du combustible produit des déchets, c'est néanmoins dans le combustible usé que se trouve la quasi-totalité de la radioactivité engendrée par le cycle.

En effet, au bout de 3 ans de fonctionnement en réacteur, le combustible voit sa composition profondément modifiée, suite à la formation de nombreux nouveaux radionucléides. La figure 1 donne la composition des constituants d'un combustible irradié dans un REP standard, c'est à dire de 1000 MWé, chargé de combustible UOX, qui produit 6 TMWé/an.

Trois processus expliquent ces changements :

- La fission des nucléides fissiles,  $^{235}U$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{241}Pu$  : après avoir capturé un neutron thermique, le noyau se scinde en deux fragments appelés produits de fission. Ce sont principalement des émetteurs  $\gamma$  et  $\beta$ , certains ont une longue période comme l'iode 129 ou le technétium 99.
- La transmutation de l'uranium 235 et 238 : les noyaux capturent un neutron, donnant des éléments lourds appelés transuraniens. On distingue, selon leur abondance, les actinides majeurs (uranium et plutonium) et les actinides mineurs, tels le neptunium 237 ou l'américium 241. Ils sont généralement émetteurs  $\alpha$ .
- L'activation des matériaux de structure exposés au flux de neutrons produit par exemple le fer 59 et le cobalt 60.

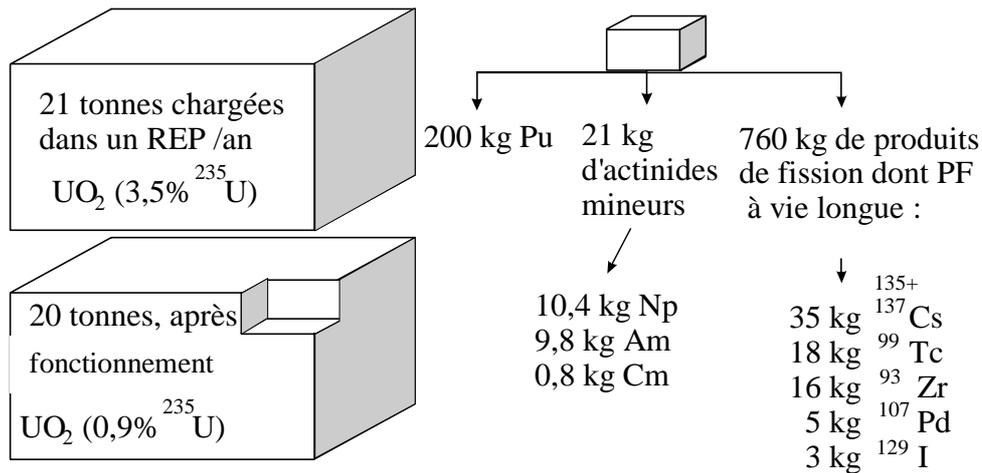


Figure 1 : Composition des constituants d'un combustible irradié, déchargé d'un REP de 1000 MWé [1].

Après fonctionnement, les barres de combustible sont plongées en piscine pendant cinq ans, temps nécessaire à leur refroidissement.

La France a opté pour le recyclage de ce combustible usagé. Ce choix se justifie pour deux raisons essentielles : d'abord, l'intérêt de récupérer les matières énergétiques non consommées, tel l'uranium 235 non brûlé. De plus, se trouve dans ce combustible la matière énergétique formée au cours du fonctionnement, le plutonium. Le but du retraitement est donc de récupérer l'uranium et le plutonium en vue d'utilisations ultérieures. Ainsi, seulement une partie du combustible utilisé est retraitée, sa quantité dépendant des besoins en plutonium.

Le retraitement du combustible s'effectue à l'usine COGEMA de la Hague, selon le procédé PUREX (figure 2). Les aiguilles de combustible sont tronçonnées afin de libérer les pastilles de combustible qui sont dissoutes dans de l'acide nitrique concentré et bouillant. Les coques, résidus insolubles des gaines, sont évacuées et conditionnées en vue d'un stockage.

De plus, la solution nitrique contient un certain nombre de produits non solubilisés, appelés fines de dissolution. Ces fines particules sont constituées en partie de produits de fission insolubles ou peu solubles, le reste provenant des matériaux de structure. Le bain de dissolution est clarifié par filtration, puis envoyé vers les cycles d'extraction.

L'uranium et le plutonium sont extraits ensemble par un solvant approprié, le tributylphosphate (TBP). La solution aqueuse restante contient à la fois les produits de fission et les actinides mineurs. Après dessiccation dans un four à 500°C, la poudre d'oxydes ainsi obtenue est incorporée dans une matrice de verre, avec les fines de dissolution. Puis, le verre nucléaire est coulé sous forme de bloc dans des conteneurs étanches en acier inoxydable qui sont entreposés dans des puits ventilés sur le centre de La Hague, en attente d'un stockage. Ils constituent des déchets de type C.

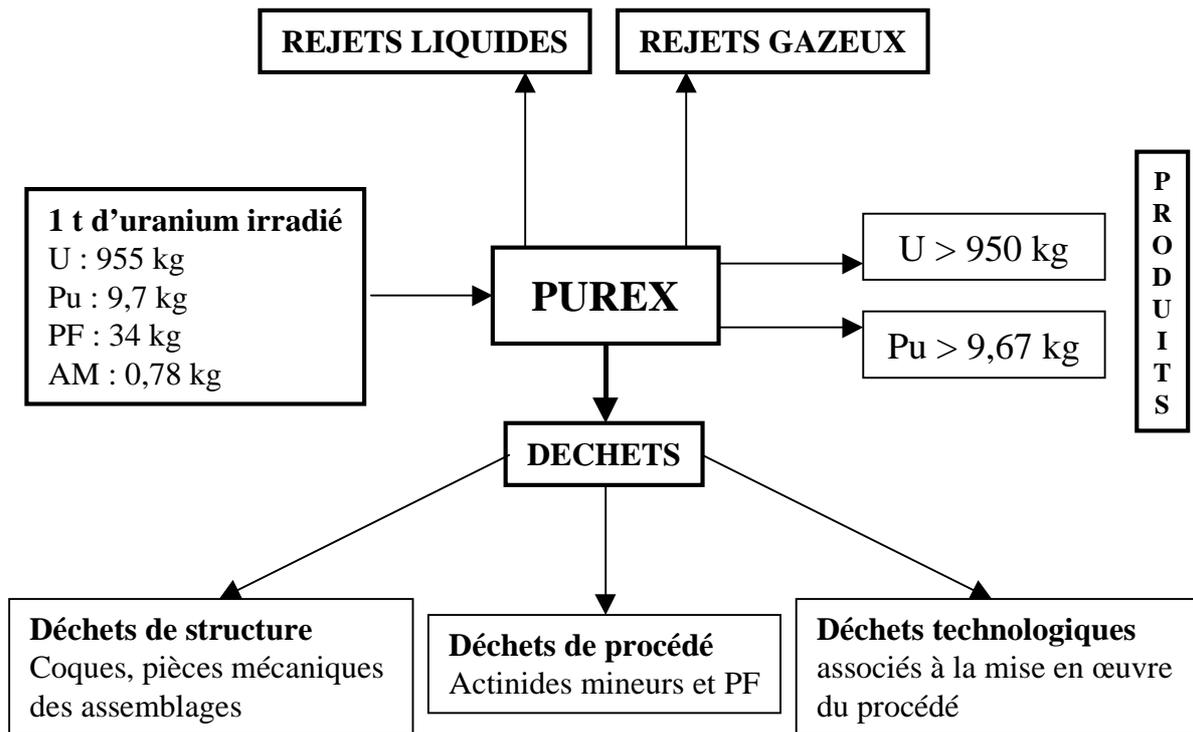


Figure 2 : Bilan des opérations de retraitement dans le procédé PUREX [1].

On utilise au centre de la Hague un verre borosilicaté, appelé R7T7, qui possède une bonne tenue à l'irradiation et un très faible taux de lixiviation [2].

### C) La gestion des déchets

Trois principes régissent la gestion des déchets nucléaires issus du retraitement :

- La dilution et la dispersion des déchets dans l'environnement sous forme d'effluents, contenant des radionucléides en quantités inférieures aux limites autorisées par les normes de radioprotection.
- La mise en attente et la décroissance naturelle de la radioactivité des déchets qui ne contiennent que des radionucléides à vie courte.
- La concentration et le confinement des déchets qui contiennent d'importantes quantités d'éléments de longue période.

A l'heure actuelle, les procédures de stockage des déchets nucléaires varient selon leur catégorie : les déchets A sont compactés dans des fûts, noyés dans du béton puis stockés dans les centres de stockage de la Manche et de l'Aube. Les déchets B, initialement cimentés ou conditionnés dans du bitume, sont entreposés en surface. On envisage actuellement de les stocker comme les déchets C. Ces derniers, constitués des verres nucléaires placés dans un container en acier inoxydable, sont entreposés dans des puits ventilés. Il faudra attendre une période de refroidissement d'une cinquantaine d'années avant de pouvoir transférer ces déchets dans des sites de stockage.

## 1) La loi Bataille

Les déchets B et C contiennent des radioéléments qui resteront actifs pendant des millions d'années, constituant pendant cette période un risque potentiel pour l'homme et l'environnement. Il est raisonnablement impossible d'envisager une surveillance humaine de ces déchets pendant un tel laps de temps. La nécessité de trouver un moyen de stockage à long terme et en toute sécurité a engendré un grand nombre d'études. Ainsi, il a été envisagé de les envoyer dans l'espace, de les enterrer dans le désert, sous une île déserte, de les enfouir dans des glaciers de l'Antarctique ou dans des fonds sous-marins profonds. Néanmoins, la solution la plus étudiée est, depuis une dizaine d'années, le stockage en couche géologique profonde. La recherche en ce domaine ne pourra s'effectuer sans la construction d'un laboratoire souterrain. C'est à la suite d'oppositions rencontrées par l'ANDRA lors de la recherche d'un site de construction pour ce type de laboratoire que le parlement a voté la loi Bataille sur les déchets le 30 décembre 1991.

Cette loi fixe trois axes de recherche concernant la gestion des déchets de haute activité et de longue période :

- La séparation et la transmutation
- Le stockage géologique
- Le conditionnement et l'entreposage des déchets.

En outre, la loi prévoit une période de quinze ans d'études, au terme de laquelle le parlement devra choisir un mode de gestion des déchets nucléaires [3].

La loi Bataille a entraîné la mise en place de nombreux programmes de recherche au sein du CEA et du CNRS. Parmi eux, on retrouve, dans le cadre du deuxième et du troisième axe de recherche de la loi, le programme PACE (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire) du CNRS auquel sont rattachés les Groupements De Recherche PRACTIS (Physico-chimie des actinides et autres radioéléments en solution et aux interfaces) et NOMADE (Nouveaux Matériaux pour les Déchets). Ce travail de thèse participe à ces deux programmes.

## 2) Le stockage géologique

Le but est de placer les déchets dans un environnement tel qu'ils soient à l'abri des intrusions humaines et à l'abri de l'eau qui constitue le principal vecteur de dissémination des radionucléides dans la biosphère.

La sûreté d'un stockage géologique repose sur la mise en œuvre d'une structure multibarrière dont chacune est destinée à empêcher ou à limiter la migration des radionucléides. La nature et le rôle assigné à chaque barrière dépendent de la nature du déchet, du type de formation géologique envisagée et du concept de stockage développé.

Selon la politique observée, on distingue deux types de stockage : le stockage direct du combustible irradié ou le stockage indirect, après retraitement du combustible. Néanmoins, le principe du stockage géologique reste le même, et repose sur trois éléments (figure 3) :

- Le colis de déchets constitue la première barrière. Dans le cas du stockage direct, il s'agit du combustible lui-même. Pour le stockage indirect, il s'agit du déchet proprement dit, stabilisé par une matrice de confinement et placé dans un container en acier inoxydable. Le colis assurera la première barrière de confinement.
- La ou les barrières ouvragées qui seront placées entre le colis et la barrière géologique.

- La formation géologique elle-même devra être une barrière naturelle, capable de ralentir ou même d'arrêter la migration des radioéléments.

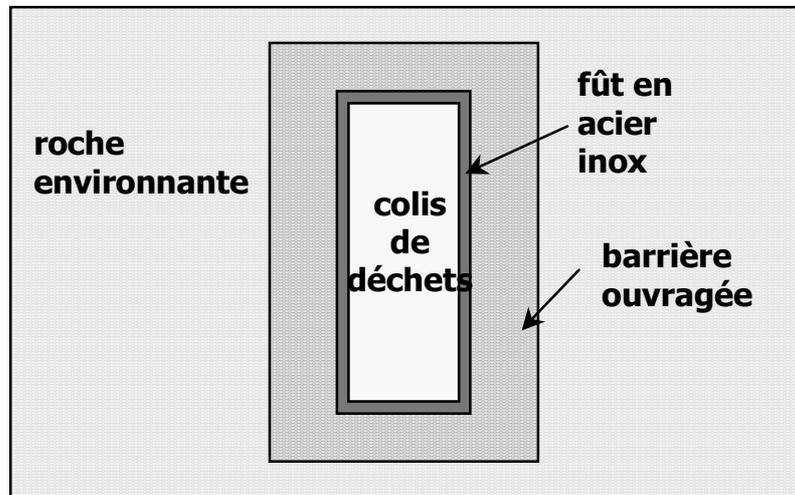


Figure 3 : Représentation schématique d'un site de stockage en profondeur

Dans l'optique d'un stockage à long terme, de nombreux matériaux de confinement sont à l'étude. Ils présentent tous les caractéristiques communes d'être des corps inorganiques susceptibles de supporter une dose cumulée de  $6.10^9$  grays, correspondant à environ  $10^6$  ans de stockage, et d'être obtenus par traitement thermique.

On peut distinguer les matériaux à phase vitreuse, les matériaux cristallins et les matériaux composites :

- Les matériaux à phase vitreuse

Il s'agit principalement des verres. Les verres utilisés ou envisagés sont le plus souvent de compositions silicoborates. Ils présentent des qualités intéressantes dues à leur aptitude à incorporer facilement la plupart des oxydes de produits de fission, à leur homogénéité et à leur faible porosité. La teneur en oxydes de produits de fission pourrait physiquement atteindre 25%. Cependant, une tendance se manifeste afin de réaliser des verres à plus basses teneurs (inférieure à 16 %) [5]. Cela permettrait d'améliorer les propriétés chimiques du verre et de réduire les problèmes posés par la dissipation de la chaleur au cours du stockage.

- Les matériaux cristallins

L'intérêt des recherches a rapidement été porté sur ce type de matrice, étant donné le caractère plus stable de l'état cristallin par rapport à l'état vitreux. On citera notamment les super-calcinats. Ils sont réalisés en mélangeant à la solution à traiter des additifs appropriés, de telle sorte qu'après calcination, le produit obtenu contienne les cristaux souhaités. Le produit synthétisé par calcination fait ensuite l'objet d'un traitement de consolidation, généralement un frittage, permettant l'obtention d'une céramique polycristalline. Les formes cristallines produites par ce procédé sont, par exemple, de type apatite ou monazite. Une autre céramique est à l'étude, de type "synroc", composée à base de titanates.

- Les matériaux composites

Il s'agit surtout des matériaux dits à matrice métallique. Leur intérêt réside dans l'évacuation de la chaleur au cours du stockage. Ils seraient utilisés en tant qu'enrobage de la matière radioactive (calcinat ou verre). Le métal formant la matrice serait un alliage à bas point de fusion.

Nous avons choisi de porter notre étude sur les apatites et de tester leur aptitude à confiner les déchets nucléaires, soient les actinides et les produits de fission. Des travaux antérieurs [6] ont déjà montré de bonnes capacités de rétention des apatites vis à vis des actinides. Nous avons donc voulu analyser le comportement des produits de fission dans l'apatite. Le choix de ce matériau cristallin repose sur ses propriétés structurales et physico-chimiques exposées ci dessous.

## II. Les apatites

Les apatites constituent le minéral phosphaté le plus abondant sur terre, existant principalement sous la forme de fluoroapatite ou de carbonate apatite. Tous les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la forme apatitique, la plus stable. De nombreux gisements de phosphates (Maroc, Israël) se sont formés par réaction entre le guano et des solutions phosphatées ou lors d'évaporation de mers et océans. Tous ces gisements couvrent la plupart des besoins mondiaux en phosphate pour les engrais et l'industrie chimique.

Parmi les matrices de confinement actuellement développées, les apatites présentent un réel intérêt, étant donné leurs données géologiques, structurales et physico-chimiques.

### A) Etude des apatites dans le cadre d'un stockage géologique : Oklo

L'utilisation des apatites pour le stockage géologique est envisagée depuis la découverte et l'étude du site d'Oklo, au Gabon [7].

En 1972, l'analyse isotopique d'un échantillon d'uranium naturel provenant du gisement d'Oklo a révélé une proportion en poids d'uranium 235 inférieure au pourcentage universel de 0,7254 %. La mise en évidence de cette anomalie conduisit à la conclusion que ce gisement avait été le siège de réactions nucléaires de fission en chaîne. Ces réactions ont eu lieu il y a environ deux milliards d'années, et ont duré près d'un million d'années. A cette époque, toutes les conditions furent réunies pour que différents foyers de réactions nucléaires se déclenchent : le rapport isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  était de 3,68 %, c'est à dire équivalent au degré d'enrichissement du combustible actuellement utilisé dans les centrales REP. Les réactions de fission ont pu s'amorcer grâce à une concentration de minerai suffisante pour atteindre la masse critique. La présence d'eau a pu agir comme modérateur des neutrons, de même que la présence en quantité convenable d'éléments neutrophages a pu permettre un contrôle de la réaction et éviter son emballement.

De nombreuses études ont été menées sur ce site depuis 1972, mettant en évidence la présence de seize zones de réaction, dont six situées en profondeur. Ces dernières, en raison de leur confinement pendant deux milliards d'années au sein d'un système géologique, représentent l'une des meilleures analogies de ce que peut être l'évolution, sur une très longue durée, d'un stockage de déchets radioactifs en milieu géologique profond. De nombreux

travaux ont donc été entrepris afin de fournir des renseignements précieux sur le conditionnement géologique des déchets radioactifs.

Ainsi, il a été montré que des cristaux d'apatites retrouvés sur certaines zones de réaction avaient cristallisé pendant les réactions nucléaires, incorporant dans leur structure ou sous forme d'inclusions, des éléments tels que l'uranium, le vanadium, l'iode, le strontium, les terres rares légères, le molybdène ou le plutonium [8]. Les apatites se sont comportées en véritable matrice de confinement sur des temps géologiques, d'où l'idée de les étudier et de les utiliser comme matériau de stockage des déchets de haute activité.

## B) Structure et propriétés des apatites

Les apatites sont des minéraux de formule générale  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$ , où X peut être, par exemple, un ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ . On parle alors de chlorapatite, d'hydroxyapatite ou de fluoroapatite.

### 1) Structure cristalline de l'apatite

Les apatites cristallisent dans le système hexagonal, avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ . La maille primitive de l'apatite est un hexaèdre de côtés  $a$ ,  $b$  et  $c$  tels que  $a$  et  $b$  soient égaux, mais différents de  $c$ . Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  sont égaux à  $90^\circ$  et  $\gamma$  (angle entre  $a$  et  $b$ ) est égal à  $120^\circ$ .

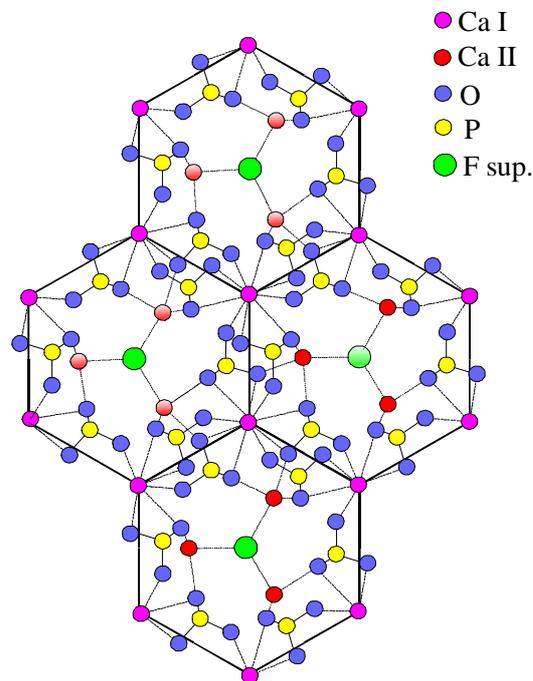


Figure 4 : Projection selon l'axe  $c$  de la structure de l'apatite

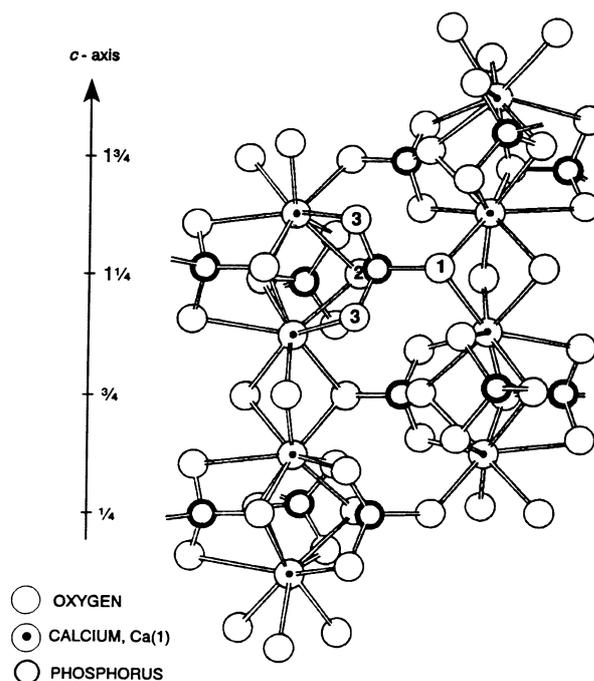


Figure 5 : Projection, le long de l'axe c, de la structure de l'apatite

L'arrangement quasi compact des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  constitue le squelette de la structure apatitique et fait apparaître deux types de tunnels. Le premier tunnel a un diamètre égal environ à 0,25 nm. Il est occupé par des cations  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces cations sont au nombre de quatre par maille, tous à la même cote z, et sont liés à neuf atomes d'oxygène. Ces sites de calcium sont notés Ca(I), ils ont une symétrie de type  $\text{C}_3$ .

Le second type de tunnel, de diamètre plus important (de 0,3 à 0,45 nm), abrite un second type de calcium, noté Ca(II). On en compte six par maille, ils sont entourés de six atomes d'oxygène et d'un anion X. Les Ca(II) sont situés aux niveaux  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Les anions X<sup>-</sup> sont situés sur cet axe sénaire, au centre des triangles formés par les Ca(II).

## 2) Les substitutions dans le réseau apatitique

Les apatites sont connues pour leurs propriétés à accepter un grand nombre de substitutions dans leur réseau, conduisant à la formation de solutions solides totales ou partielles (cf. tableau 1).

On définit deux types de substitution. Le premier type consiste en un échange d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ou  $\text{OH}^-$  par d'autres ions de même charge mais de taille différente. Cela a pour conséquence une légère déformation de la maille.

Le second type de substitution s'effectue par le remplacement d'un ion par un autre ion de charge et/ou de taille différente. La mise en œuvre de cette substitution nécessite des compensations de charge : ainsi la substitution d'un ion  $\text{Ca}^{2+}$  par un cation trivalent comme une terre rare peut se faire de plusieurs manières [9]:

- Par l'introduction d'un ion monovalent :  $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+} + \text{Na}^+$
- Par la substitution couplée avec un groupement tétravalent :  

$$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{TR}^{3+} + \text{SiO}_4^{4-}$$

- Par l'introduction d'un ion divalent en remplacement d'un anion fluor :  

$$\text{Ca}^{2+} + \text{F}^- \rightarrow \text{TR}^{3+} + \text{O}^{2-}$$
- Par remplacement d'un ion divalent par une lacune ( $\Theta$ ) :  

$$3 \text{Ca}^{2+} \rightarrow 2 \text{TR}^{3+} + \Theta$$

Tableau 1 : Les principales substitutions des apatites [8]

substitution $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{x+}$	substitution $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{XO}_4^{x-}$	substitution $\text{F}^- \rightarrow \text{X}^{x-}$
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{VO}_4^{3-}$	$\text{Cl}^-$
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{AsO}_4^{3-}$	$\text{Br}^-$
$\text{Cd}^{2+}$	$\text{SiO}_4^{4-}$	$\text{I}^-$
$\text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{OH}^-$
$\text{Eu}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{O}_2^-$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{CrO}_4^{3-}$	$\text{CO}_3^-$
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{S}^{2-}$
$\text{Na}^+$		lacune
$\text{K}^+$		
$\text{Al}^{3+}$		
$\text{U}^{4+}$		
$\text{Pu}^{4+}$		
lacune		

Les apatites sont donc des édifices stables pouvant tolérer d'importants écarts à leur stoechiométrie.

L'apatite naturelle contient généralement de nombreux éléments, elle est susceptible d'incorporer un tiers de la classification périodique. Tooms *et al.* [10] ont ainsi dosé une quinzaine d'éléments, dont Ce, La, Y, Cu, Mn, Mo, Sr, V et Zr. Il a également été trouvé certaines britholites (apatites silicatées) contenant jusqu'à 50 % en masse d'uranium, thorium et terres rares légères [11].

### 3) Résistance à l'irradiation

Les apatites phosphocalciques naturelles sont des minéraux qui ne sont jamais retrouvés dans l'état métamicté. Le phénomène de métamictisation est la détérioration du réseau cristallin sous l'effet de la radioactivité.

Les effets des rayonnements ionisants dans la matière sont connus : lorsqu'une particule chargée rentre en mouvement dans une matrice, elle transmet une partie de son énergie aux atomes du milieu et les transfère d'une position énergétiquement stable vers un état moins stable, créant ainsi des dégâts d'irradiation.

Ce phénomène se produit naturellement dans les apatites qui sont les minéraux hôtes de l'uranium par excellence. De fait, certaines apatites, comme celles d'Oklo, contiennent des

quantités importantes d'actinides. Le réseau apatitique est donc le siège de réactions de fission et de désintégrations alpha. A Oklo, les apatites ont subi des doses d'irradiation de l'ordre de  $2.10^{23}$  alpha.cm<sup>-3</sup>, soit 2000 fois plus que la dose qu'aura à subir une matrice de confinement de déchets de haute activité pendant un million d'années. Or, leur structure cristalline est intacte [8].

La résistance à l'irradiation de l'apatite est liée à son réseau cristallin qui a la propriété de se restructurer sous l'effet de la chaleur. Une légère augmentation de température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou les particules alpha reviennent à leur position initiale. Ce mécanisme d'auto-guérison des défauts est connu pour tous les solides isolants mais a la particularité, pour les apatites, de se produire à basse température, dès 60°C. Ainsi, le maintien d'une apatite à 130°C pendant 10 000 ans suffirait à recuire 50 % des traces de fission. Pour comparaison, il faudrait recuire un zircon à 350 °C pendant 10 000 ans pour obtenir le même taux de guérison [8].

Ces phénomènes de recombinaison thermique des défauts d'irradiation ont été très étudiés dans les apatites naturelles, dans le cadre d'applications thermochronologiques [12] [13]. En effet, les traces de fission qu'elles contiennent sont les témoins de l'histoire thermique du minéral. Ces études ont pu établir que l'effacement des traces de fission est descriptible par une loi d'Arrhénius [14] [15] [16].

Le recuit des défauts d'irradiation dans les apatites est un élément favorable pour sa future utilisation dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. En effet, la radioactivité ambiante va entraîner une augmentation de la température, qui pourra être localement de l'ordre de 350°C les premières années de stockage. Cette chaleur aura donc un effet stabilisateur sur l'apatite.

## C) Utilisation des apatites dans les stockages géologiques

A l'heure actuelle, on envisage trois utilisations possibles des apatites : en tant que matrice de confinement, matériau de bourrage ou comme constituant des barrières ouvragées.

### 1) Matrice de confinement

La matrice de confinement est le matériau utilisé afin d'immobiliser les radionucléides sous la forme d'un bloc compact. Ce matériau doit posséder certaines propriétés, notamment de fixation des éléments, de résistance à la température et à l'irradiation. Il doit en outre avoir une faible solubilité dans l'eau et être stable à long terme. Actuellement, ce sont les verres nucléaires qui sont utilisés. Afin d'améliorer la gestion des déchets nucléaires, des recherches sont menées afin de séparer sélectivement les radionucléides. Il est donc nécessaire de trouver des matrices de confinement spécifiques pour chacun de ces radioéléments.

Parmi les différentes matrices minérales étudiées, l'apatite semble répondre à une grande partie des conditions nécessaires pour constituer une bonne matrice de confinement. On a vu que sa structure peut tolérer de nombreuses substitutions, même celles entraînant des écarts importants à sa stœchiométrie. De plus, elle possède une très bonne tenue à l'irradiation, la température favorisant la reconstitution des défauts d'irradiation. En outre, la solubilité de l'apatite est rétrograde, c'est à dire qu'elle diminue quand la température augmente.

Deux types d'apatite silicatée ont déjà été étudiés, candidats potentiels au remplacement des verres nucléaires. Il s'agit d'une fluoroapatite et d'une oxyapatite, qui possèdent toutes les propriétés présentées précédemment : faible solubilité, bonne tenue à l'irradiation, stable chimiquement et thermiquement, pouvant intégrer dans leur structure de

nombreuses substitutions. Ces apatites, dopées avec des terres rares, ont été soumises à différents types de rayonnement [17] : auto-irradiation  $\alpha$  par dopage au  $^{244}\text{Cm}$ , irradiation  $\alpha$  externe par une source de  $\text{PuO}_2$ , irradiation  $\gamma$  par une source de cobalt 60 et irradiation électronique. Les résultats montrent que les rayonnements  $\gamma$  et  $\beta^-$  n'ont aucun effet sur la matrice. Par contre, les rayonnements  $\alpha$  entraînent une dilatation du matériau due à l'accumulation des défauts. Elle est caractérisée par une augmentation du volume de la maille élémentaire. Ce phénomène varie en fonction de la provenance du rayonnement  $\alpha$  : dans le cas des apatites dopées au curium, un nombre de désintégrations de  $2,5 \cdot 10^{18}$  par gramme entraîne une augmentation de volume de 4,9 %. Dans le cas d'une irradiation externe, la dilatation est trois fois moins importante, pour une même dose d'alphas.

Il a également été montré que l'auto-irradiation  $\alpha$  entraîne une amorphisation du matériau. Ainsi, l'apatite dopée au curium, ayant subi un nombre de désintégrations cumulées de  $3,5 \cdot 10^{18}$   $\alpha$  par gramme, est devenue amorphe à 80 %. En se basant sur des estimations d'activités des colis calculées par Ewing *et al.* [4], ce nombre de désintégrations correspond à un temps de stockage de l'ordre de trois millions d'années, ceci pour une matrice chargée à 25% massique. Par contre, l'irradiation  $\alpha$  externe n'a pas entraîné d'amorphisation du matériau, ce qui s'explique aisément par le fait que l'endommagement provoqué par les  $\alpha$  est superficiel. Ces derniers ont en effet un parcours de seulement quelques microns dans l'apatite.

Un autre effet de l'auto-irradiation  $\alpha$  est relatif à une variation du produit de solubilité de l'apatite. En effet, la présence de défauts provoque une solubilité accrue en milieu aqueux. D'après Ewing *et al.* [4], cette augmentation est due au taux de désordre provoqué par l'auto-irradiation.

Néanmoins, ces résultats montrent que l'apatite peut être envisagée en tant que matrice de confinement, vu sa bonne résistance aux rayonnements et son faible taux de dilatation. Ainsi, Boyer *et al.* [18] ont mis au point une méthode de synthèse d'apatites silicatées contenant du lanthane (analogue chimique des actinides). De plus, un procédé de conditionnement de déchets radioactifs par utilisation des apatites silicatées comme matrice de confinement a été breveté [19]. Une matrice de conditionnement de l'iode a également été mise au point par synthèse d'iodoapatite vanadoplombeuse [20].

## 2) Matériau de bourrage

On se place ici dans le cas d'un stockage direct. Les éléments du combustible irradié sont placés directement dans un conteneur, l'espace restant étant comblé avec un matériau de bourrage tel que du sable ou du calcin de verre. En cas de rupture du conteneur, le matériau de bourrage doit assurer la rétention des radionucléides, notamment en présence d'eau.

Etant donné les tonnages d'apatite élevés nécessaires, il n'est pas envisageable, économiquement parlant, d'utiliser une apatite synthétique. Pour cette raison, Carpena *et al.* [21] ont breveté un procédé de traitements d'apatites naturelles. Ces dernières sont très bon marché car disponibles en quantités pratiquement illimitées. D'après ces auteurs, un broyage suivi d'un traitement par  $\text{HNO}_3$  permettraient de rendre des apatites naturelles aussi performantes que des apatites synthétiques.

### 3) Utilisation dans la barrière ouvragée

La barrière ouvragée sera interposée entre le colis de déchets et la formation géologique. L'utilisation d'apatites naturelles ou de synthèse peut intervenir comme barrière chimique, empêchant ou limitant la migration de radionucléides vers la biosphère.

Cette barrière sera composée d'un ciment, qui devra posséder de bonnes propriétés mécaniques et une faible porosité. Un ciment contient naturellement des phosphates. Revertegat *et al.* [22] ont étudié différentes compositions de ciment en faisant varier les teneurs de chaque constituant. Ils ont ainsi obtenu des ciments caractérisés par un rapport Ca/P différents. Quel que soit ce rapport, on note toujours la présence de cristaux d'hydroxyapatite dans la composition finale du ciment. Par contre, la quantité d'apatite varie avec le rapport Ca/P final : la teneur en apatite est constante quand le rapport Ca/P est compris entre 0,86 et 1,15. Dès que le rapport Ca/P est supérieur à 1,15 la teneur en apatite augmente jusqu'à un maximum correspondant à une valeur Ca/P de 1,25.

Les propriétés mécaniques des ciments dépendent également du rapport Ca/P, les meilleures performances étant obtenues pour  $\text{Ca/P} \geq 1,2$ . Elles correspondent donc au ciment contenant le plus fort taux d'hydroxyapatite.

Il est donc possible d'utiliser conjointement les propriétés mécaniques des ciments, indispensables en cas de rupture du confinement, avec les propriétés des apatites, notamment pour ralentir l'éventuelle migration des radionucléides dans la biosphère.

Nous avons donc vu que les apatites, de par leurs structures et leurs propriétés physico-chimiques, peuvent être utilisées dans le cadre d'un stockage géologique des déchets nucléaires. Notre étude étant axée sur le comportement des produits de fission molybdène, technétium et iode dans les apatites, nous allons présenter les produits de fission, déchets de l'industrie électronucléaire.

## III. Les produits de fission

### A) Formation

La fission de l'uranium 233 engendré dans le cycle du thorium, de l'uranium 235 ou du plutonium 239 donne naissance à deux fragments, appelés produits de fission, dont la distribution en masse est représentée sur la figure 6. On peut remarquer que cette distribution se caractérise par deux maxima, un vers les masses 100 et l'autre vers les masses 135.

La majorité des produits de fission sont des isotopes instables à période très courte. Ainsi, dans le combustible irradié provenant des réacteurs à eau pressurisée, après trois ans de refroidissement en piscine, seulement 20 % du zirconium présent est radioactif et 9 % pour le ruthénium. Quant au molybdène et au lanthane, ils sont présents uniquement sous une forme stable. En fait, les produits de fission radioactifs représentent, en masse, à peine 12 % de la totalité des produits de fission [23].

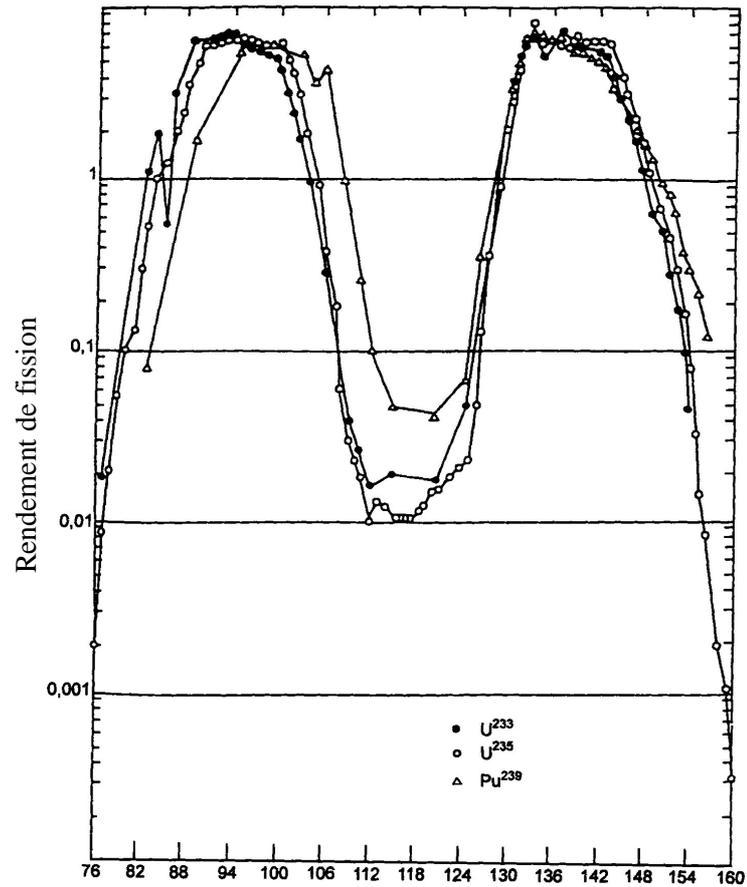


Figure 6 : Distribution en nombre de masse des fragments de fission induite par des neutrons thermiques pour les noyaux  $^{233,235}\text{U}$  et  $^{239}\text{Pu}$ .

Tableau 2 : Inventaire des produits de fission à vie longue dans le combustible nucléaire utilisé de référence [1].

Élément	Isotope	Période (années)	Masse g/t d'uranium
Tc	99	$2,1 \cdot 10^5$	810
Zr	93	$1,5 \cdot 10^6$	710
Cs	135	$2,3 \cdot 10^6$	360
Pd	107	$6,5 \cdot 10^6$	200
I	129	$1,6 \cdot 10^7$	170
Sn	126	$1,0 \cdot 10^5$	20
Sm	151	90	16
Se	79	$6,5 \cdot 10^4$	4,7

On distingue alors deux catégories :

- Les produits de fission à vie moyenne (PFVM) ont une période de l'ordre de 30 ans. Ils constituent environ un tiers des PF actifs, ce sont principalement le  $^{90}\text{Sr}$  et le  $^{137}\text{Cs}$ .
- Les produits de fission à vie longue (PFVL) ont une période supérieure à 30 ans. Un inventaire de ces éléments est donné dans le tableau 2.

Les produits de fission sont également caractérisés par la diversité de leurs propriétés chimiques (cf. tableau 3).

*Tableau 3 : Répartition selon la famille chimique des produits de fission [1]. Les masses données sont des valeurs indicatives, pour un combustible EDF enrichi, après trois ans de fonctionnement.*

Famille chimique	Masse en kg/t U
Yttrium et lanthanides	10
Gaz rares (Kr, Xe)	5
Alcalins (Cs, Rb)	4
Zirconium	4
Ru, Rh, Pd	4
Molybdène	3
Alcalino-terreux (Sr, Ba)	2
Technétium	1
Chalcogènes (Se, Te)	0,5
Divers (Ag, Cd, Sn, Sb..)	0,3
Halogènes (I, Br)	0,2

Mis à part les produits de fission volatils, la plupart des PF forment des phases solides à l'intérieur du combustible. On distingue trois types de comportement : ceux qui forment des précipités métalliques (Mo, Tc, Ru, Rh, Pd...), ceux qui forment des précipités d'oxydes (Rb, Cs, Ba, Mo...) et ceux qui sont oxydés mais dissous dans la matrice (notamment les lanthanides).

Dans ce contexte, nous nous intéresserons particulièrement à deux types de produits de fission, représentatifs de la masse des PF formés, mais qui ont également des propriétés chimiques différentes : la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  et l'iode.

## B) La filiation $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$

L'intérêt de l'étude de cette filiation est double. Tout d'abord, la masse 99 est une des plus abondantes puisqu'elle est produite dans 6 % des fissions. Ainsi, après trois années de fonctionnement en centrale, on retrouve dans le combustible EDF usagé,  $810 \text{ g.t}^{-1}$  de technétium [1]. Il faut noter cependant que la quantité de technétium formé augmente avec le taux de combustion. Elle atteint  $2,5 \text{ kg.t}^{-1}$  dans les réacteurs à neutrons rapides (RNR).

D'autre part, 100 % du technétium formé par fission est sous la forme de l'isotope 99, de longue période (210 000 ans). Comparativement aux actinides par exemple, le technétium est peu radiotoxique. Par contre, son danger réside dans sa grande mobilité, due à la forme chimique sous laquelle il se trouve généralement : l'anion pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$ . De plus, au bout de 20000 ans, l'activité du  $^{99}\text{Tc}$  deviendra supérieure à l'activité cumulée des émetteurs alpha [5].

Chez l'homme, cet anion se fixe sur la glande thyroïdienne. Cette propriété est d'ailleurs utilisée en médecine nucléaire pour réaliser de l'imagerie médicale.

### 1) Le molybdène dans le cycle

De par le potentiel d'équilibre du couple  $\text{Mo}/\text{MoO}_2$ , le molybdène peut se trouver simultanément sous deux formes dans le combustible nucléaire : sous forme métallique ou sous forme oxydée, la teneur dans chacune des deux phases variant avec le taux de combustion. A faible taux de combustion, le molybdène se trouve essentiellement sous forme métallique dans les inclusions de Mo, Ru, Rh, Tc, Pd. La teneur en molybdène peut aller jusqu'à 30 % massique.

La taille de ces inclusions dépend de la température : de 10 à 100 nm dans des pastilles REP, on trouve, dans des pastilles RNR, ces inclusions métalliques avec une taille variant de un micron en périphérie des pastilles, à une dizaine de microns au centre de celles-ci.

Jusqu'à un taux de combustion de 7 ou 8 %, la plus grande partie du molybdène est sous forme métallique. Au-delà d'un taux de 10 %, il n'en reste qu'une petite proportion, le reste étant passé à l'état oxydé. Il est intéressant de noter que dans ce cas, le molybdène est localisé de manière préférentielle à l'interface pastille-gaine [24]. Il y a donc une migration du Mo vers les zones froides du combustible. On le retrouve alors sous la forme d'un molybdate  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  [25].

Le coefficient de diffusion du molybdène dans l'oxyde d'uranium [26] étant très faible, on pouvait s'attendre à ce qu'il n'y ait pas de migration en masse du molybdène dans le combustible. Aussi, plusieurs hypothèses ont été émises afin d'expliquer ce phénomène : la première hypothèse repose sur la migration du molybdate de césium. Cependant, Kleykamp [27] suggère que la forme chimique sous laquelle migre le molybdène est  $\text{MoO}_3$ , considérant l'instabilité de  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  à haute température et sous l'influence de l'irradiation.

Pendant le procédé PUREX, le molybdène qui était sous la forme d'inclusions métalliques reste avec les fines de dissolution [5]. Le reste est dissous dans la solution de produits de fission et est donc vitrifié. Il faut noter que, bien que le molybdène soit inactif, il pose un problème majeur à ce stade du conditionnement. En effet, le verre utilisé (le R7T7) est de composition silicatoboraté. Or, l'oxyde de molybdène ayant une solubilité très faible dans le réseau silicaté, il conduit à une séparation de phases avec rejet de produit molybdique très fluide entraînant du sodium, mais surtout des espèces radioactives comme le césium, le lanthane et le strontium [5]. Afin d'améliorer l'homogénéité du verre R7T7, il est nécessaire d'y ajouter de l'oxyde de bore ou de substituer les groupements  $\text{Na}_2\text{O}$  par  $\text{CaO}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ .

## 2) Le technétium dans le cycle

Contrairement au molybdène, le technétium est uniquement présent dans le combustible sous la forme d'inclusions métalliques.

Dans les opérations de retraitement, le technétium est séparé en deux flux : en solution avec les autres produits de fission, et dans la fraction non dissoute (les fines de dissolution, solides). La proportion du Tc restant dans les fines est fortement dépendante du type de combustible retraité : pour un combustible de type UOX, on y retrouve 15 % du Tc ; dans un combustible de type MOX, 45% du Tc reste dans les fines, et après retraitement du combustible de type MOX utilisé dans les centrales RNR, 95 % du technétium reste dans les fines de dissolution [28].

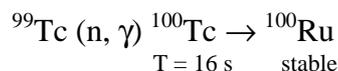
De plus, le technétium pose un double problème lors du procédé PUREX [29] : en effet, dans la solution de dissolution, il se trouve sous la forme de pertechnétate  $\text{TcO}_4^-$ . Or, sous cette forme chimique, il est totalement extractible par le tri-butyl phosphate (TBP), le solvant utilisé pour séparer l'uranium et le plutonium des produits de fission. La réaction d'extraction est la suivante :



De fait, le technétium est extrait en grande partie avec le zirconium(IV) tout d'abord, puis avec l'uranium et le plutonium. Il est donc nécessaire d'effectuer une opération supplémentaire afin de reextraire le technétium.

De plus, le principe de l'extraction du plutonium par PUREX est de transformer le Pu(IV) en Pu(III). Ce dernier est stabilisé par la présence d'hydrazine. Or, le technétium a la propriété de décomposer l'hydrazine en milieu nitrique. Sa présence gêne d'autant plus les opérations de séparation des actinides majeurs.

Actuellement, le technétium est mélangé aux autres produits de fission qui sont ensuite vitrifiés. Cependant, le technétium est bon candidat pour la transmutation, étant donné qu'il est monoisotopique. Ainsi, des études sont menées afin de le séparer sélectivement et de l'incorporer dans des matrices de type oxyde. La transmutation en isotope stable se fera par capture neutronique :



Des recherches sont également menées afin de récupérer le technétium restant dans les fines de dissolution, il se trouve alors sous la forme d'alliages monophasés avec Mo, Ru et Rh.

## C) L'iode

Cet élément est produit par fission avec un rendement de 1 %, sous la forme de trois isotopes : l'iode 129, qui a une période de 16 millions d'années est le principal (81 %), mais il y a aussi l'iode 131 d'une période de 8 jours et l'iode stable 127. De fait, après les trois années de refroidissement des barres de combustibles irradiées, il ne reste pratiquement que l'iode 129, l'iode 131 ayant disparu par décroissance. Dans le combustible EDF usagé, on en retrouve alors  $170 \text{ g.t}^{-1}$  d'uranium. C'est donc un des produits de fission à vie longue les plus abondants. Dans le combustible, il est sous la forme d'iodure de césium, soluble.

L'iode fait partie des produits de fission volatils. Ainsi, en réacteur, il est un des premiers radioéléments à s'échapper en cas de rupture de gaine. Il passe alors en solution dans l'eau du circuit primaire des REP. Les quantités ainsi dégagées à la centrale sont très faibles en fonctionnement normal. Dans la pratique cependant, l'iode n'est libéré du combustible que lors de sa dissolution au cours du retraitement.

Lors de la mise en solution du combustible, l'iode se libère par contact avec l'acide nitrique à ébullition. Suite à l'oxydation de l'iodure de césium, l'iode élémentaire se dégage sous forme de gaz. Il est alors piégé sur un support de nitrate d'argent. Néanmoins, 95 % de l'iode issu du retraitement est rejeté dans la nature (mer ou atmosphère). Quant aux filtres, ils sont recueillis en tant que déchets technologiques et entreposés.

Des études sont actuellement développées afin d'améliorer le piégeage de l'iode lors du retraitement du combustible et de le conditionner sous la forme d'une matrice stable à long terme. En effet, l'iode 129 possède, en raison de sa longue durée de vie, une activité spécifique faible. Cependant, il est actif sur une longue période, migre facilement dans l'environnement et comme le technétium, se concentre volontiers sur un organe critique (la thyroïde). Dans l'optique d'un stockage géologique, l'iode 129 est donc un des principaux radionucléides potentiellement radiotoxiques.

Nous allons donc tester les capacités de rétention de l'apatite, sous traitement thermique, vis-à-vis de deux types de produits de fission : un volatil (l'iode) et une filiation (molybdène-technétium) dont les éléments conduisent, dans certaines conditions, à la formation d'oxydes volatils. Pour cela, nous avons couplé des méthodes d'analyse par faisceaux d'ions et des techniques de caractérisation chimique, qui sont exposées dans la partie suivante.

# Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Notre étude a été effectuée sur deux types de matériaux : de l'hydroxyapatite de synthèse et un monocristal de fluoroapatite. Leur caractérisation est exposée dans la première partie de ce chapitre. Puis, nous détaillerons les différentes techniques utilisées lors de notre étude. Les éléments ont été introduits dans les échantillons par implantation ionique. Après recuit sous air ou sous vide, leur comportement a été analysé par RBS ou par spectrométrie gamma. Les résultats obtenus nous ont permis de caractériser le mode de migration des produits de fission dans l'apatite, et dans le cas d'un processus de diffusion, d'en déduire les coefficients de diffusion des éléments dans l'apatite. Enfin, nous avons utilisé l'XPS et le XANES afin de caractériser chimiquement les espèces implantées au cours des recuits.

## I. Caractérisation du matériau apatite

Cette partie expose les méthodes de préparation des échantillons et leurs caractérisations physico-chimiques.

### A) Préparation des échantillons d'apatite

#### 1) La fluoroapatite

Nous avons choisi de nous intéresser à la fluoroapatite, monocristalline, en tant que matériau modèle, afin de mieux appréhender les études sur un matériau polycristallin plus complexe qu'est l'hydroxyapatite.

La fluoroapatite employée dans ce travail provient du gisement de Durango, au Mexique. Elle se présente sous la forme de monocristaux centimétriques. Sa formule précise résulte d'analyses par activation neutronique et microsonde électronique [30] :



où TR représente une terre rare. Ses paramètres de maille sont  $a=b=9,398 \text{ \AA}$  et  $c=6,878 \text{ \AA}$ .

Les monocristaux ont été découpés perpendiculairement à l'axe c à l'aide d'une scie diamantée, afin d'obtenir des échantillons de deux millimètres d'épaisseur. La surface d'analyse a ensuite été polie avec des papiers abrasifs et des pâtes diamantées, jusqu'à un

grain d'un micron. Après polissage, les échantillons ont été recuits à 300°C à l'air, durant douze heures, afin d'éliminer les défauts de surface créés par les contraintes du polissage.

## 2) L'hydroxyapatite

Nous avons utilisé de l'hydroxyapatite industrielle commercialisée par la société Bio-Rad, référencée « DNA grade Bio-gel HTP ». Cette hydroxyapatite a été choisie comme référence au sein des équipes du GDR PRACTIS travaillant sur les apatites. Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie comprise entre 30 et 75  $\mu\text{m}$ .

Sa particularité est de contenir une certaine quantité de sodium et d'être légèrement déficiente en  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour compenser cela, elle possède une légère quantité d'anions  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Sa formule exacte est la suivante [31] :



Les paramètres de maille sont  $a=b=9,46 \text{ \AA}$  et  $c=6,88 \text{ \AA}$ .

Afin d'effectuer nos expériences, cette apatite a été conditionnée sous forme de pastilles de treize millimètres de diamètre, à l'aide d'une presse hydraulique, sous une pression de cinq tonnes par  $\text{cm}^2$ , soit 0,4 Gpa.

## B) Caractérisation structurale et morphologique

Les monocristaux de fluoroapatite de Durango étant largement étudiés dans la littérature [30], nous avons focalisé notre attention sur la caractérisation de l'hydroxyapatite Bio-Rad.

### 1) Caractérisation cristallographique par diffraction X

La diffraction X permet de caractériser de façon univoque la cristallographie d'un composé. En effet, un échantillon bombardé par un faisceau monochromatique de rayons X produit des faisceaux diffractés selon la loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1)$$

avec :

$d$  : distance entre les plans de diffraction

$\theta$  : angle de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

Dans le cas d'échantillons polycristallins comme l'hydroxyapatite, on admet que la partie irradiée de la pastille contient un très grand nombre de cristallites, à orientations parfaitement aléatoires.

Cette étude a été réalisée au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Le rayonnement X incident monochromatique provient d'une anticathode de cuivre excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique. Un monochromateur sélectionne la raie  $\text{K}\alpha$ .

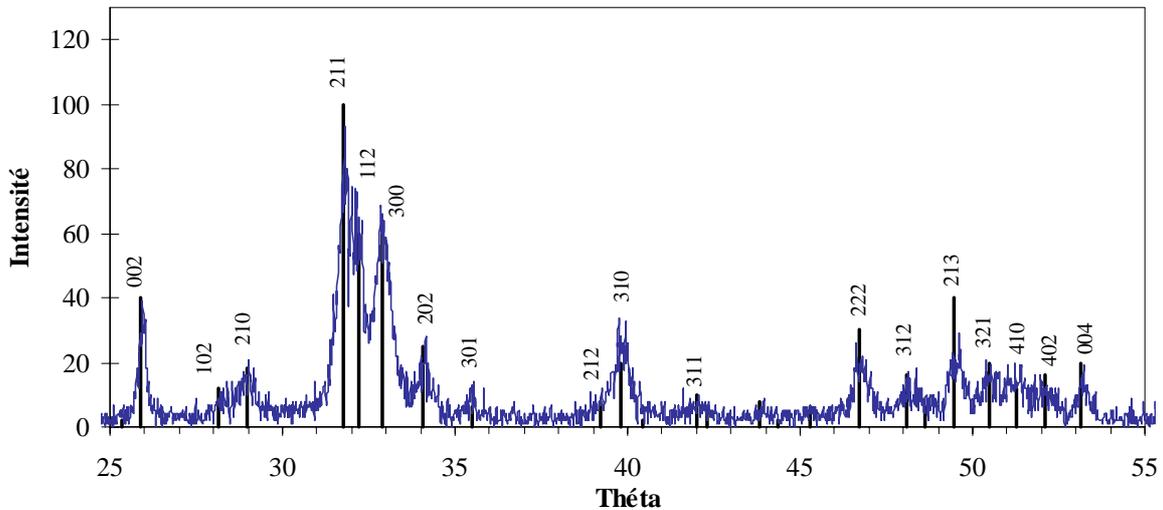


Figure 7: Spectre de diffraction X d'une pastille d'hydroxyapatite implantée en molybdène. Les traits correspondent aux caractéristiques de l'hydroxyapatite issues des fiches ASTM.

Nous avons effectué les spectres de diffraction X de la poudre d'hydroxyapatite, de pastilles vierges et de pastilles implantées. Tous ces spectres sont identiques, l'un d'eux est représenté sur la figure 7.

On constate que l'on retrouve les raies caractéristiques de l'hydroxyapatite et l'absence de raies parasites. De plus, les intensités relatives des raies sont bien respectées. En conclusion, la diffraction X nous assure que la phase minérale étudiée est bien conforme à l'hydroxyapatite.

## 2) Morphologie par microscopie électronique à balayage

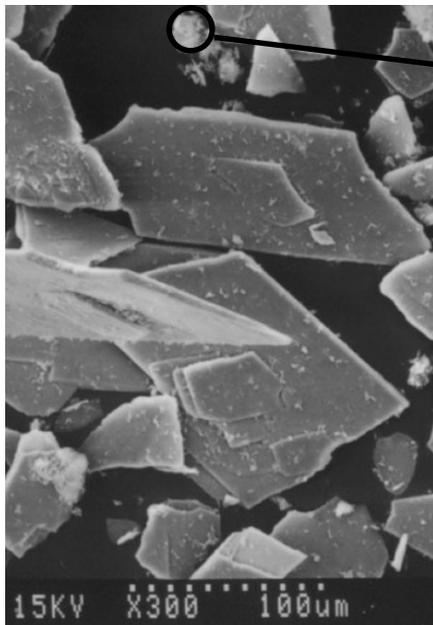
Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est le suivant : lorsque l'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons, il est le siège de divers phénomènes dont la diffusion et la diffraction d'électrons ainsi que l'émission d'électrons secondaires. Chacune de ces émissions peut donner lieu à la formation d'une « image » si l'on dispose d'un détecteur transformant son intensité en signal électrique. Le signal électrique du détecteur ad hoc, après amplification, sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet. L'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, d'où une correspondance entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. La microscopie électronique peut être couplée avec l'analyse X dispersive en énergie.

Tout au long de notre étude, nous avons utilisé le mode de détection des électrons secondaires car le contraste obtenu est optimal.

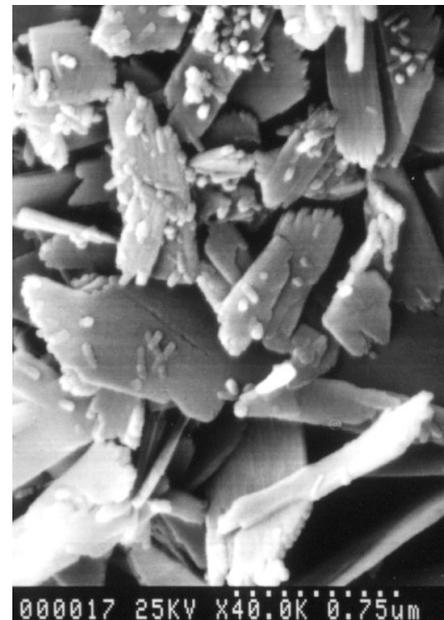
### a) Observation de la poudre BIO-RAD

Elle se présente sous la forme de cristaux de forme rectangulaire d'épaisseur fine, que nous nommerons « plaquette » (cliché 1). Leur taille moyenne est de 100  $\mu\text{m}$  de long et 50  $\mu\text{m}$  de large.

De plus, nous remarquons la présence d'une seconde structure, de forme sphérique. L'observation à plus fort grossissement (cliché 2) montre qu'il s'agit en fait d'un amas de plaquettes, du même type que celles déjà observées, mais de plus petite taille (quelques microns). La poudre Bio-Rad est donc constituée de cristaux de même nature (les plaquettes). Cette structure est connue pour être caractéristique d'une synthèse en milieu aqueux [32], ce qui est le cas de cette hydroxyapatite. De plus, on remarque que la dispersion en taille des plaquettes est importante.

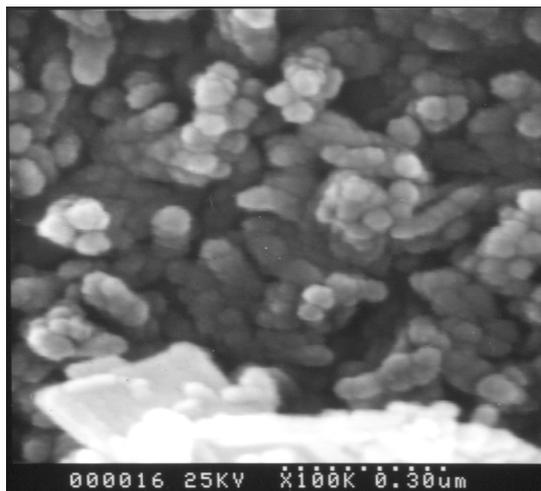


*Cliché 1 : poudre d'hydroxyapatite Bio-Rad (grossissement x 300)*

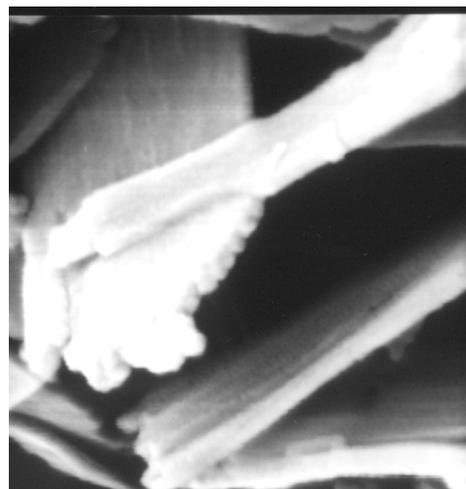


*Cliché 2 : Sous-structure en pelote (grossissement x 40 K)*

Cependant, ces plaquettes ne sont que la structure apparente de la poudre. En effet, leur observation sous un grossissement de 100 000 montre qu'il s'agit d'un assemblage de cristallites (clichés 3 et 4). Ces derniers ont la forme de prismes, caractéristiques d'une structure hexagonale. Ils ont une taille régulière, mais bien plus réduite, d'une vingtaine de nanomètres. Cette observation est en bon accord avec les dimensions retrouvées dans la littérature [33].



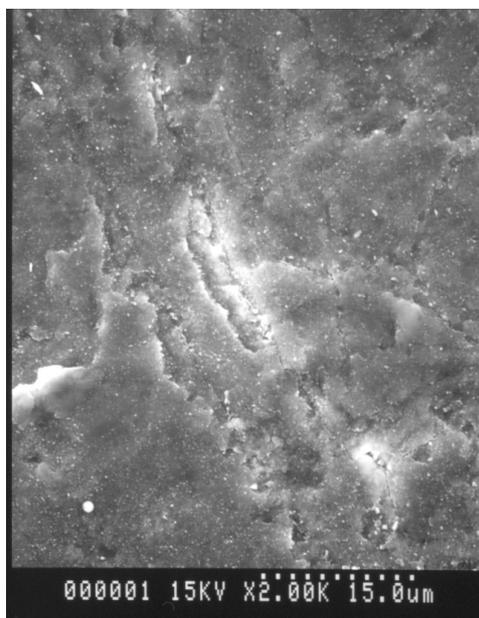
*Cliché 3 : vue à la surface d'un cristal d'apatite (grossissement x 100 K)*



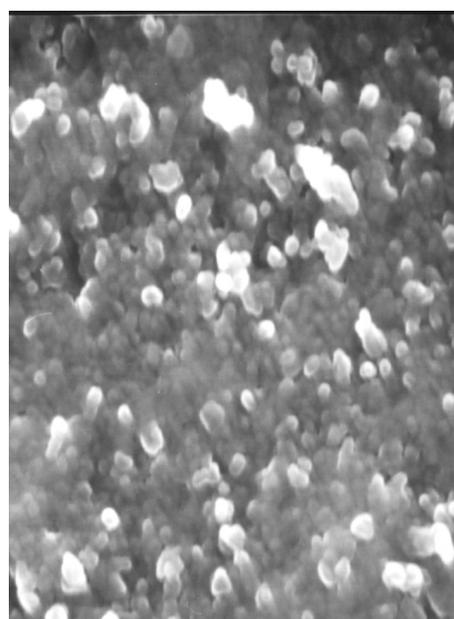
*Cliché 4 : vue sur la tranche d'un cristal (grossissement x 100 K)*

### **b) Apatite pastillée**

La poudre d'apatite est ensuite pastillée, sous une pression de 5 bars. L'analyse au MEB nous montre que la surface des pastilles n'est pas très plane (cliché 5). On voit notamment la présence de nombreuses fissures, longues de quelques microns. Néanmoins, à plus fort grossissement (cliché 6), on observe toujours les cristallites hexagonales, identiques à celles observées sur la poudre. Donc le pastillage ne détruit pas la structure des cristaux d'apatite en surface.



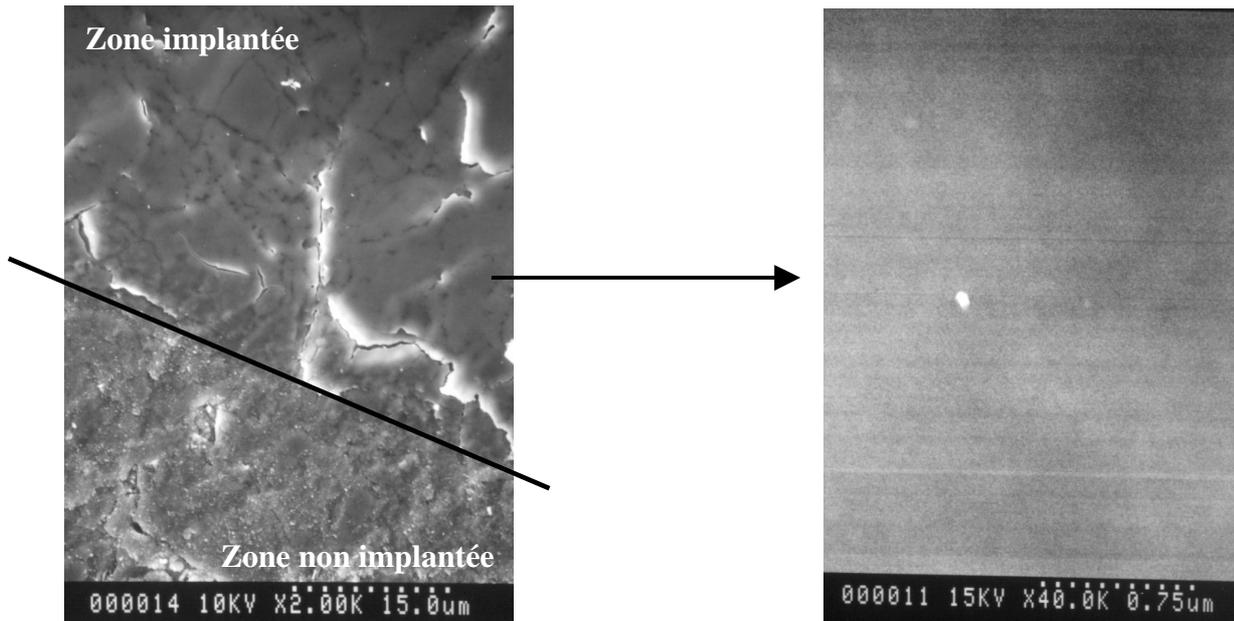
*Cliché 5 : surface d'une pastille (grossissement x 2 K)*



*Cliché 6 : surface d'une pastille (grossissement x 40 K)*

### c) Influence de l'implantation

Les pastilles ont été implantées à 200 keV, à une dose de  $5.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> en molybdène. A faible grossissement (cliché 7), on voit immédiatement que l'état de surface des pastilles est meilleur lorsqu'elles sont implantées. A un grossissement de 40K (cliché 8), la surface implantée apparaît comme complètement lisse. Si on compare avec la pastille avant implantation (cliché 6), les structures en boules ont disparu. La surface a été abrasée par l'implantation, ce qui a entraîné un aplanissement total de la surface. Ce phénomène d'abrasion est connu, il a tendance à augmenter quand l'énergie des ions implantés diminue.



Cliché 7 : surface pastille implantée en Mo à  $5.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> (grossissement x 2 K)

Cliché 8 : surface pastille implantée (grossissement x 40 K)

### 3) Analyse par couplage MEB - fluorescence X

Le faisceau électronique envoyé sur les échantillons lors des analyses MEB induit une excitation des atomes présents dans le matériau. En se désexcitant, ils émettent un rayonnement X, dont l'énergie est spécifique du numéro atomique de l'élément. La mesure de ce rayonnement de fluorescence nous donne donc des mesures qualitatives et quantitatives caractéristiques de l'échantillon. Le seul élément non détectable par fluorescence X est l'hydrogène.

Le spectre suivant (figure 8) provient d'une pastille d'hydroxyapatite vierge. Nous pouvons remarquer la présence des raies caractéristiques de chaque élément constitutif de ce matériau : oxygène, sodium, phosphore et calcium. La présence de carbone est due au fait que nous avons dû carboner nos échantillons afin de rendre leur surface conductrice.

Par intégration des raies de fluorescence, nous avons pu mesurer les pourcentages atomiques de chacun d'eux. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau suivant et comparées aux valeurs théoriques calculées en ne tenant pas compte de l'hydrogène.

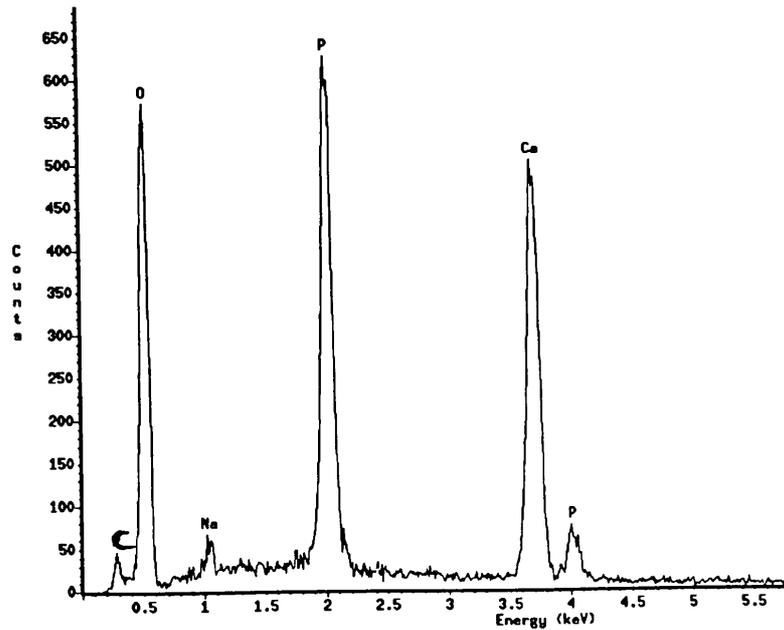
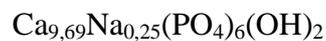


Figure 8 : Spectre de fluorescence X d'une pastille d'hydroxyapatite

Tableau 4 : Pourcentages atomiques de calcium, oxygène, sodium et phosphore mesurés par fluorescence X ; comparaison avec les teneurs théoriques.

Elément	% atomique mesuré	% atomique théorique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
O	$62,00 \pm 1,27$	61,90
Ca	$23,09 \pm 1,37$	23,80
P	$14,30 \pm 0,56$	14,28
Na	$0,61 \pm 0,20$	-

Nous retrouvons la présence de sodium, en accord avec les analyses effectuées par Jeanjean *et al.* [31]. La formule obtenue à partir de ces pourcentages atomiques est la suivante :



Cette formule se différencie de celle déterminée par Jeanjean *et al.* par l'absence de molécules d'eau. Mais nos analyses portent sur de l'apatite pastillée, et non pas sur de la poudre. Lors de la fabrication de la pastille, l'équilibre de compression est long à obtenir, indiquant un dégazage de l'échantillon venant vraisemblablement de l'évaporation de l'eau contenue dans la poudre d'hydroxyapatite.

## II. L'implantation ionique

### A) Principe

Le procédé consiste à accélérer des ions dans un domaine d'énergie allant du keV à plusieurs centaines de keV en direction de la surface du matériau. A ces énergies, les ions pénètrent dans la matière et s'immobilisent après des cascades de collisions dans les premières centaines de nanomètres. La pénétration des ions dans la matière entraîne un ensemble de phénomènes qui surviennent au cours des pertes d'énergies subies par les particules en mouvement. Le développement dans l'espace et le temps d'une cascade de collisions induite par la pénétration d'un ion dans la matière est schématisé sur la figure suivante :

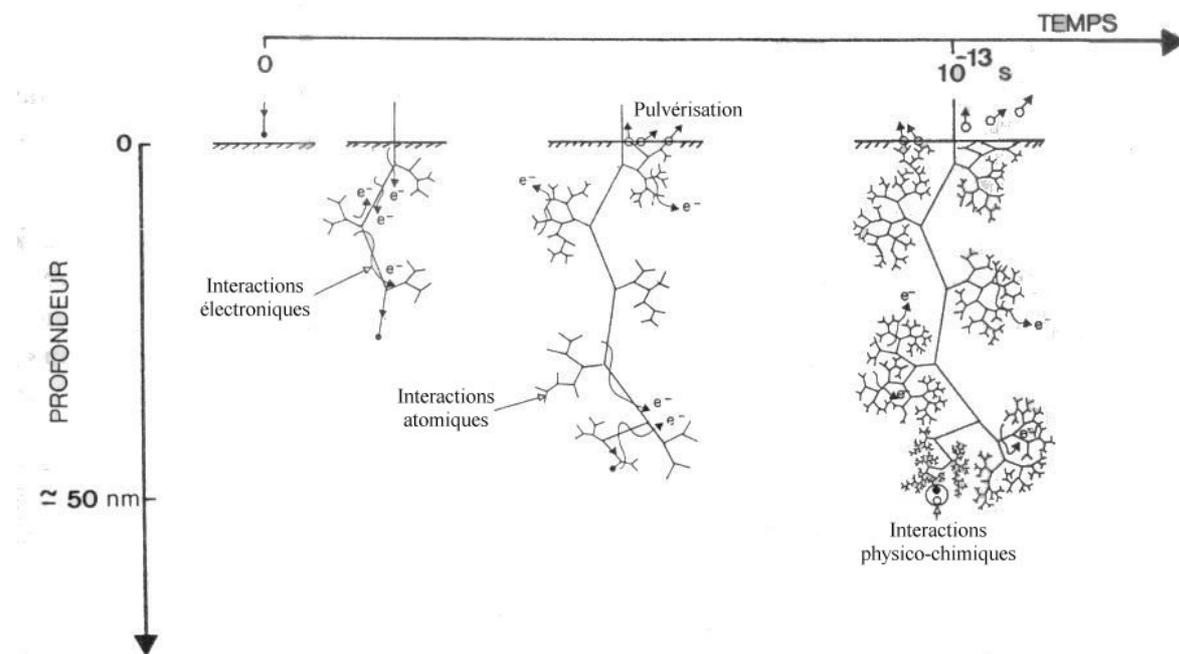


Figure 9 : Représentation schématique du développement dans l'espace et le temps de la cascade de collisions induite par la pénétration d'un ion dans une matrice.

Au cours de la cascade de collisions, on distingue trois étapes principales suivant l'énergie des ions :

- Aux énergies d'implantation voisines de 100 keV, les particules sont ralenties par interactions avec le cortège électronique des atomes du milieu, mais aussi par interactions avec les atomes qu'elles parviennent au fur et à mesure de leur ralentissement à individualiser. Les interactions électroniques sont responsables de nombreuses excitations et ionisations capables de perturber les états de charge des ions. Par contre, les interactions avec les atomes ou interactions "nucléaires" provoquent surtout des déplacements en chaînes d'atomes, appelées cascades de collisions. Ce type d'interaction est responsable de dommages tels que la formation de lacunes et de défauts interstitiels. La durée d'une cascade de collisions, qui met en jeu le déplacement de plusieurs centaines d'atomes, est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  seconde.

- Lorsque l'énergie est comprise entre 100 et 1 eV, les particules, dont l'énergie devient inférieure à l'énergie requise pour déplacer les atomes de leur site, s'immobilisent rapidement. Les électrons de valence interviennent alors pour former des liaisons chimiques, cependant l'état d'excitation des atomes induit par le dépôt d'énergie des ions incidents, les liaisons chimiques sont souvent métastables.
- Lorsque l'énergie devient inférieure à 1 eV, des réactions mettant en jeu des composés chimiques constitués ou non d'atomes excités peuvent conduire à des réarrangements de phases. Dans notre travail, nous avons minimisé les doses d'implantation afin d'éviter ce phénomène, et d'étudier la migration des éléments implantés.

Afin de simuler ces différents phénomènes suivant les conditions expérimentales, l'emploi d'un code de calcul est nécessaire. Notre choix s'est porté sur SRIM-96 (The Stopping and Range of Ions in Matter). Le principe de SRIM consiste à simuler, par une méthode de « Monte Carlo », chaque événement survenant au cours de la cascade de collisions [34]. Cette simulation nous informe ainsi sur la distribution de l'espèce implantée. Cette distribution est de type gaussienne, caractérisée par deux paramètres :

- Le parcours projeté  $R_p$ , correspondant à la profondeur moyenne d'implantation des ions incidents.
- La dispersion notée  $\sigma$  qui correspond à l'écart type de la distribution.

L'implantation ionique permet d'introduire pratiquement tous les éléments existants, dans tout type de matrice, en quantité connue et à une profondeur contrôlable et reproductible. Par contre, l'épaisseur d'implantation reste généralement inférieure au micromètre et cette implantation doit s'effectuer sous vide.

## B) Implantation ionique d'éléments stables

Pour notre étude, les implantations ioniques ont été effectuées à l'aide des deux implantateurs-séparateurs d'isotopes de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Leurs tensions d'accélération sont différentes : de 10 à 120 kV pour l'un et de 60 à 400 kV pour l'autre. La gamme d'énergie de chaque implantateur peut être étendue en utilisant des faisceaux d'ions multichargés.

Nous avons implanté trois éléments : l'iode, le molybdène et le rhénium. Le tableau 5 regroupe les conditions d'implantation choisies et les valeurs de parcours et de dispersion résultants, calculés avec SRIM.

Nous avons fixé les conditions d'implantation de nos échantillons en fonction de la technique d'analyse employée :

- Pour la RBS, nous avons implanté les éléments étudiés à une énergie telle que leur parcours soit du même ordre de grandeur. Une dose de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> permet d'avoir une sensibilité suffisante par cette technique.
- L'XPS est une technique sondant l'extrême surface des échantillons. Nous avons donc implanté le molybdène à une énergie plus basse, de 30 keV.
- De par la sensibilité de la spectrométrie d'absorption X, nous avons dû augmenter les doses implantées de molybdène et de rhénium. Afin d'éviter une accumulation trop importante à la surface et une abrasion excessive de nos échantillons, nous avons augmenté en conséquence l'énergie d'implantation.

Tableau 5 : Conditions d'implantation de l'iode, du molybdène et du rhénium stables

Isotope implanté	Iode 127	Molybdène 98			Rhénium 187		
Energie d'implantation (keV)	100	30	120	250	40	200	400
Dose d'implantation (at.cm <sup>-2</sup> )	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	5.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	2,5.10 <sup>16</sup>
Rp (nm)	38	17	49	92	18	54	92
σ (nm)	10	5	15	26	4	12	21
Analyse couplée à l'implantation	RBS	XPS	RBS	XANES	XPS	RBS	XANES

Lors de l'implantation, la pénétration d'un ion dans la matrice entraîne la formation d'une cascade de collisions. Au cours de cette cascade, des atomes peuvent être éjectés de la matrice. Comme nous l'avons observé par MEB, ce phénomène, appelé pulvérisation (ou sputtering), donne lieu à une abrasion de la surface de l'échantillon. La simulation SRIM nous donne le rendement de pulvérisation, c'est à dire, le nombre d'atomes éjectés par ion incident. Les valeurs sont données dans le tableau 6, pour chaque élément de l'apatite : calcium, oxygène, phosphore et hydrogène d'une apatite de formule brute Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ce rendement nous permet de calculer l'épaisseur abrasée, pour chaque dose implantée.

Tableau 6 : Rendement de pulvérisation de l'iode, du molybdène et du rhénium

	Iode 127	Molybdène 98			Rhénium 187		
Energie(keV)	100	30	120	250	40	200	400
Dose (at.cm <sup>-2</sup> )	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	5.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	1.10 <sup>16</sup>	2,5.10 <sup>16</sup>
Ca pulvérisé/ ion incident	1,9	1,5	1,7	1,7	2,0	2,6	2,7
P pulvérisé/ ion incident	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,9	1,0
O pulvérisé/ ion incident	3,8	3,2	3,4	3,6	5,4	5,5	5,7
H pulvérisé/ ion incident	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Epaisseur abrasée	8 nm	7 nm	8 nm	35 nm	8 nm	11 nm	30 nm

### C) Implantation ionique d'éléments radioactifs

Ces implantations ont également été effectuées à l'IPNL, sur l'implanteur de 120 kV, à partir d'ions monochargés.

### 1) L'iode 131

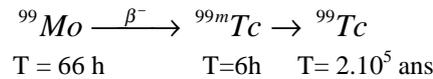
L'iode 131 provient d'une solution aqueuse d'iodure de sodium commercialisée par CIS Bio international. Pour l'implantation, il est nécessaire de mettre l'iode sous la forme d'un produit organique volatil. Pour cela, nous procédons à un échange isotopique entre la solution active de NaI (notée NaI\*) et une solution d'iodoéthane stable, peu soluble dans l'eau. Environ 1,5 ml de NaI\* sont mis en contact avec 0,5 ml d'iodoéthane. Après agitation pendant cinq minutes, le mélange est laissé une nuit à température ambiante, afin d'atteindre l'équilibre d'échange. Puis, l'iodoéthane est extrait grâce à une seringue et injecté dans la source de l'implanteur.

Afin de régler l'implanteur sur la masse 131, il est nécessaire d'utiliser un faisceau de xénon 131. Bien qu'il soit utilisé en début d'expérience et en faible quantité, le xénon résiduel s'implante dans nos échantillons à une dose moyenne de  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. Afin de réduire la proportion de xénon implantée, nous devons utiliser des solutions d'iodoéthane ayant la plus forte activité spécifique possible.

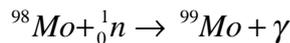
Les doses d'iode 131 implantées sont de l'ordre de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup>, correspondant à une activité de chaque échantillon de l'ordre de 10 000 Bq. Cette activité est mesurée par spectrométrie gamma au cours de l'implantation.

### 2) La filiation <sup>99</sup>Mo → <sup>99</sup>Tc

Le molybdène 99, de période 66 heures, se désintègre par émission  $\beta^-$  pour donner du technétium 99 :



L'isotope 99 du molybdène a été produit par irradiation neutronique d'une feuille de molybdène métal pure à 99,9 %. Par activation avec des neutrons thermiques, le molybdène 98, d'abondance isotopique de 24%, produit du molybdène 99, la section efficace de cette réaction étant de 0,14 barn.



Cette irradiation a eu lieu, pendant trois jours, sur le réacteur Orphée du Laboratoire Pierre Süe (CEA Saclay), produisant un flux de  $2,3 \cdot 10^{13}$  neutrons thermalisés par seconde. L'implantation du <sup>99</sup>Mo et du <sup>99m</sup>Tc a été effectuée à partir de la feuille irradiée. Ces deux isotopes ayant la même masse, ils sont implantés simultanément. Les activités implantées sur chaque échantillon étaient d'environ 40 000 Bq pour le <sup>99</sup>Mo et 25 000 Bq pour le <sup>99m</sup>Tc, correspondant à des doses implantées de l'ordre de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> en <sup>99</sup>Mo et de  $10^9$  at.cm<sup>-2</sup> en <sup>99m</sup>Tc. Nous donnons dans le tableau suivant un récapitulatif des conditions d'implantation de l'iode 131 et de la filiation <sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc.

Tableau 7 : Conditions d'implantation de l'iode 131 et de la filiation <sup>99</sup>Mo-<sup>99</sup>Tc

Radioélément	Energie d'implantation (keV)	Rp (nm)	$\sigma$ (nm)	Dose (at.cm <sup>-2</sup> )
<sup>131</sup> I	100	38	10	$10^{10}$
<sup>99</sup> Mo	100	42	13	$10^{10}$
<sup>99</sup> Tc	100	42	13	$10^9$

### III. Recuits

Après implantation, les échantillons sont recuits sous différentes conditions : recuits sous air et recuits sous vide primaire et secondaire.

#### A) Recuits sous air

Les recuits sous flux d'air ont été effectués dans un four tubulaire, entre 300 et 550°C. La température du four est contrôlée par un thermocouple. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine et introduit dans le tube en acier inoxydable. Afin de maintenir le débit d'air constant ( $60 \text{ ml min}^{-1}$ ), nous avons monté une pompe péristaltique.

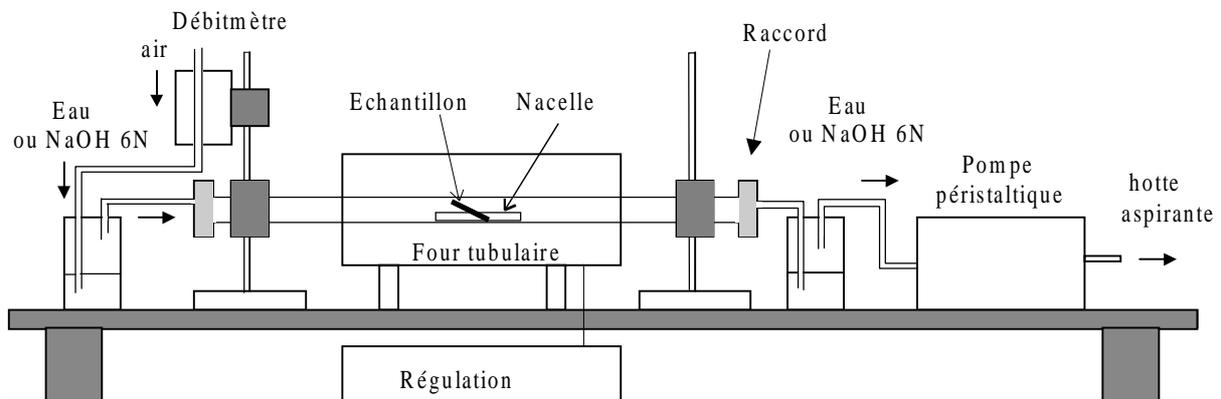


Figure 10 : Montage utilisé pour effectuer les recuits sous air des échantillons

Dans le cas de recuit d'échantillons radioactifs, le montage est placé sous une hotte aspirante et les bulleurs sont remplis avec de la soude 6M afin de piéger les radioéléments pouvant s'échapper des échantillons.

#### B) Recuits sous vide

Le dispositif mis en place pour les recuits sous vide est présenté sur la figure 11.

L'échantillon est mis dans une nacelle en acier inoxydable puis est introduit dans le tube. L'ensemble est mis sous pompage jusqu'à atteindre la qualité de vide désirée. Ainsi, deux types de recuits ont été faits : recuit sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) et recuit sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar). Ensuite, le four est mis en place autour du tube afin de commencer le recuit. En fin de recuit, le tube est refroidi par un ventilateur jusqu'à la température ambiante, avant d'être ouvert pour récupérer l'échantillon.

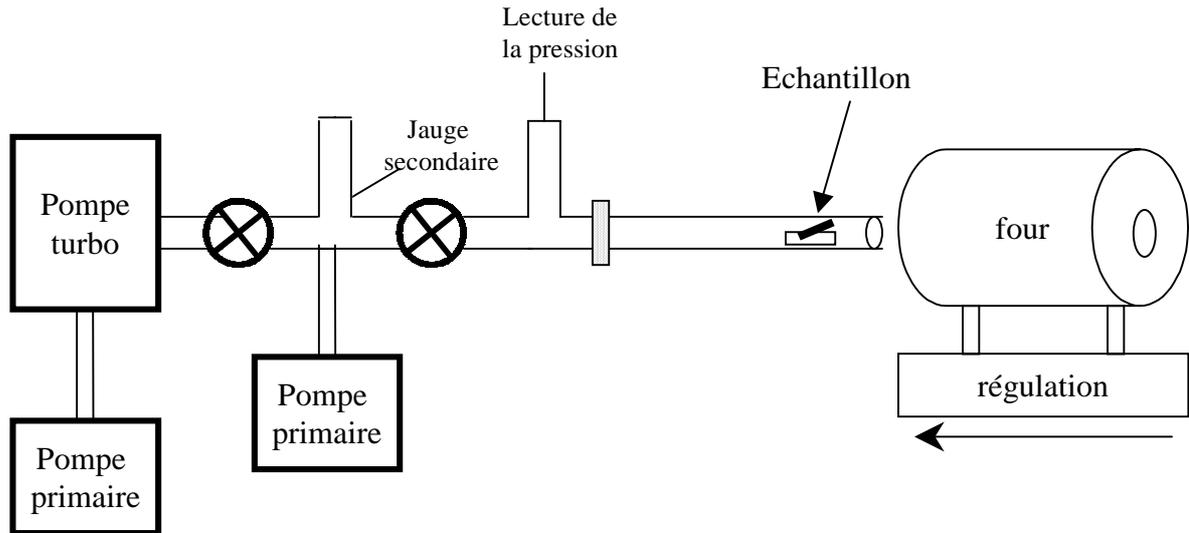


Figure 11 : Montage utilisé pour les recuits sous vide

#### IV. Analyse des profils de diffusion par rétrodiffusion élastique coulombienne : RBS

La RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) permet de déterminer les profils de répartition d'éléments sur des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques micromètres, selon le matériau et l'énergie des ions utilisés. C'est une technique non destructive. La sensibilité de détection est de l'ordre de la monocouche atomique, elle croît avec le numéro atomique de l'élément détecté.

Cette technique est basée sur les principes suivants : identification en masse, localisation et quantification en profondeur des atomes diffuseurs.

##### A) Principe de la diffusion : identification en masse de l'élément cible

Soit un ion de masse  $M_1$ , de charge  $Z_1$  et d'énergie incidente  $E_0$ , qui rétrodiffuse sur un noyau lourd de masse  $M_2$ , de charge  $Z_2$ , selon la direction  $\theta$ . La particule incidente diffusée possède une énergie  $E_1$  inférieure à son énergie initiale  $E_0$ , puisque le noyau diffuseur de masse  $M_2$  emporte dans son recul, une énergie de recul  $E_r$ .

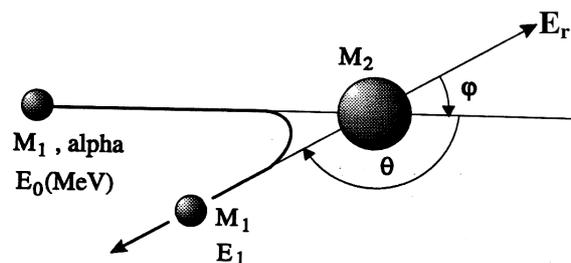


Figure 12 : Représentation schématisée de la diffusion élastique

Du fait de l'élasticité de la réaction, il y a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. La relation cinématique de ce choc s'exprime alors :

$$E_1 = K_{M_2} E_0 \quad (2)$$

Avec  $K_{M_2}$  : facteur cinématique de rétrodiffusion défini par :

$$K_{M_2} = \left[ \frac{M_1 \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \cdot \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3)$$

$M_1$ ,  $E_0$  et  $\theta$  sont fixés expérimentalement. La connaissance de  $E_1$  permet donc de déterminer  $M_2$ .

### B) Localisation en profondeur

La localisation en profondeur de l'élément dans l'échantillon résulte des pertes d'énergie de la particule incidente avant et après rétrodiffusion. Soit une cible homogène de masse  $M_2$ . Le faisceau incident arrive sur la cible avec un angle d'incidence  $\theta_1$ , et rétrodiffuse avec un angle  $\theta_2$  (cf. figure 13).

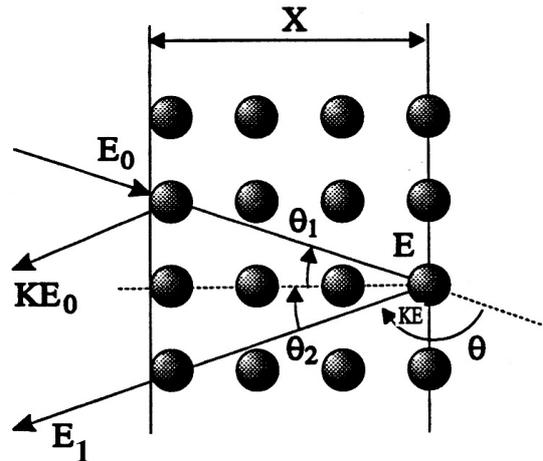


Figure 13 : Représentation schématique de la perte d'énergie

Les particules qui rétrodiffusent à la surface de l'échantillon ont une énergie  $K_{M_2} E_0$ . Celles qui rétrodiffusent à une profondeur  $x$  avec une énergie  $E$  (avant la collision) sortent de l'échantillon avec une énergie  $E_1$ , inférieure à  $E_0$ . La différence d'énergie est proportionnelle à l'épaisseur  $x$  :

$$\Delta E = K_{M_2} \cdot E_0 - E_1 = [S] \cdot x \quad (4)$$

Avec :  $E_1 = K_{M_2} (E_0 - S_a \cdot x) - (x / \cos \theta_2) \cdot S_r$  et

$[S]$  : facteur de perte d'énergie, qui s'écrit :

$$[S] = \frac{K}{\cos \theta_1} \cdot S_a + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot S_r \quad (5)$$

$S_a$  et  $S_r$  sont les pouvoirs d'arrêt des particules dans le matériau, respectivement sur le trajet aller et sur le trajet retour.

La mesure de  $\Delta E$  permet de connaître la profondeur  $x$  à laquelle les particules incidentes ont rétrodiffusé, et d'en déduire une localisation en profondeur des atomes cibles.

### C) Analyse quantitative

La détection et le tri des particules rétrodiffusées par tranche d'énergie (canaux) permettent d'obtenir un spectre RBS : nombre de coups en fonction de l'énergie des particules rétrodiffusées (ou numéro de canal). Le nombre de coups dans un canal donné  $i$  est défini par :

$$A_i = \frac{\Phi \Omega N C}{(\cos \theta_1) S_{E_1}} \cdot \frac{S_{KE_i}}{S_{E_{i1}}} \left( \frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega} \right) \quad (6)$$

Avec :

- $\Phi$  : nombre de particules incidentes,
- $\Omega$  : angle solide,
- $N$  : nombre de noyaux diffuseurs en  $\text{at.g}^{-1}$  ( si  $K_M$  est en  $\text{KeV.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ),
- $C$  : largeur énergétique d'un canal (keV par canal),
- $\frac{d\sigma(E_i)}{d\Omega}$  : section efficace différentielle moyenne ( $\text{barn.sr}^{-1}$ ) pour l'énergie  $E_i$ ,
- $E_i$  : énergie des particules juste avant la rétrodiffusion,
- $S_{KE_i}$  et  $S_{E_{i1}}$  : pouvoirs d'arrêt aux énergies  $KE_i$  et  $E_{i1}$ ,
- $S_{E1}$  : facteur de perte d'énergie.

A partir de cette relation, connaissant les conditions opératoires et la section efficace, nous pouvons déduire la quantité de l'élément. On passe donc du spectre expérimental « distribution du nombre des particules rétrodiffusées en fonction de leur énergie » au profil de répartition « pourcentage atomique en fonction de la profondeur », grâce à un programme de simulation basé sur la relation précédente [35].

Les analyses RBS ont été effectuées sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

La figure suivante représente un spectre RBS obtenu sur un échantillon d'hydroxyapatite implanté en molybdène, l'analyse ayant été effectuée avec des particules  $\alpha$  de 1,5 MeV.

Les espèces implantées ayant une masse supérieure à celles des éléments constitutifs de l'apatite, les variations du profil d'implantation en fonction des conditions de recuits seront facilement observables. Après traitement des spectres bruts, nous obtenons les profils de distribution des éléments implantés, c'est à dire la concentration atomique en fonction de la profondeur (voir figure 15).

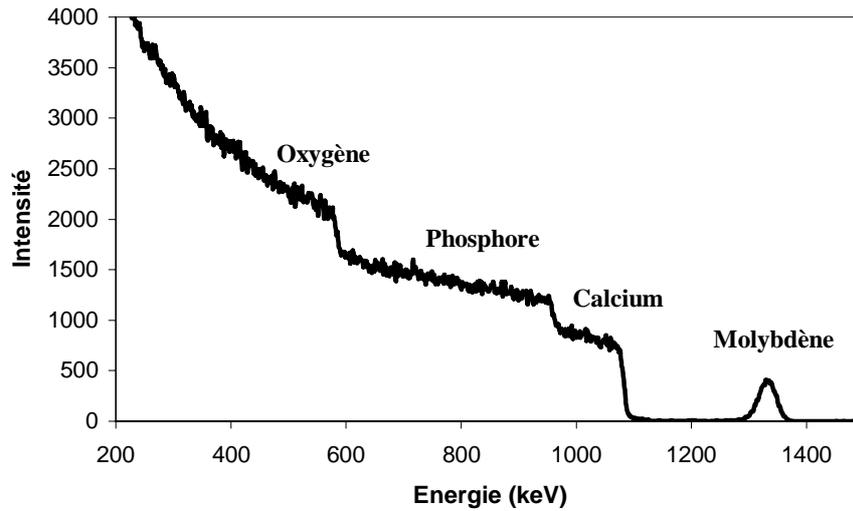


Figure 14 : Spectre RBS ( $E_\alpha = 1,5 \text{ MeV}$ ) d'une pastille d'hydroxyapatite Bio-Rad implantée en molybdène (dose de  $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ )

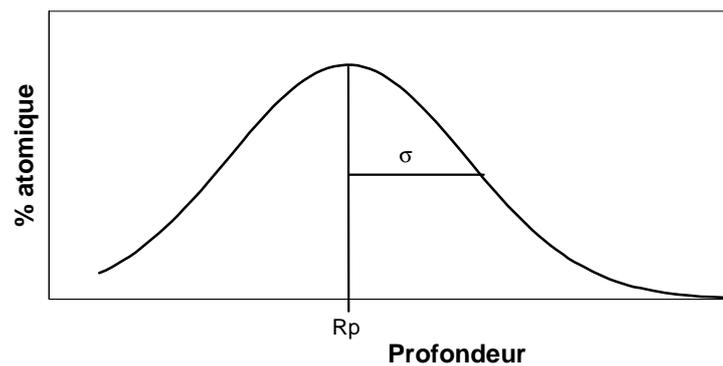


Figure 15 : Profil de distribution gaussien d'une espèce implantée

## D) Résolution en profondeur

La résolution en profondeur  $\delta x$  est reliée à la dispersion totale en énergie  $\delta E_t$  par la relation :

$$\delta x = \frac{\delta E_t}{[S]} \quad (7)$$

où

- $[S]$  est le facteur de perte d'énergie,
- $\delta E_t$  : la dispersion totale en énergie.

Cette dispersion énergétique  $\delta E_t$  a deux causes distinctes : les conditions expérimentales (accélérateur, détecteur, géométrie, ...) et les phénomènes liés au ralentissement des particules (straggling). Elle s'exprime par :

$$\delta E_t = \sqrt{\delta E_D^2 + \delta E_{st}^2 + \delta E_{MS}^2 + \delta E_G^2} \quad (8)$$

Où :

- $\delta E_D$  est la résolution en énergie du système de détection. Dans nos conditions expérimentales, pour une détection de particules alpha de 1,5 MeV, elle est égale à 12 keV,
- $\delta E_{st}$  est la contribution due à la dispersion en énergie du faisceau à la suite d'une traversée d'épaisseur X dans le matériau,
- $\delta E_{MS}$  est la contribution de la diffusion multiple. Celle-ci n'intervenant qu'à basse énergie ( $E < 1$  MeV), elle sera considérée dans notre cas comme négligeable,
- $\delta E_G$  est la contribution du facteur géométrique qui correspond à l'élargissement provoqué par l'ouverture angulaire du détecteur.

Les trois premières grandeurs sont fixes et connues car liées au poste expérimental. Par contre, la dispersion due au straggling varie à la fois avec la profondeur sondée et avec la masse de l'atome rétrodiffuseur. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\delta E_{st} = \sqrt{\left( K \cdot Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_1|}} \right)^2 + \left( Z_1 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z_2 \cdot N \cdot \Delta x}{|\cos \theta_2|}} \right)^2} \quad (9)$$

Où :

- $Z_1$  et  $Z_2$  sont les numéros atomiques de la particule incidente et de l'atome cible,
- $N$  : le nombre d'atomes cibles par gramme,
- $\Delta x$  : l'épaisseur de la cible en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,
- $K$  : le facteur cinématique.

Ainsi, la résolution en surface pour des particules alpha d'énergie 1,5 MeV est de l'ordre de 10 nm dans l'apatite. Mais cette valeur va augmenter avec la profondeur sondée.

## V. Modélisation de l'évolution des profils de distribution

### A) Formalisme [36]

Nous allons modéliser les variations de concentration des particules d'une espèce dans une matrice. Dans notre étude, les espèces étudiées sont implantées dans le matériau à une profondeur et avec une distribution connues. Les variations de cette distribution que nous observons par RBS sont exprimées en fonction de la profondeur x, normale à la surface. Aussi, nous nous plaçons dans un modèle unidirectionnel. Soit  $C(x,t)$  leur concentration en pourcentage atomique à une profondeur x et un temps t. La variation de cette concentration au cours du temps est liée à trois phénomènes : une diffusion, une perte de matière et une force de transport.

En présence d'un gradient de concentration  $\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$ , il y a déplacement des atomes des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Il s'établit un flux d'atomes J proportionnel à ce gradient, c'est la première loi de Fick :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (10)$$

Alors, le nombre d'atomes traversant une surface  $dS$  dans une direction  $x$  pendant un temps  $dt$  est égal à  $-D \cdot \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} dS \cdot dt$

L'effet principal de cette diffusion est de diminuer les variations de concentration dans le milieu. Le coefficient de diffusion  $D$  étant considéré comme indépendant de la profondeur et du temps, nous le déterminerons pour différents temps de recuits. Sa valeur  $D$  sera la moyenne de celles trouvées à chaque pas de recuit.

L'écoulement de particules dans une direction donnée peut avoir deux origines : l'une est bien le gradient de concentration, mais l'autre est une force extérieure, ou force de transport, sous l'effet de laquelle les atomes se déplacent dans la direction  $x$  avec une vitesse  $U_x$ . Par ce transport, le nombre d'atomes qui traversent une surface  $dS$  pendant un temps  $dt$  est :  $U_x \cdot dS \cdot C(x,t) \cdot dt$

Ce terme se superpose à la diffusion et se traduit par un décalage des profils dans le sens de la vitesse. Dans notre cas, la force de transport provient d'un gradient de potentiel chimique dans notre échantillon. Plus généralement, elle peut avoir pour origine un gradient de potentiel électrique, de contrainte ou de température [36].

Enfin, un terme de perte peut être introduit, traduisant la volatilisation instantanée de l'espèce considérée, à une vitesse  $k$  que l'on supposera constante. Dans l'élément de volume  $dV = dS \cdot dx$ , pendant un temps  $dt$ , le nombre d'atomes perdus est :  $k \cdot C(x,t) \cdot dV \cdot dt$

Ce terme de perte est proportionnel à la concentration de l'espèce. En effet, nous avons montré au cours de nos expériences qu'il est lié à la formation d'espèces volatiles par oxydation.

Pour la suite, par commodité, nous noterons  $C$  la concentration  $C(x,t)$ .

Un bilan sur un volume élémentaire  $dS \cdot dx$  nous permet d'obtenir la variation du nombre d'atomes dans le volume élémentaire pendant un temps  $dt$ , soit  $\frac{\partial C}{\partial t} dV \cdot dt$ .

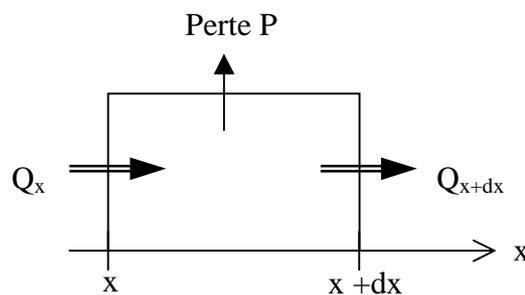


Figure 16 : Représentation schématique du bilan de matière à travers un cylindre de longueur  $dx$  et de section  $dS$ .

Alors  $Q_x$  la quantité de matière qui entre dans le volume élémentaire en  $x$  :

$$Q_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} dt \cdot dS + U_x \cdot C \cdot dt \cdot dS \quad (11)$$

et la quantité  $Q_{x+dx}$ , sortant du volume élémentaire à la profondeur  $x+dx$  au temps  $dt$  est :

$$Q_{x+dx} = Q_x + \frac{\partial}{\partial x}(Q_x)dx \quad (12)$$

La perte de matière est quant à elle égale à :

$$Perte = k.C.dS.dx.dt \quad (13)$$

Nous pouvons alors faire le bilan :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} dV.dt &= Q_x - Q_{x+dx} - Perte \\ &= -\frac{\partial}{\partial x}(Q_x)dx - Perte \end{aligned} \quad (14)$$

$$\text{Soit : } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - U_x \frac{\partial C}{\partial x} - k.C \quad (15)$$

Par la suite, nous considérons que  $D$  est constant avec la profondeur et que  $U_x = -U$ , c'est à dire une vitesse de transport vers la surface. On obtient donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + U \frac{\partial C}{\partial x} - k.C \quad (16)$$

Notons que dans le cas simple où il n'y a qu'un processus de diffusion, on retrouve la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (17)$$

L'équation (16) a servi de base pour l'interprétation de nos résultats. Pour la résoudre, nous devons imposer des conditions aux limites compatibles avec l'expérimentation, et de plus, nous considérons que l'échantillon est un solide semi-infini, ce qui nous impose les conditions suivantes :

- La concentration de l'espèce est nulle à l'infini et indépendante du temps :  $C(x=+\infty, t) = 0$
- Nous devons également imposer une condition sur la concentration en surface de l'échantillon  $C(0, t)$  :

$$D \frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = K.C(0, t) \quad (18)$$

où  $K$  représente la transparence de surface. Si  $K$  est nul, alors  $\frac{\partial C(0, t)}{\partial x}$  est nul. En l'absence d'effet de transport, le flux de surface devient nul, il en résulte qu'il n'y a pas de perte de matière, mais une accumulation de celle-ci à la surface. Au contraire, si la transparence

devient très grande, la concentration de surface tend vers zéro et il y a perte de matière. Dans notre étude, l'expérimentation montre que nous sommes dans cette dernière configuration.

Il est également nécessaire de définir une condition initiale. Dans notre cas, la condition initiale est la distribution de notre élément après implantation. Elle est représentée par une fonction gaussienne définie par une profondeur moyenne  $R$  et une largeur de distribution  $\sigma$ .

$$C(x,t) = C_0 \cdot \exp\left(-\frac{(x-R)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (19)$$

## B) Extraction des coefficients de diffusion

Afin de normaliser notre analyse, nous passons en variables réduites :

$$\bar{C} = \frac{C(x,t)}{C_0} \quad \bar{x} = \frac{x}{\sigma} \quad \bar{R} = \frac{R}{\sigma}$$

La distribution initiale décrite dans l'équation (19) devient alors :

$$\bar{C} = \exp\left(-\frac{(\bar{x}-\bar{R})^2}{2}\right) \quad (20)$$

De même, l'équation (16) devient :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \bar{C} \quad (21)$$

L'adimensionnement sur le temps est de la forme  $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$ . L'équation (21) devient du type :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\tau \cdot D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau \cdot U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \alpha \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \cdot \bar{C} \end{cases} \quad (22)$$

$\bar{t}$  est le temps sans dimension nécessaire pour superposer le profil simulé sur le profil expérimental. Sa détermination doit être guidée par le comportement prédominant de l'élément étudié (diffusion, transport ou perte de matière).  $\tau$  est le temps caractéristique de l'expérience. Pour le fixer, nous devons considérer trois cas :

- la diffusion est le phénomène prépondérant :

Nous fixons  $A = 1$ , ce qui revient à poser  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$ . Dans ce cas,  $\alpha = \frac{U \cdot \sigma}{D}$  et  $B = \frac{k \cdot \sigma^2}{D}$ .

- le transport de matière est prépondérant :

Nous fixons  $\alpha=1$ , ce qui veut dire que  $\tau = \frac{\sigma}{U}$ . Dans ce cas,  $A = \frac{D}{\sigma \cdot U}$  et  $B = \frac{k \cdot \sigma}{U}$ .

- la perte de matière est prépondérante :

Nous fixons  $B=1$ , ce qui revient à poser  $\tau = \frac{1}{k}$ . Dans ce cas,  $A = \frac{D}{\sigma^2 \cdot k}$  et  $\alpha = \frac{U}{k \cdot \sigma}$ .

La figure suivante représente l'évolution d'une gaussienne sous l'effet isolé de chacun de ces trois processus : diffusion, force de transport et perte de matière.

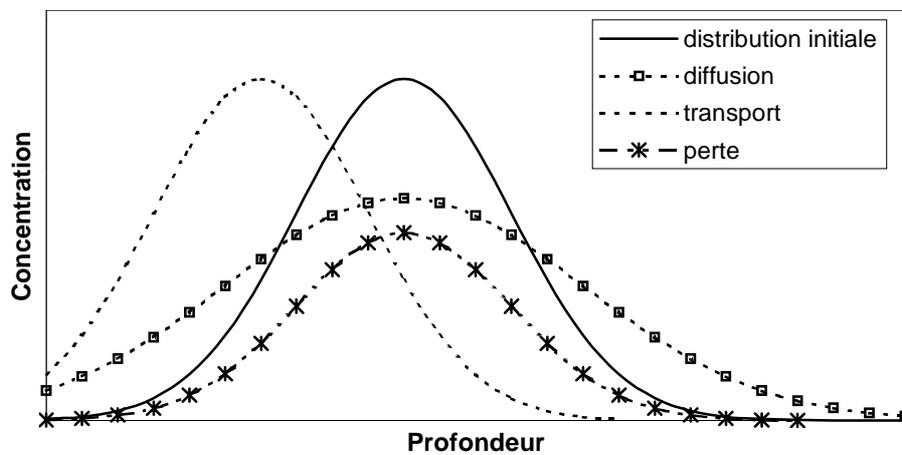


Figure 17 : Représentation schématique de l'effet d'une diffusion, d'une force de transport ou d'une perte de matière sur l'allure d'une distribution gaussienne.

En pratique, nous n'avons jamais eu plus de deux processus simultanément : une diffusion seule, une diffusion couplée à une perte de matière et une force de transport couplée à une perte de matière.

La solution numérique de l'équation (22) découle d'une résolution par la méthode des différences finies selon un schéma explicite. Pour cela, nous divisons l'axe des  $x$  en une série d'intervalles  $\Delta X$  et le temps en une suite d'intervalles  $\Delta t$ . Ainsi, les coordonnées d'un point dans l'espace  $(X, t)$  peuvent s'écrire :  $(i \cdot \Delta X, n \cdot \Delta t)$  où  $i$  et  $n$  sont des entiers. La concentration de l'espèce étudiée à une profondeur  $i \Delta X$  et au temps  $n \Delta t$  sera notée  $C_i^n$ .

On obtient l'expression des termes de l'équation (22) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\bar{C}_i^{n+1} - \bar{C}_i^n}{\Delta t} \\ \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - 2\bar{C}_i^n + \bar{C}_{i-1}^n}{\Delta X^2} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} = \frac{\bar{C}_{i+1}^n - \bar{C}_{i-1}^n}{2\Delta X} \\ \bar{C} = \bar{C}_i^n \end{array} \right. \quad (23)$$

On pose :  $r = \frac{\Delta t}{2\Delta X}$  et on obtient :

$$\bar{C}_i^{n+1} = \bar{C}_i^n (1 - B \cdot \Delta t) + r \cdot \alpha \cdot (\bar{C}_{i+1}^n - \bar{C}_{i-1}^n) + \left( \frac{2 \cdot r \cdot A}{\Delta X} \right) (\bar{C}_{i-1}^n - 2 \cdot \bar{C}_i^n + \bar{C}_{i+1}^n) \quad (24)$$

Il est nécessaire pour la convergence du calcul que  $r$  soit inférieur à  $\frac{\Delta X}{4}$ . L'ajustement est effectué en déterminant les paramètres  $A$ ,  $\alpha$  et  $B$ , représentant les « poids » respectifs de la diffusion, du transport vers la surface et de la perte.

## VI. Analyse par spectrométrie gamma de la perte d'éléments radioactifs implantés

Nous avons étudié deux types d'isotopes radioactifs (molybdène 99-téchnetium 99m et iode 131) qui ont pour caractéristique commune d'être des émetteurs  $\gamma$ . Nous avons utilisé cette propriété afin de suivre le comportement des radioéléments implantés dans l'apatite au cours des recuits thermiques.

Pour cela, nous avons mesuré l'activité des échantillons après chaque pas de recuit, par l'intermédiaire du suivi d'un gamma, caractéristique de chaque isotope implanté. L'énergie et l'intensité des  $\gamma$  mesurés sont recensées sur le tableau 8. Nous avons utilisé un détecteur germanium intrinsèque dont l'efficacité  $\varepsilon$  pour la géométrie de détection considérée a été mesurée à partir d'une source étalon d' $^{152}\text{Eu}$  (cf. tableau 8).

Tableau 8 : Caractéristiques des raies utilisées pour la spectrométrie  $\gamma$

Isotope	Iode 131	Molybdène 99	Technétium 99m
période	8 jours	66 heures	6 heures
Energie du $\gamma$ (keV)	364	740	140
Intensité du $\gamma$	81 %	12,3 %	89,3 %
Efficacité de détection	2,0 %	0,65 %	2,65 %

### A) Mesure de la perte d'iode 131 et de molybdène 99

L'activité du radioélément est donnée par :

$$A = \frac{N}{t} \frac{1}{\varepsilon \cdot I_\gamma} \text{ (Bq)} \quad (25)$$

avec :

- N : nombre de coups sous le pic  $\gamma$  considéré
- t : temps de comptage (s)
- $\varepsilon$  : efficacité de détection dans la géométrie donnée
- $I_\gamma$  : intensité du  $\gamma$ .

Le taux de désorption de l'élément est alors défini par :

$$Tx_{désor} = \frac{\text{nombre d'atomes désorbés}}{\text{nombre d'atomes initiaux}} \quad (26)$$

Or, le nombre d'atomes présent dans l'échantillon est proportionnel à l'activité, donc au nombre de coups détectés N. Ainsi, pour chaque recuit, nous mesurons l'aire sous le pic correspondant au gamma étudié. En soustrayant le bruit de fond, nous obtenons alors la mesure de N. Le calcul du taux de désorption se fait ensuite en tenant compte de la décroissance radioactive de l'isotope, en prenant pour référence le premier comptage  $N_0$  effectué avant tout recuit. Alors :

$$Tx_{désor} = 1 - \frac{N}{N_0 \exp(-\lambda \cdot t)} \quad (27)$$

d'où

$$Tx_{désor} = \frac{N_0 - N \exp(\lambda t)}{N_0} \quad (28)$$

avec :

- $N_0$  : nombre de coups détectés avant recuit
- N : nombre de coups détectés après recuit
- $\lambda$  : constante radioactive du radioélément
- t : temps écoulé (en secondes) entre la mesure avant recuit et la mesure après recuit.

L'erreur statistique sur le taux de désorption est obtenue par différenciation de son expression, elle est alors égale à :

$$\frac{\Delta Tx_{désor}}{Tx_{désor}} = \frac{N \exp(\lambda t)}{N_0 - N \exp(\lambda t)} \left( \frac{\Delta N_0}{N_0} + \frac{\Delta N}{N} \right) \quad (29)$$

où  $\Delta N_0$  et  $\Delta N$  sont les erreurs statistiques des comptages, définies par la somme de la racine carrée du nombre de coups détectés sous le pic et de la racine carrée du fond détecté sous ce même pic :

$$\Delta N = \sqrt{N} + \sqrt{N_{fond}} \quad (30)$$

## B) Mesure de la perte de technétium 99m

Après implantation, la quantité de  $^{99m}\text{Tc}$  va varier du fait de sa propre décroissance avec une période de 6 heures, et surtout, du fait de sa production par le  $^{99}\text{Mo}$ . Aussi, l'activité du technétium 99m en fonction du temps est :

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{0_1} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_{0_2} \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (31)$$

avec :

- $A_2$  : activité du  $^{99m}\text{Tc}$  au temps  $t$
- $A_{0_1}$  : activité initiale de molybdène 99
- $A_{0_2}$  : activité initiale de technétium 99m
- $\lambda_1$  : constante radioactive du molybdène 99
- $\lambda_2$  : constante radioactive du technétium 99m.

La figure 18 représente l'évolution avec le temps des activités du molybdène et du technétium dans un échantillon n'ayant subi aucun recuit. Les mesures expérimentales des activités sont notées par des points et les courbes représentent les activités calculées à partir des activités initiales des deux radioéléments.

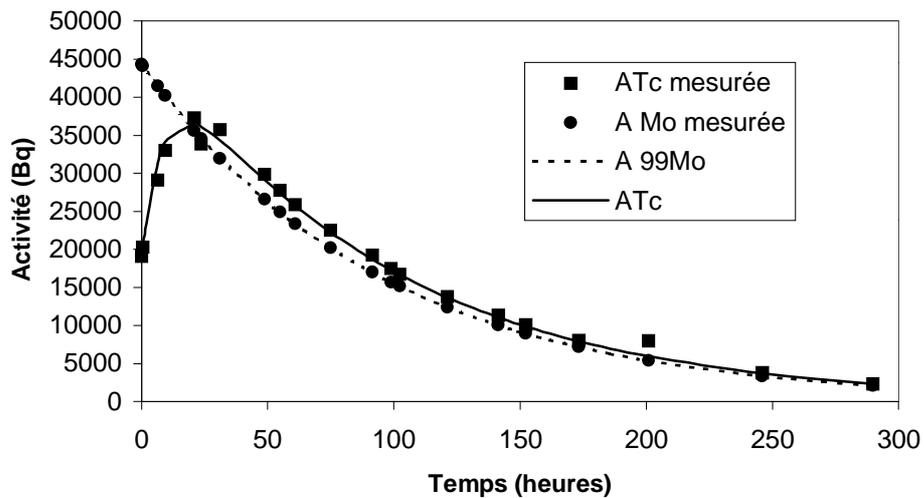


Figure 18 : Evolution des activités de  $^{99}\text{Mo}$  et  $^{99m}\text{Tc}$  au cours du temps

On remarque qu'au bout 300 heures, l'équilibre séculaire est atteint, c'est à dire que les activités du molybdène et du technétium deviennent égales.

Du fait de la production continue du technétium par son père, nous ne pouvons déterminer les pertes de cet élément par la méthode décrite précédemment pour l'iode 131 et le molybdène 99. En effet, la perte globale de technétium sera liée à la perte de cet élément, mais aussi à la perte de molybdène. Pour chaque pas de recuit, nous devons donc recalculer l'activité théorique du Tc en tenant compte de la cinétique de la filiation et de la quantité de molybdène relâchée au cours du recuit précédent.

## VII. Caractérisation chimique

La caractérisation chimique des éléments implantés a été effectuée conjointement par analyses XPS et XANES. Nous allons présenter chacune de ces deux techniques.

### A) XPS

Le but de la spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état chimique et l'environnement d'un atome, en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection de photoélectrons générés par le bombardement de l'échantillon avec des rayons X.

#### 1) Principe

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X d'énergie  $h\nu$ . Si  $E_{\text{liaison}}$  est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (32)$$

où  $h\nu$  est l'énergie excitatrice fixée et  $E_{\text{cinétique}}$  l'énergie cinétique mesurée.

En général, l'énergie excitatrice provient des raies  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (notre cas) ou du magnésium.

L'XPS présente l'avantage d'être une technique non destructive, sensible, applicable à tout atome excepté l'hydrogène. L'échantillon est le plus souvent solide, il peut également être liquide ou gazeux, et en petite quantité. Dans le cas d'un solide, le libre parcours moyen des électrons dans la matière limite la profondeur analysée à une couche superficielle, dont l'épaisseur peut varier de quelques dixièmes de nanomètres à une dizaine de nanomètres au maximum. L'XPS est donc une analyse de surface des solides.

Nos analyses XPS ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur la Catalyse à Villeurbanne.

#### 2) Informations qualitatives

Un spectre XPS est composé de raies se superposant à un fond continu (figure 19).

Les raies de base sont les pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de cœur de l'atome. Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon.

Un autre intérêt de l'XPS est de permettre une identification de l'environnement chimique de l'atome photoionisé. En effet, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison des niveaux de cœur varie. Cette énergie de liaison est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. La résolution énergétique de l'XPS permet de séparer qualitativement et quantitativement les fonctionnalités chimiques en surface d'un échantillon en utilisant ce déplacement chimique. Dans notre cas, la résolution en énergie du spectromètre utilisé est 1 eV.

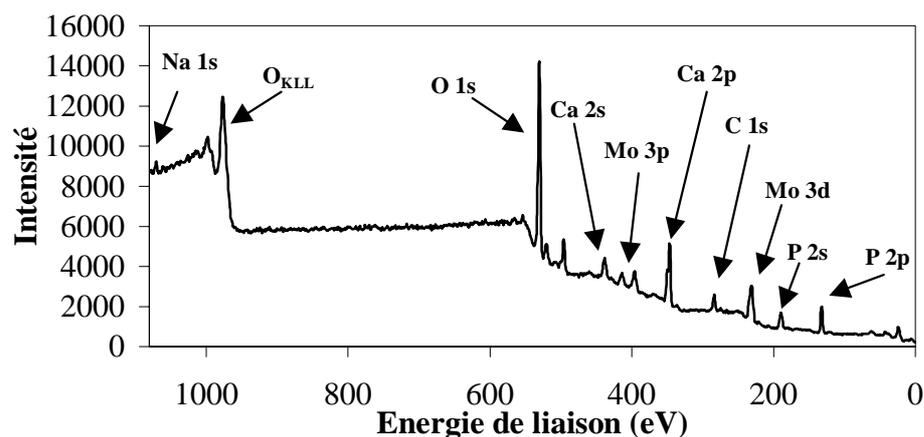


Figure 19 : Spectre XPS d'une pastille d'hydroxyapatite implantée en molybdène à une dose de  $1.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup> à une énergie de 30 keV

Ainsi, on pourra caractériser les différents degrés d'oxydation du molybdène (tableau 9) à partir du déplacement chimique des raies.

Tableau 9 : Energies de liaison Mo 3d<sub>5/2</sub> du molybdène pour différentes valences et environnements chimiques [37][38]

Etat chimique du molybdène	Energie de liaison du Mo 3d <sub>5/2</sub> (eV)
Mo métal	227,8
Mo(II)	228,4
Mo (IV) dans MoO <sub>2</sub>	229,6
Mo (V)	230,5
Mo(VI) dans MoO <sub>3</sub>	232,5

### 3) Informations semi-quantitatives

Le dosage d'un élément se fait par la mesure de l'intensité du signal. Cette intensité est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, donc, directement reliée au nombre d'atomes émetteurs  $N_j$ . En intégrant l'intensité du signal sur une profondeur  $z$ , l'échantillon étant supposé homogène, on obtient :

$$I_z = K.T. \frac{d\sigma}{d\Omega} . N_j . \lambda . \left( 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cdot \cos \Theta}\right) \right) \quad (33)$$

où

- K : constante caractéristique de l'appareillage et du flux de photons,

- $T$  : facteur de transmission de l'analyseur,
- $\lambda$  : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique du photoélectron et du matériau traversé,
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  : section efficace atomique différentielle de photoionisation pour un électron de niveau de cœur,
- $\Theta$  : angle de détection par rapport la normale de l'échantillon.

Cette relation intégrée sur une épaisseur infinie vis à vis du libre parcours moyen des électrons ( $\lambda$ ) et sur un grand angle solide s'écrit :

$$I = K.T.N_j.\sigma \quad (34)$$

où  $\sigma$  est la section efficace totale de photoionisation pour un électron de niveau de cœur.

Si lors d'une analyse quantitative, l'intensité relative d'un pic est comparée à celle d'un autre pic du même échantillon enregistré simultanément, on peut s'affranchir alors de la constante  $K$  propre à l'appareillage et de  $T$  le facteur de transmission, si les énergies cinétiques sont voisines. Le libre parcours moyen des électrons varie avec la nature de l'échantillon et avec l'énergie cinétique des électrons. Pour des énergies cinétiques supérieures à 200 eV, le libre parcours moyen suit une évolution en  $\sqrt{Ec}$  [38].

Alors, le rapport des intensités de deux éléments A et B mesurées au cours d'une même expérience devient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \cdot N_A \cdot \sqrt{Ec_A}}{\sigma_B \cdot N_B \cdot \sqrt{Ec_B}} \quad (35)$$

en considérant que les deux éléments A et B sont répartis de façon homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis à vis des libres parcours moyens.

Les sections efficaces de photoionisation étant tabulées, un tel calcul fournit des informations semi-quantitatives significatives pour une profondeur d'analyse inférieure à 10 nm.

## B) La spectroscopie d'absorption X (SAX)

La spectroscopie d'absorption X (SAX), technique d'analyse très utile pour l'étude des composés anisotropes solides ou liquides, permet, en complément d'autres techniques d'analyse, de sonder l'environnement local autour de l'atome absorbeur, à savoir : le nombre et le type d'atomes entourant l'atome absorbeur, ainsi que les distances les séparant de celui-ci. Elle peut également nous renseigner sur l'état électronique de l'élément sondé.

### 1) Principe

La spectroscopie d'absorption X correspond à l'excitation d'électrons de niveau de cœur d'un atome donné par l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu$ . La règle d'or de Fermi

donne la formulation générale de la probabilité de transition  $\mu(E)$  d'un électron de l'état fondamental décrit par une fonction d'onde  $\langle i |$  et d'énergie  $E_i$  vers un état excité décrit par une fonction d'onde  $\langle f |$  et d'énergie  $E_f$  :

$$\mu = 4\pi^2 n \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right) \sum \left| \langle i | \vec{E} \cdot \vec{r} | f \rangle \right|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \quad (36)$$

où :

- $n$  est la densité d'atomes considérés,
- $e$  la charge de l'électron,
- $\hbar$  la constante de Planck,
- $\vec{E} \cdot \vec{r}$  est l'hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire, produit scalaire du champ électromagnétique et du vecteur position reliant l'atome central à l'un de ces voisins.

Selon l'énergie du photon, différents processus physiques ont lieu, conduisant à différentes structures sur un spectre d'absorption X (figure 20).

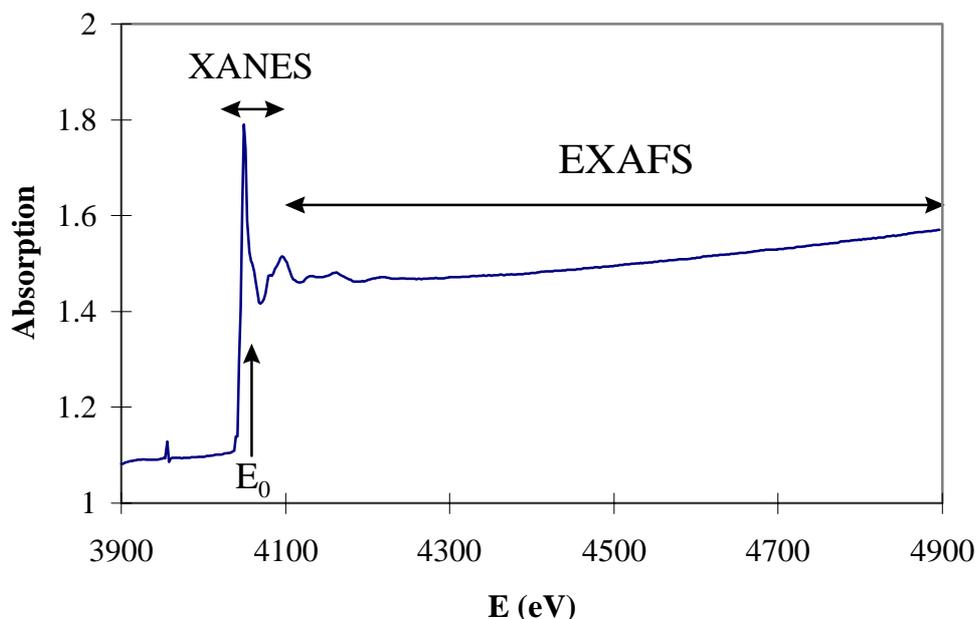


Figure 20 : Spectre d'absorption X : variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

Quand l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de l'atome absorbant, mais reste plus petite que l'énergie de liaison  $E_0$ , des transitions électroniques vers les premiers niveaux inoccupés ont lieu, mais il n'y a pas d'absorption. Le coefficient d'absorption provient alors des autres couches électroniques de l'atome ou des autres éléments présents dans la matrice. Dans ce cas, le coefficient d'absorption croît de façon linéaire avec l'énergie : c'est la région du **pré-seuil**.

Quand l'énergie du photon devient égale à l'énergie de liaison  $E_0$ , on observe une augmentation brutale du coefficient d'absorption : il s'agit du **seuil**. L'accession d'un électron

de cœur à des états vides juste au-dessus du niveau de Fermi devient accessible selon les règles de sélection :  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$  et  $\Delta J = 0 \pm 1$ , où  $\Delta S$  représente la variation de l'état de spin de l'atome absorbant durant la transition,  $\Delta L$  est la variation du moment orbital et  $\Delta J$  celle du moment total ( $J = L + S$ ). Il en résulte qu'aux seuils K et L<sub>1</sub>, un électron s n'est excité que vers une orbitale atomique de symétrie p. Aux seuils L<sub>2,3</sub> un électron p est excité, avec une faible probabilité, vers les premiers niveaux vacants de symétrie s et avec une forte probabilité vers un niveau d. La création d'un trou de symétrie 2p entraîne un couplage spin-orbite conduisant à deux états finals P<sub>3/2</sub> et P<sub>1/2</sub>. Aussi, le seuil L<sub>2</sub> correspond à une transition 2p<sub>1/2</sub> → nd et le seuil L<sub>3</sub> à une transition 2p<sub>3/2</sub> → nd.

La position du seuil dépend, pour un élément donné, de la valence du système, ainsi que des distances interatomiques.

Lorsque l'énergie du photon est supérieure à E<sub>0</sub> surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique E<sub>c</sub>. Pour de faibles valeurs d'énergie cinétique, le photoélectron est caractérisé par un long temps de vie, avec un libre parcours moyen de plusieurs dizaines d'angströms. Il peut alors être diffusé par des atomes localisés à grande distance, ou même diffusé plusieurs fois par de proches voisins de l'atome absorbant. On parle dans ce cas de régime de diffusion multiple. La partie du spectre d'absorption qui s'étend du pré-seuil à environ 50 eV au-delà du seuil, et qui comprend le régime de diffusion multiple constitue le spectre **XANES** (X-ray Absorption Near Edge Structure). Il contient à la fois des informations électroniques et stéréochimiques sur l'atome absorbant considéré.

Pour des valeurs d'énergies cinétiques élevées, la durée de vie du photoélectron est faible, et les processus de diffusion simple sont majoritaires. Cette région s'étend de 50 eV à 1000 eV au-delà du seuil, elle constitue le spectre **EXAFS** (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Le traitement de ce spectre permet d'accéder à la distribution radiale autour de l'élément absorbant.

## 2) Dispositif expérimental

La SAX consiste à effectuer un balayage en énergie dans le domaine des rayons X autour d'une valeur E<sub>0</sub> propre à l'atome et au seuil choisi. La source de rayons X est dans ce cas le rayonnement synchrotron. Les caractéristiques des principaux éléments constituant le dispositif expérimental sont les suivantes [39] :

### a) La source

Le rayonnement synchrotron est obtenu à partir de la déviation de positrons de grande énergie par un champ magnétique produit par des aimants de courbure. Lors de leur freinage, les positrons émettent de la lumière tangentielle à leur trajectoire, c'est le rayonnement synchrotron. Il couvre une large gamme de longueur d'onde, des micro-ondes aux rayons gamma. En tant que source de rayons X, le rayonnement synchrotron a pour avantage d'avoir une intensité et une brillance supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles d'un flux de photons d'un tube de rayons X classique. Il est également caractérisé par une grande stabilité spatiale et temporelle. Il est peu divergent, et polarisé linéairement ou circulairement, ce qui confère aux expériences d'absorption X une grande sensibilité à l'anisotropie.

Toutes nos analyses ont été effectuées au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, sur deux anneaux de stockage :

- DCI (Dispositif de Collision sous l'Igloo) fonctionne avec des positrons ayant une énergie de 1,85 GeV et une intensité de 300 mA. Il permet de travailler dans le domaine des X durs ( $E > 3 \text{ keV}$ ).
- Super ACO (Anneau de Collision d'Orsay) fonctionne avec des positrons ayant une énergie de 0,8 GeV et une intensité comprise entre 100 et 300 mA. Il permet de travailler dans le domaine des X mous ( $E < 3 \text{ keV}$ ).

### b) Le monochromateur

Il permet de sélectionner une énergie donnée. Il est composé de cristaux de silicium ou de germanium taillés suivant un plan défini par les indices de Miller. Ce monochromateur est « double cristaux », c'est à dire qu'une double réflexion de Bragg permet d'obtenir un faisceau de sortie monochromatique parallèle au faisceau incident polychromatique. Le balayage en énergie est obtenu par une rotation simultanée des deux cristaux. On peut optimiser la résolution, qui dépend de l'angle incident du faisceau, et l'intensité du faisceau monochromatique, qui dépend du facteur de structure du cristal  $F_{hkl}$ , donc du Z de l'élément (silicium ou germanium).

La plupart des lignes d'absorption X sont équipées de miroirs dont les fonctions sont de deux types : focalisation du faisceau sur l'échantillon et fonction de filtre passe-bas limitant ainsi la charge thermique sur le monochromateur.

### c) La détection

Trois types de détection sont possibles : mesures en transmission, par fluorescence ou par détection totale d'électrons.

- Le mode transmission consiste en une mesure directe du signal d'absorption. L'intensité du faisceau transmis par l'échantillon,  $I$ , est détectée grâce à une chambre à ionisation placée en aval de l'échantillon. L'absorption suit alors la loi de Beer-Lambert :

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (37)$$

Ce type de détection, facile à mettre en œuvre, est réservé à des échantillons concentrés en élément absorbant, homogènes et d'épaisseur constante.

Le mode fluorescence et le mode rendement électronique total sont des mesures indirectes du signal d'absorption, puisque ce sont des mesures de désexcitation radiative (fluorescence) et non radiative (électrons). Dans les deux cas, le spectre d'absorption est caractéristique du seul élément sondé et le signal est proportionnel à  $I_0/I$ . Après absorption photoélectrique, ces deux processus sont en compétition pour le retour vers un état de plus basse énergie. Cependant, les processus radiatifs sont plus probables pour les éléments lourds, et les processus Auger plus probables pour les éléments légers.

- Le signal de fluorescence caractéristique de l'élément absorbant est recueilli puis sélectionné en énergie grâce à un détecteur solide, de type germanium. L'échantillon est placé à  $45^\circ$  du faisceau X incident et le détecteur est à  $90^\circ$  du faisceau, afin de ne pas être aveuglé par le faisceau direct. Ce mode de détection est réservé aux échantillons dilués en élément absorbant. C'est une technique de volume, permettant de s'affranchir des problèmes d'épaisseur ou d'homogénéité de l'échantillon. De plus, le signal de fluorescence étant d'autant meilleur que le numéro atomique de l'élément est élevé, c'est le mode de détection de choix pour les éléments lourds dilués dans une matrice légère.

- La détection totale d'électrons consiste à compter tous les électrons issus de l'échantillon, c'est à dire les Auger, les photoélectrons et les électrons secondaires. Dans ce but, on mesure les charges écoulées à la surface de l'échantillon à l'aide d'un fil relié à un picoampèremètre. La profondeur sondée est fonction du libre parcours moyen inélastique des électrons dans l'échantillon. Ce mode de détection est donc sensible à l'état de surface.

**d) Analyse XANES au seuil K du molybdène (20,0 keV) et au seuil L<sub>1</sub> du rhénium (12,5 keV)**

Elles ont été effectuées sur le poste D44 de la ligne de lumière DCI. La figure suivante donne le dispositif utilisé en mode détection de fluorescence.

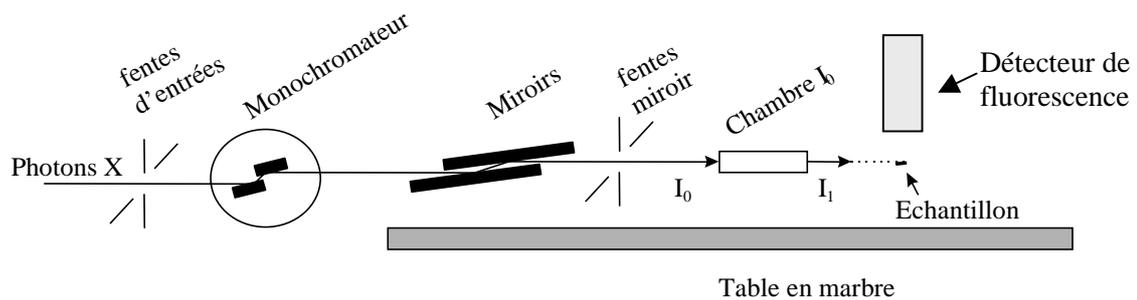


Figure 21 : Dispositif expérimental pour les analyses XANES, en détection de fluorescence

Le monochromateur utilisé était composé de cristaux de Si(311). Le courant  $I_0$  est mesuré par une chambre d'ionisation remplie d'argon.

Nous avons utilisé la détection totale d'électrons. Dans le cas du molybdène, nous avons également utilisé la détection de fluorescence. Cette dernière a été effectuée grâce à un détecteur multi-éléments, relié à une chaîne électronique permettant la sélection en énergie des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du molybdène et la mesure globale de l'intensité de ces raies.

**e) Analyse XANES au seuil L<sub>2,3</sub> du molybdène (2,52 et 2,62 keV)**

Elles ont été effectuées sur le poste expérimental ABS1 de la ligne de lumière SUPER ACO.

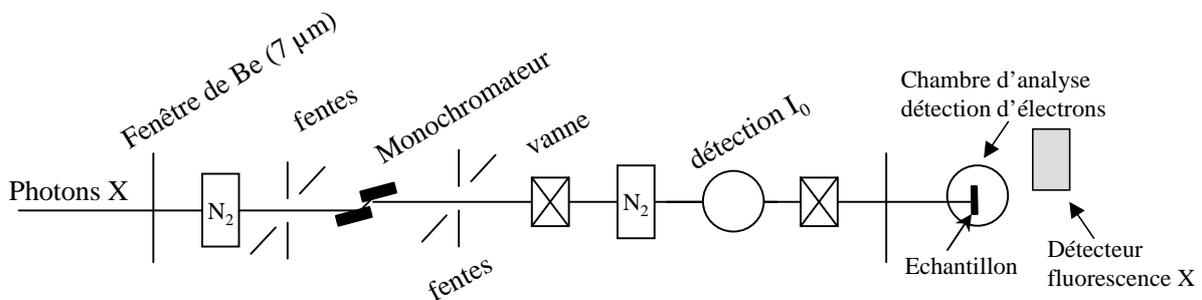


Figure 22 : Schéma de la ligne de faisceau SA32 de SUPER ACO

Les rayons X utilisés sont peu énergétiques ( $E < 3 \text{ keV}$ ) et donc facilement absorbés par l'air. Aussi, l'ensemble de cette ligne de faisceau est maintenu sous vide secondaire ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ). Le monochromateur utilisé est composé de cristaux Si(111). Le courant incident  $I_0$  est mesuré en recueillant le courant de charges créées sur un film mince de béryllium par le faisceau incident. Ce film de Be, d'une épaisseur de  $7 \mu\text{m}$  est placé dans une enceinte sous vide secondaire, derrière le monochromateur.

Nous avons utilisé deux types de détection : la détection totale d'électrons et la détection de fluorescence. Pour cette dernière, nous avons isolé le signal caractéristique de fluorescence du molybdène, soient les raies  $L_\alpha$  et  $L_\beta$ .

Les données obtenues par l'utilisation de l'ensemble de ces techniques sont présentées et analysées dans les chapitres suivants.

## ***Chapitre 3 : Etude de la migration du molybdène et du technétium dans l'apatite***

Le but de nos travaux est d'étudier le comportement thermique du technétium dans l'apatite. Nous avons utilisé deux types de matériaux : un monocristal, la fluoroapatite, qui constitue un matériau modèle et de l'hydroxyapatite polycristalline.

Tout d'abord, nous avons implanté la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  dans de la fluoroapatite et dans de l'hydroxyapatite, puis nous avons observé son évolution lors de recuits effectués sous air. Afin de comprendre les mécanismes de migration mis en jeu, nous avons entrepris une étude basée sur le couplage implantation ionique d'ions stables et mesure de l'évolution des profils de distribution par RBS. Le technétium n'ayant que des isotopes radioactifs, nous avons utilisé d'une part son homologue chimique stable, le rhénium, et d'autre part, le molybdène dont la masse atomique est proche de celle du technétium.

L'étude de la diffusion dans la fluoroapatite s'est effectuée par le suivi de l'évolution des profils de molybdène par RBS.

L'étude du comportement du molybdène et du rhénium dans l'hydroxyapatite a été effectuée en mettant en parallèle les informations obtenues par RBS et celles déduites des analyses XPS et XANES sur l'évolution de la forme chimique des éléments au cours des recuits.

Ce chapitre comprend donc quatre parties :

- **1<sup>ère</sup> partie : Comportement de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  dans l'apatite lors de recuits**
- **2<sup>ème</sup> partie : Analyse du processus de diffusion dans la fluoroapatite**
- **3<sup>ème</sup> partie : Analyse des processus de migration dans l'hydroxyapatite**
- **4<sup>ème</sup> partie : Synthèse des résultats.**



## 1<sup>ère</sup> partie : Comportement de la filiation $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$ dans l'apatite lors de recuits

La filiation  $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$  a été implantée dans des échantillons de fluoroapatite et d'hydroxyapatite à une énergie de 100 keV. Cela situe les radioéléments à une profondeur moyenne de 42 nm. La dose implantée était de l'ordre de  $10^{10}$  at.cm<sup>-2</sup> pour le molybdène et  $10^9$  at.cm<sup>-2</sup> pour le technétium 99m. La concentration atomique maximale calculée par la simulation SRIM est de  $1,7 \cdot 10^{-4}$  % atomique de molybdène et  $1,7 \cdot 10^{-5}$  % atomique de technétium.

Les échantillons ont ensuite été recuits sous air. Entre chaque pas de recuit, la quantité de molybdène et de technétium restant dans l'échantillon a été mesurée par spectrométrie gamma. Dans le cas du technétium, nous ne détectons que le  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , le  $^{99}\text{Tc}$  n'étant pas émetteur  $\gamma$ .

### I. Résultats expérimentaux dans la fluoroapatite

#### A) Perte en molybdène au cours des recuits

Comme il est expliqué au chapitre précédent, les pertes de molybdène ont été calculées en tenant compte de sa décroissance et normalisées à l'activité de  $^{99}\text{Mo}$  mesurée en fin d'implantation.

La figure 23 représente le pourcentage de perte de molybdène en fonction du temps de recuit, pour trois températures de recuit : 650, 700 et 750°C.

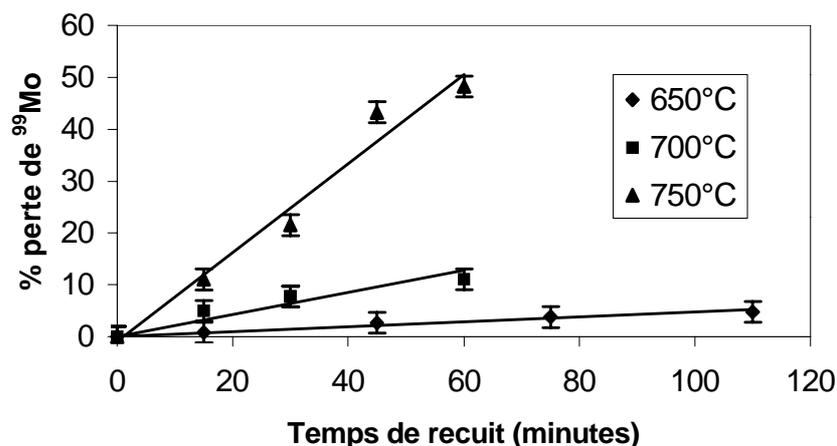


Figure 23 : Pourcentage de perte du  $^{99}\text{Mo}$  implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C.

On observe que la perte de molybdène est d'autant plus importante que la température augmente. Cette perte est linéaire avec le temps, indiquant un taux de relâchement constant avec le temps de recuit.

## B) Perte en technétium

Afin de déterminer la perte en technétium, nous devons tenir compte de sa production par la filiation et de sa décroissance selon une période de 6 heures. Nous avons représenté sur la figure 24 les séquences des recuits et leurs durées respectives, pour chaque température. La courbe en trait plein représente l'activité du  $^{99m}\text{Tc}$  au cours du temps, après implantation. Les courbes en pointillés donnent la décroissance du  $^{99m}\text{Tc}$  présent dans l'échantillon après chaque recuit.

Nous pouvons voir que, pour chaque température, le technétium ayant subi le premier recuit a totalement décru quand l'échantillon a subi le deuxième recuit. Ce dernier s'adresse donc à une nouvelle génération de technétium, produit par la filiation. Il en est de même entre tous les recuits. De ce fait, nos temps de recuit ne sont pas cumulables, contrairement au molybdène.

De plus, afin de calculer la perte de technétium, nous devons prendre en compte le relâchement du molybdène au cours des recuits.

Si on note :

- $A_2^{r1}$  et  $A_1^{r1}$  les activités résiduelles respectivement de  $^{99m}\text{Tc}$  et  $^{99}\text{Mo}$  après le premier recuit  $r_1$ ,
  - $A_2^{rx}$  et  $A_1^{rx}$  les activités résiduelles respectivement de  $^{99m}\text{Tc}$  et  $^{99}\text{Mo}$  après le  $x^{\text{ième}}$  recuit  $r_x$ ,
- la cinétique de la filiation s'exprime :

$$A_2 = A_1^{rx} \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_2^{rx} e^{-\lambda_2 t} \quad (38)$$

$t$  est alors le temps écoulé entre le  $x^{\text{ième}}$  recuit et le  $x+1^{\text{ième}}$  recuit, ce qui veut dire qu'on considère comme origine des temps la fin du recuit précédent. La perte de  $^{99m}\text{Tc}$  sera donc la différence entre l'activité calculée au temps  $t_{x+1}$  et l'activité mesurée après le  $x+1^{\text{ième}}$  recuit.

Les pourcentages de perte de technétium ainsi calculés sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 10 : Pourcentages de perte du  $^{99m}\text{Tc}$  implanté dans la fluoroapatite et recuit à 650, 700 et 750°C.

650°C		700°C		750°C	
Temps de recuit (min)	% perte $^{99m}\text{Tc}$	Temps de recuit (min)	% perte $^{99m}\text{Tc}$	Temps de recuit (min)	% perte $^{99m}\text{Tc}$
15	2	15	6	15	15
30	3	15	8	15	17
30	2	30	6	15	23
35	6	30	14	15	15

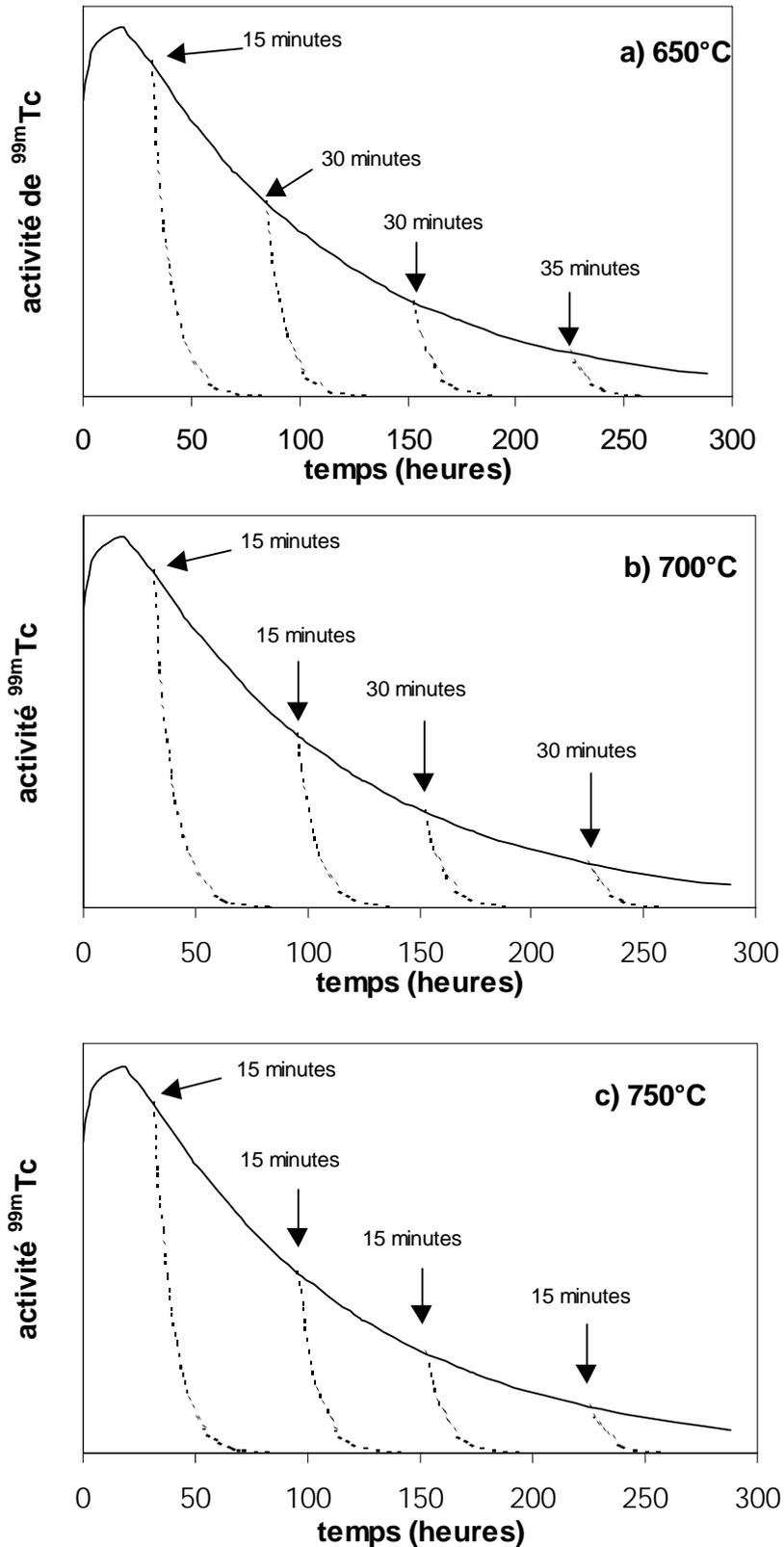


Figure 24 : Séquences et durées des recuits subis par les échantillons de fluoroapatite, pour trois températures : a) 650°C, b) 700°C, c) 750°C. En trait plein est représentée l'activité totale en  $^{99m}\text{Tc}$  en fonction du temps, la décroissance du  $^{99m}\text{Tc}$  après chaque recuit est en pointillés.

Leur représentation en fonction du temps de recuit (figure 25) montre que ces pourcentages augmentent avec la température de recuit, et à température constante, évoluent de manière linéaire en fonction du temps.

Il faut noter que l'erreur commise sur la détermination de la perte de technétium est plus grande que celle commise sur la perte du molybdène. En effet, pour le premier, nous devons tenir compte de la perte du molybdène, et donc, de l'erreur commise sur sa mesure.

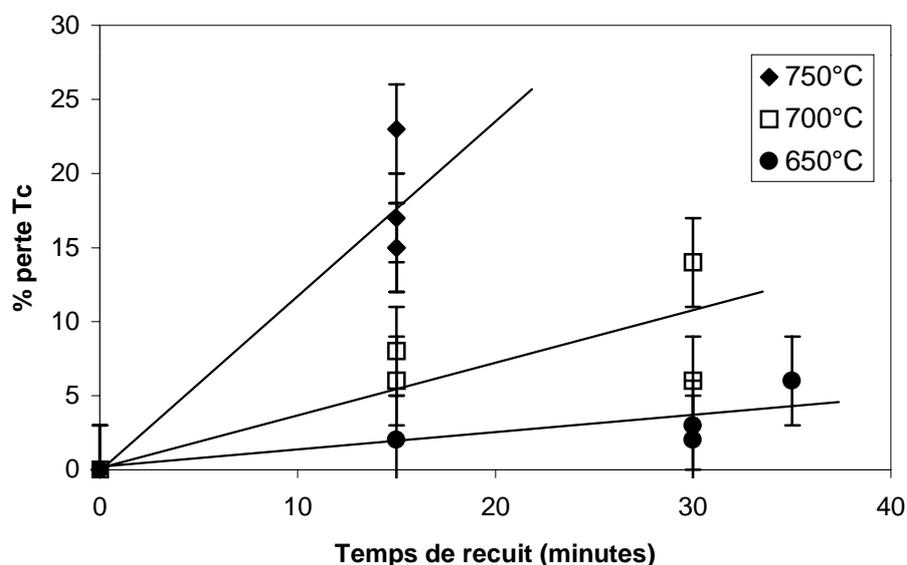


Figure 25 : Pourcentages de perte du  $^{99m}\text{Tc}$  implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C.

## II. Résultats expérimentaux dans l'hydroxyapatite

Les pastilles d'hydroxyapatite implantées ont été recuites entre 450°C et 550°C sous air. Le tableau 11 donne les pourcentages de perte de  $^{99}\text{Mo}$  et  $^{99m}\text{Tc}$  en fonction du temps de recuit pour trois températures de recuit : 450, 500 et 550°C.

Tableau 11 : Pourcentages de perte du  $^{99}\text{Mo}$  et  $^{99m}\text{Tc}$  dans l'hydroxyapatite. L'erreur sur ces pourcentages est de 1 % pour  $^{99}\text{Mo}$  et 3 % pour  $^{99m}\text{Tc}$ .

450°C			500°C			550°C		
Temps de recuit (min)	% perte $^{99}\text{Mo}$	% perte $^{99m}\text{Tc}$	Temps de recuit (min)	% perte $^{99}\text{Mo}$	% perte $^{99m}\text{Tc}$	Temps de recuit (min)	% perte $^{99}\text{Mo}$	% perte $^{99m}\text{Tc}$
35	-1	-1	45	1	1	30	-2	2
60	1	0	135	0	2	60	-1	-2
180	0	1	240	1	0	120	-1	1
360	1	1	840	-2	0	240	1	0
720	2	1				480	0	0

Nous voyons que ces pourcentages sont tous dans la barre d'erreur (1% pour le molybdène et 3 % pour le technétium), signifiant qu'il n'y a aucun relâchement mesurable de ces radioéléments au cours des recuits.

La température de recuit n'a pas pu être choisie supérieure à 550°C, car au delà, nous observons une détérioration de l'hydroxyapatite.

Le fait marquant est la différence flagrante de comportement de la filiation selon la nature de la matrice dans laquelle elle est implantée : une perte importante dans un monocristal (la fluoroapatite) mais aucune perte dans l'hydroxyapatite, qui est un matériau polycristallin. Ce résultat est assez surprenant, puisque la diffusion d'un élément est généralement favorisée par la présence de joints de grains. Ceci pourrait indiquer que le comportement du molybdène et du technétium dans l'hydroxyapatite n'est pas, ou pas seulement, guidé par une diffusion. Ce phénomène pourrait aussi indiquer que le  $^{99}\text{Mo}$  et le  $^{99}\text{Tc}$ , présents à l'état de traces, sont piégés par les joints de grains.

Les mesures de perte ont été effectuées par spectrométrie gamma. La limite de cette méthode est qu'elle ne permet pas de suivre l'évolution des profils de distribution des isotopes radioactifs au cours des recuits.

Afin de comprendre le comportement du molybdène et du technétium, nous avons entrepris de les étudier séparément, à des doses d'implantation suffisamment importantes pour permettre un suivi des profils par RBS. Nous avons utilisé un isotope stable du molybdène, le molybdène 98. Quant au technétium, tous ses isotopes étant radioactifs, nous avons utilisé son homologue chimique stable, le rhénium.

Dans un premier temps, nous avons tenté d'interpréter le comportement de la filiation dans la fluoroapatite, en nous basant sur l'étude du molybdène stable dans ce matériau. Puis, nous avons étudié le comportement du molybdène et du rhénium stables dans l'hydroxyapatite afin de comprendre les mécanismes amenant à immobiliser le  $^{99}\text{Mo}$  et le  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  dans ce matériau.



## 2<sup>ème</sup> partie : Analyse du processus de diffusion dans la fluoroapatite

Afin d'étudier le processus de diffusion dans la fluoroapatite, nous allons utiliser l'implantation d'ions stables de molybdène suivie de l'analyse RBS. Nous analyserons simultanément l'évolution des profils de distribution et des pourcentages de perte afin de valider cette méthode pour le dépouillement des résultats concernant la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

### I. Diffusion thermique du molybdène stable

#### A) Profils de diffusion et pourcentages de perte par RBS

Nous avons implanté le molybdène 98 à une énergie de 120 keV et à une dose de  $1.10^{16}$  atomes par  $\text{cm}^2$ . La distribution obtenue est caractérisée par un parcours projeté de 49 nm et un écart type de 15 nm (calcul SRIM). Dans ces conditions, la concentration maximale est de 3 % atomique de molybdène.

Ces échantillons de fluoroapatite ont ensuite été recuits sous air, à des températures comprises entre 650 et 750°C. Entre chaque pas de recuit, les échantillons ont été analysés par RBS. Nous avons utilisé des particules alpha d'énergie 1,5 MeV, permettant une bonne séparation en masse du molybdène et de la matrice d'apatite. La figure 26 représente l'évolution des profils de molybdène pour trois températures de recuit : 650, 700 et 750°C.

On observe tout d'abord qu'après implantation, la distribution obtenue est caractérisée par un parcours supérieur au parcours théorique (60 nm au lieu de 49 nm). Un tel écart, couramment observé dans le cas d'implantation dans un monocristal, est dû à la canalisation des espèces implantées.

L'évolution des profils de distribution est caractéristique d'une diffusion : élargissement de la gaussienne et diminution de la concentration maximale. De plus, l'intégration des profils de distribution pour chaque pas de recuit montre un relâchement du molybdène. L'évolution de cette perte est représentée sur la figure 27, on remarque qu'elle est linéaire avec le temps de recuit. Aucune perte n'est mesurable à 650°C.

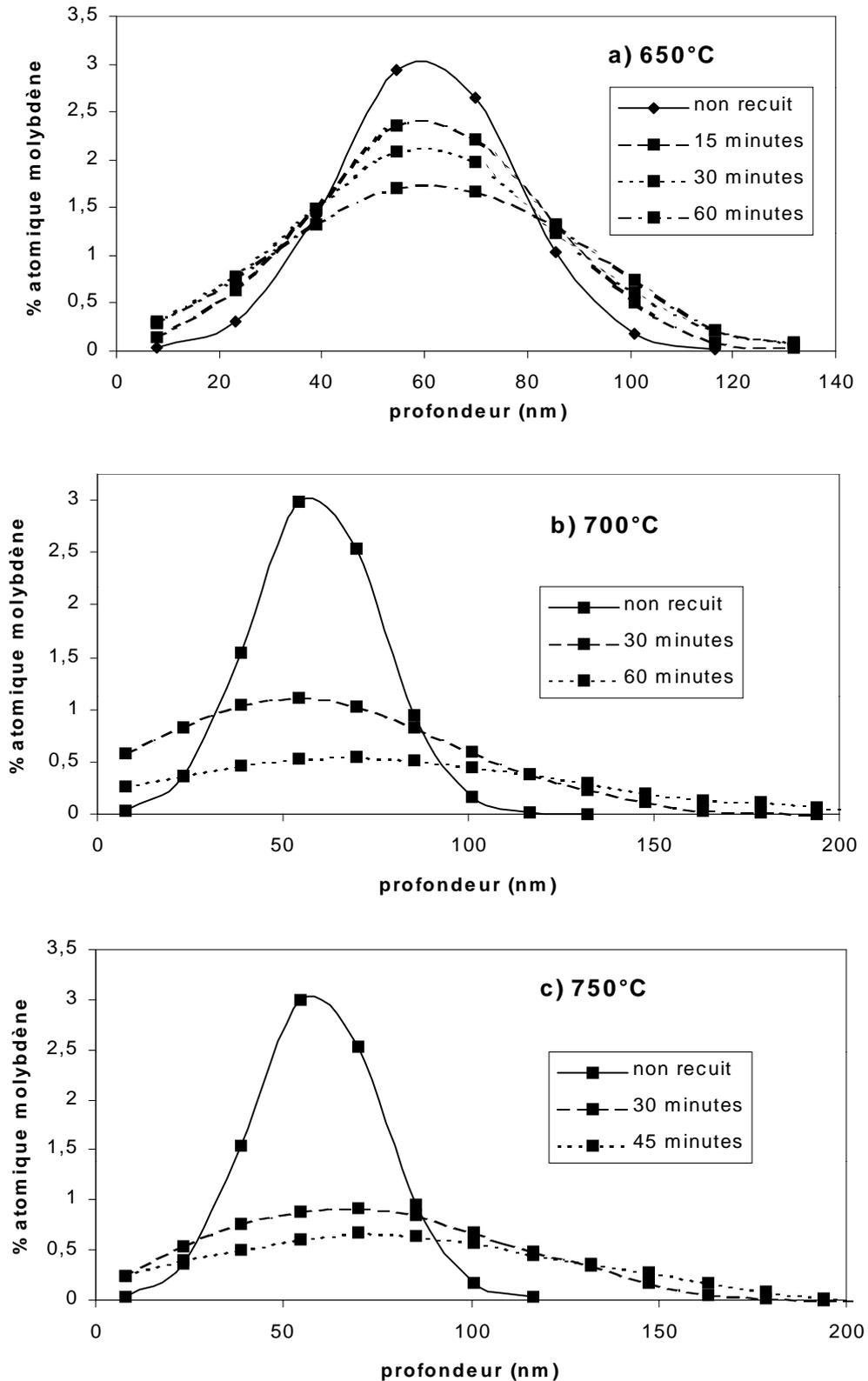


Figure 26 : Evolution des profils de concentration du molybdène dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à : a) 650°C, b) 700°C et c) 750°C.

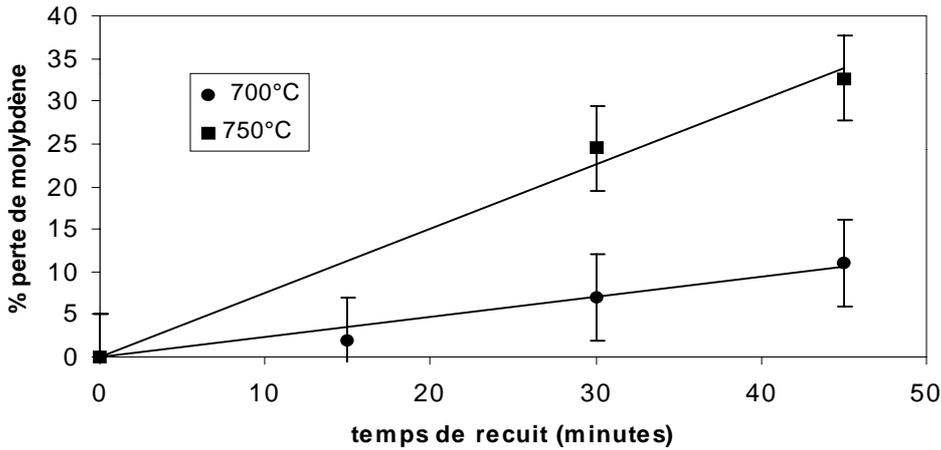


Figure 27 : Evolution de la perte de molybdène en fonction du temps de recuit

L'évolution des profils de distribution et du pourcentage de perte de molybdène au cours du temps vont nous permettre de calculer le coefficient de diffusion du molybdène dans la fluoroapatite.

### B) Calcul des coefficients de diffusion par l'analyse des profils

Rappelons que la résolution numérique de l'équation (16) décrite au chapitre 2 amène aux expressions suivantes lors de sa transformation en variables réduites :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = \frac{\tau \cdot D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \frac{\tau \cdot U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{t}} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial \bar{x}^2} + \alpha \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial \bar{x}} - B \cdot \bar{C} \end{cases} \quad \text{avec notamment : } \bar{t} = \frac{t}{\tau} \quad (39)$$

L'évolution de la concentration du molybdène dans la fluoroapatite est caractéristique d'une diffusion. On pose alors  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$  et  $A = 1$ ,  $\alpha = 0$  et  $B = 0$ .

$\bar{t}$  représente le temps adimensionné nécessaire afin de superposer le profil calculé sur le profil expérimental. Connaissant cette valeur et celle de  $\sigma$ , nous en déduisons  $D$ . Un exemple d'ajustement des profils expérimentaux est montré sur la figure 28, avec les profils obtenus à 650°C.

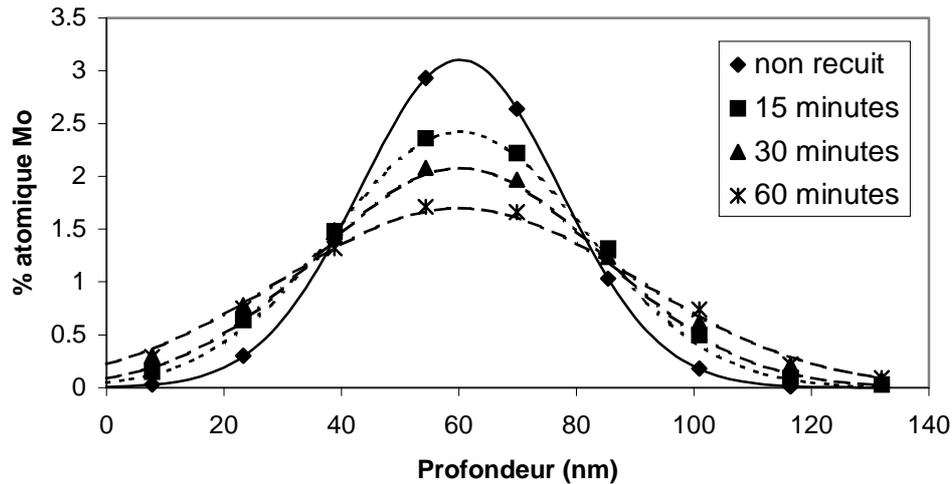


Figure 28 : Ajustement entre les points expérimentaux et les profils simulés (traits) à 650°C

Nous obtenons une valeur du coefficient de diffusion pour chaque pas de recuit. Nous avons ainsi pu déterminer les valeurs du coefficient de diffusion moyen pour chaque température, elles sont reportées sur le tableau 12.

Tableau 12 : Coefficients de diffusion déduits de l'analyse des profils de distribution du molybdène dans la fluoroapatite

Température (°C)	Temps de recuit (min)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
650	15	9,5.10 <sup>-16</sup>	(8,5 ± 1,3).10 <sup>-16</sup>
	30	7,9.10 <sup>-16</sup>	
	60	8,2.10 <sup>-16</sup>	
700	15	2,3.10 <sup>-15</sup>	(1,6 ± 0,5).10 <sup>-15</sup>
	30	1,4.10 <sup>-15</sup>	
	45	1,1.10 <sup>-15</sup>	
750	30	7,3.10 <sup>-15</sup>	(7,7 ± 0,7).10 <sup>-15</sup>
	45	8,1.10 <sup>-15</sup>	

### C) Calcul des coefficients de diffusion par analyse de la perte en molybdène

L'analyse de la perte en molybdène sera la seule méthode de calcul des coefficients de diffusion dans le cas d'implantation de molybdène radioactif. Il est donc nécessaire de vérifier le bon accord entre les résultats trouvés par ajustement des profils et ceux obtenus par ajustement des pourcentages de perte. Ces derniers sont obtenus par le calcul de la dose de molybdène restant après chaque recuit par intégration des profils RBS, la référence étant la dose d'implantation. La reproduction de ces pourcentages de perte avec ceux calculés numériquement conduit à la détermination de coefficients de diffusion dont les valeurs sont données dans le tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs des coefficients de diffusion trouvées à partir des pourcentages de perte

Température (°C)	Temps de recuit (minutes)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) calculé à partir du % de perte
700	15	1,9.10 <sup>-15</sup>	(1,7 ± 0,4).10 <sup>-15</sup>
	30	1,8.10 <sup>-15</sup>	
	45	1,5.10 <sup>-15</sup>	
750	30	6,7.10 <sup>-15</sup>	(6,7 ± 0,5).10 <sup>-15</sup>
	45	6,6.10 <sup>-15</sup>	

Afin de vérifier le bon accord entre l'analyse basée sur la reproduction des profils et les données obtenues à partir des pourcentages de perte, nous avons calculé les pourcentages de perte de molybdène en imposant les valeurs de D moyen trouvés par l'ajustement des profils. Les résultats sont présentés sur la figure suivante. Les pertes trouvées expérimentalement sont données par les points, les droites représentent la perte calculée.

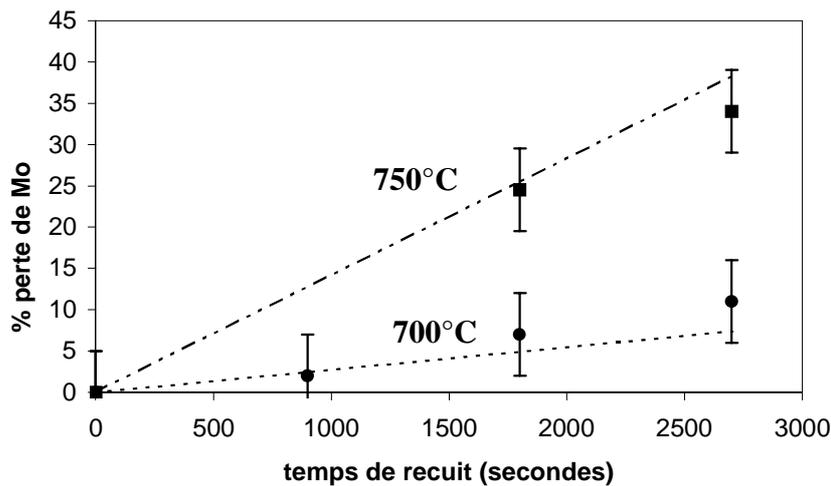


Figure 29 : Comparaison des pertes de molybdène obtenues expérimentalement à partir des mesures de pourcentage de perte (points) et calculées par simulation numérique à partir des coefficients de diffusion moyens (pointillés).

Nous pouvons remarquer que ces valeurs sont en bon accord, aux erreurs près. Cela signifie que les deux méthodes d'analyse sont compatibles.

Nous allons utiliser les valeurs de coefficient de diffusion trouvées par l'analyse des profils et celles trouvées par l'analyse des pertes afin d'extraire l'énergie d'activation de la diffusion du molybdène dans la fluoroapatite.

### D) Diagramme d'Arrhénius

Les coefficients de diffusion suivent une loi d'Arrhénius donnée par :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (40)$$

avec :

- $D$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $D_0$  : facteur pré-exponentiel ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),
- $E_a$  : énergie d'activation (eV),
- $k_B$  : constante de Boltzmann ;  $k_B = 8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ,
- $T$  : température (K).

La figure 30 représente le diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des valeurs de  $D$  trouvées par ajustement des profils et par ajustement des pourcentages de perte.

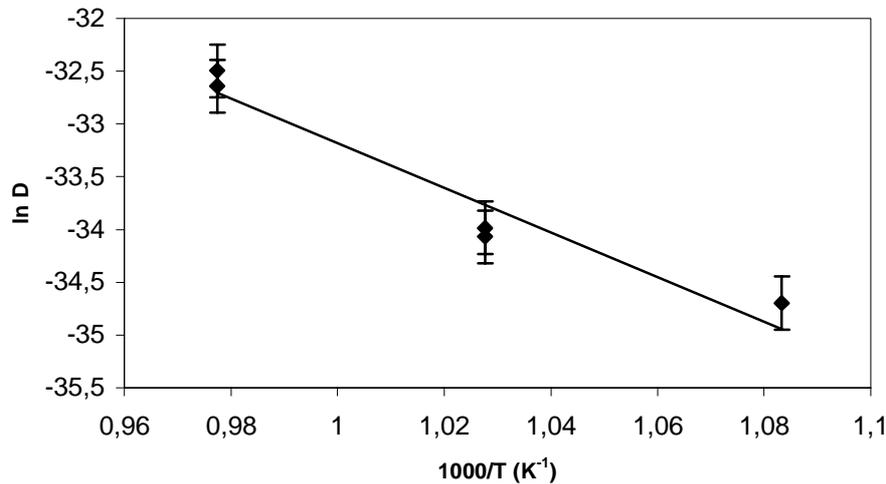


Figure 30 : Diagramme d'Arrhénius de la diffusivité du molybdène dans la fluoroapatite entre 650 et 750°C.

L'énergie d'activation de diffusion obtenue est de  $1,8 \pm 0,2 \text{ eV}$ .

## II. Diffusion thermique de la filiation $^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99}\text{Tc}$

Nous utilisons la méthode d'analyse validée dans le cas du molybdène stable :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \text{alpha} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - B \cdot \bar{C} \quad \text{avec : } \bar{t} = \frac{t}{\tau} \quad (41)$$

Nous nous plaçons dans le cas d'une diffusion pure, on pose alors  $\tau = \frac{\sigma^2}{D}$  et  $A = 1$ ,  $\text{alpha} = 0$  et  $B = 0$ . Le profil de distribution initial de Mo et Tc que nous avons utilisé est celui calculé par SRIM, soit un Rp de 41,8 nm et un écart type de 12,5 nm.

La détermination de  $\bar{t}$  s'est effectuée par ajustement entre les pourcentages calculés et les pourcentages mesurés de molybdène et de technétium.

### A) Analyse de la perte de $^{99}\text{Mo}$

Le tableau suivant donne les valeurs des coefficients de diffusion moyens obtenus pour chaque température de recuit.

Tableau 14 : Coefficients de diffusion du molybdène 99 dans la fluoroapatite.

Température de recuit (°C)	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
650	$(6,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-16}$
700	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-15}$
750	$(8,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-15}$

Le diagramme d'Arrhénius tracé à partir de ces valeurs est représenté sur la figure suivante. Pour comparaison, nous avons également reproduit la droite d'Arrhénius trouvée avec le molybdène stable.

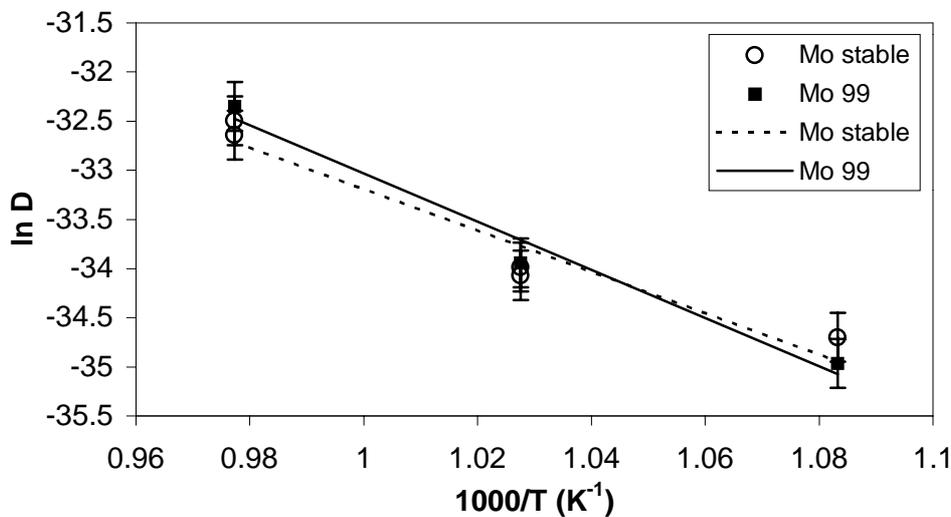


Figure 31 : Diagramme d'Arrhénius du molybdène dans la fluoroapatite ; comparaison entre molybdène stable et molybdène 99.

Les droites d'Arrhénius sont identiques, aux erreurs près. L'énergie d'activation de diffusion du  $^{99}\text{Mo}$ , calculée à partir de ce diagramme, est de  $2,1 \pm 0,2$  eV. Elle était égale à  $1,8 \pm 0,2$  eV dans le cas du molybdène stable. Cela signifie que la diffusion du molybdène dans la fluoroapatite est très peu influencée par la dose d'implantation. Nous observons que le comportement de cet élément est identique, qu'il soit présent à l'état de trace ou en quantité pondérale dans la matrice.

## B) Analyse de la perte de $^{99}\text{Tc}$

Dans le cas du  $^{99}\text{Mo}$ , les différents pas de recuit sont cumulables, les pertes sont donc calculées par rapport à la quantité de molybdène présent dans l'échantillon après implantation. Aussi, la distribution initiale de  $^{99}\text{Mo}$  prise pour calculer D est celle du profil d'implantation déduit de SRIM ( $R_p = 41,8 \text{ nm}$  et  $\sigma = 12,5 \text{ nm}$ ).

Dans le cas du  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , nous avons vu que les pas de recuits ne sont pas cumulables. Chaque recuit concerne une génération différente de technétium, produite entre chaque recuit par le  $^{99}\text{Mo}$ . Ainsi, le technétium sera généré à partir de la distribution du molybdène obtenue en fin du précédent recuit.

Considérons un échantillon d'apatite implanté en  $^{99}\text{Mo}$  et  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Avant le premier recuit, le molybdène et le technétium ont le même profil d'implantation, soit un parcours de  $41,8 \text{ nm}$  et un écart-type  $\sigma$  de  $12,5 \text{ nm}$ . Après le premier recuit, le molybdène a diffusé, ce qui se traduit notamment par une augmentation de l'écart type de sa distribution. Ce dernier sera donc égal à  $\sigma + \Delta\sigma$ . Entre le premier et le deuxième recuit, le molybdène 99 va produire du technétium. Ce dernier aura la distribution du molybdène, soient un parcours de  $41,8 \text{ nm}$  et un écart type de  $\sigma + \Delta\sigma$ . C'est ce technétium qui diffusera lors du deuxième recuit. Ce phénomène se reproduit pour chaque pas de recuit.

Aussi, afin de calculer les coefficients de diffusion, nous devons pour chaque point, partir d'une distribution initiale différente, du fait de la diffusion du molybdène.

La diffusion du  $^{99}\text{Mo}$  a été étudiée à partir des pourcentages de perte de cet élément, nous ne connaissons pas ses profils de diffusion. Mais, nous avons les profils de diffusion du molybdène stable dans la fluoroapatite pour les mêmes températures de recuit. Pour un temps et une température de recuit donnés, la perte provenant de la diffusion d'un élément est fonction de la distribution de cet élément avant diffusion. Cela signifie que la diffusion dépend directement du rapport entre le parcours projeté et l'écart type, soit  $\frac{R_p}{\sigma}$ . Nous pouvons donc déduire les valeurs de ce rapport pour les profils de distribution du molybdène stable, à la fin de chaque recuit. Nous aurons donc les valeurs de  $\frac{R_p}{\sigma}$  pour chaque pourcentage de perte.

Nous désirons appliquer ces valeurs au  $^{99}\text{Mo}$ . Ce dernier a été implanté à  $100 \text{ keV}$ , alors que le molybdène stable l'était à  $120 \text{ keV}$ . D'après les parcours théoriques donnés par SRIM, cette différence d'énergie entraîne une différence de  $R_p$  de  $7 \text{ nm}$  et de  $\sigma$  de  $2 \text{ nm}$  entre les distributions de molybdène stable et de molybdène 99. Cependant, les valeurs de  $\frac{R_p}{\sigma}$  pour ces deux implantations sont identiques, elles sont égales à  $3,3$ . Ce qui signifie qu'en raisonnant sur les rapports  $\frac{R_p}{\sigma}$ , nous nous affranchissons des différences d'implantation du molybdène stable et radioactif. Nous pouvons donc appliquer les valeurs de  $\frac{R_p}{\sigma}$  provenant du molybdène stable au molybdène 99. Les résultats alors obtenus pour le  $^{99}\text{Mo}$  sont donnés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs du rapport  $Rp/\sigma$  des distributions du  $^{99}\text{Mo}$  en fin de chaque recuit

Température de recuit (°C)	Temps de recuit cumulé (minutes)	% perte de $^{99}\text{Mo}$	$Rp/\sigma$ du $^{99}\text{Mo}$ en fin de recuit
650	15	1	2,2
	45	3	2,2
	75	4	2,1
700	15	5	2,1
	30	8	2,0
	60	11	2,0
750	15	11	2,0
	30	22	1,7
	45	43	1,2

L'évolution des  $Rp/\sigma$  est peu significative pour des pertes en molybdène 99 inférieures à 10%.

Nous allons utiliser ces valeurs afin de calculer les coefficients de diffusion du technétium dans la fluoroapatite, à partir des pourcentages de perte affichés. Les résultats sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Valeurs de  $D$  du  $^{99m}\text{Tc}$  dans la fluoroapatite

Température (°C)	Temps de recuit (min)	% perte $^{99m}\text{Tc}$	$Rp/\sigma$	$D$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$D$ moyen ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
650	15	$2 \pm 1$	3,3	$1,0.10^{-15}$	$(7 \pm 4).10^{-16}$
	30	$3 \pm 1$	2,2	$3,1.10^{-16}$	
	30	$2 \pm 1$	2,15	$3,3.10^{-16}$	
	35	$6 \pm 2$	2,13	$1,3.10^{-15}$	
700	15	$6 \pm 2$	3,3	$2,0.10^{-15}$	$(2 \pm 1).10^{-15}$
	15	$8 \pm 2$	2,1	$2,1.10^{-15}$	
	30	$6 \pm 2$	2,0	$7,4.10^{-16}$	
	30	$14 \pm 3$	2,0	$2,8.10^{-15}$	
750	15	$15 \pm 3$	3,3	$4,0.10^{-15}$	$(7 \pm 3).10^{-15}$
	15	$17 \pm 3$	2,0	$5,5.10^{-15}$	
	15	$23 \pm 3$	1,7	$1,2.10^{-14}$	
	15	$15 \pm 3$	1,2	$6,3.10^{-15}$	

Le diagramme d'Arrhénius déduit de ces valeurs est donné sur la figure 32. L'énergie d'activation obtenue est de  $1,8 \pm 0,3$  eV.

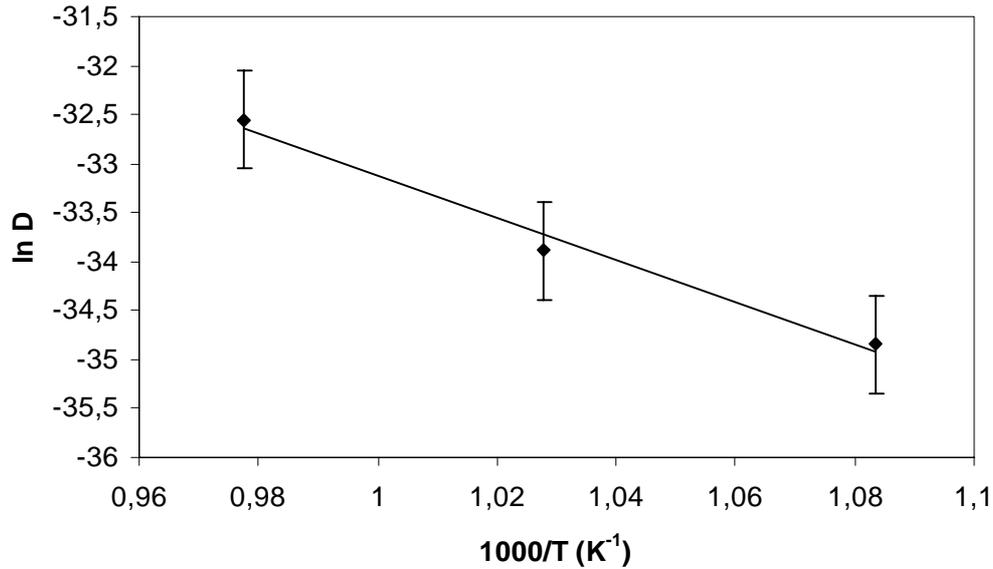


Figure 32 : Diagramme d'Arrhénius du  $^{99m}\text{Tc}$  dans la fluoroapatite entre 650 et 750°C

### III. Bilan

Nous avons vu que le comportement du molybdène et du technétium dans la fluoroapatite lors de recuits sous air est régi par une diffusion. Les énergies d'activation de diffusion trouvées pour chacun de ces éléments, stables ou radioactifs, sont recensées dans le tableau suivant.

Tableau 17 : Energies d'activation de diffusion du molybdène et du technétium dans la fluoroapatite

Isotope étudié	Energie d'activation (eV)
$^{98}\text{Mo}$	$1,8 \pm 0,2$
$^{99}\text{Mo}$	$2,1 \pm 0,2$
$^{99m}\text{Tc}$	$1,8 \pm 0,3$

Nous pouvons tout d'abord observer que les énergies trouvées pour le molybdène 98 et 99 sont comparables, aux erreurs près. Le  $^{98}\text{Mo}$  a été implanté à une dose de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>, alors que le  $^{99}\text{Mo}$  était présent à l'état de traces dans l'échantillon, à une dose de  $10^{10}$  at/cm<sup>2</sup>. Or, la densité de défauts est proportionnelle à la dose implantée, elle est donc plus grande dans le cas d'implantation d'isotopes stables que dans le cas d'implantation d'isotopes radioactifs. Cette absence de rôle des défauts dans la diffusion a déjà été observée dans des études antérieures sur la fluoroapatite [6]. La raison principale est la rapidité avec laquelle ces défauts diffusent vers la surface lors des recuits. Ainsi, à 400°C, température bien inférieure à nos températures de travail, les défauts situés à un micron de la surface ont disparu au bout de

8 secondes. L'annihilation rapide des défauts sous irradiation dans l'apatite est d'ailleurs un des critères motivant son choix comme matériau de stockage.

Il est à noter par ailleurs que l'énergie d'activation du  $^{99m}\text{Tc}$  est identique à celle du molybdène. De plus, l'énergie d'activation de diffusion de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  est très proche de celles d'autres éléments déjà étudiés dans la fluoroapatite (tableau 18).

Tableau 18 : Energies d'activation de diffusion du plomb, du strontium et du lanthane dans la fluoroapatite

Elément	Energie d'activation (eV)	Méthode de détermination employée
Plomb	$2,8 \pm 0,1$ [40]	Implantation ionique / RBS
Strontium	$2,3 \pm 0,1$ [41]	Implantation ionique / RBS
Lanthane	$2,3 \pm 0,2$ [42] $2,1 \pm 0,1$ [6]	Sorption / fluorescence X Implantation ionique / RBS

En conclusion, nous avons mis en évidence que le comportement de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  implantée dans la fluoroapatite est caractéristique d'une diffusion. Les défauts d'implantation étant rapidement guéris lors des recuits, nous pouvons en déduire que cette diffusion est caractéristique d'une diffusion en volume.



## **3<sup>ème</sup> partie : Analyse des processus de migration dans l'hydroxyapatite**

Après avoir étudié la diffusion du molybdène et du technétium dans la fluoroapatite, monocristalline, nous allons caractériser le comportement de cette filiation dans de l'hydroxyapatite polycristalline. Cette étude nécessite le suivi des profils de distribution des éléments au cours des recuits, et donc, l'utilisation d'isotopes stables. Nous avons procédé en deux étapes : étude du molybdène stable puis étude du rhénium, homologue chimique stable du technétium.

### **I. Le molybdène stable**

#### **A) Analyse des résultats obtenus par RBS**

##### **1) Présentation des résultats expérimentaux**

Les évolutions des profils de distribution du molybdène sont présentés sur la figure 33, pour trois températures : 550°C, 500°C et 450°C. L'hydroxyapatite est un matériau polycristallin, où les cristaux sont orientés de manière aléatoire. Il n'y a donc pas de phénomène de canalisation pendant l'implantation. Le parcours expérimental (de l'ordre de 50 nm) est donc du même ordre de grandeur que celui calculé par SRIM (49 nm).

De plus, on observe que la concentration maximale de molybdène diminue au cours des recuits, mais contrairement à ce qui se passait dans la fluoroapatite, les profils ne s'élargissent pas. Cette évolution des profils s'accompagne d'un relâchement de molybdène. La figure 34 représente le pourcentage de perte de molybdène en fonction du temps de recuit, pour chaque température de recuit. On voit que cette perte est linéaire avec le temps de recuit et diminue avec la température, elle n'est plus mesurable à 300°C.

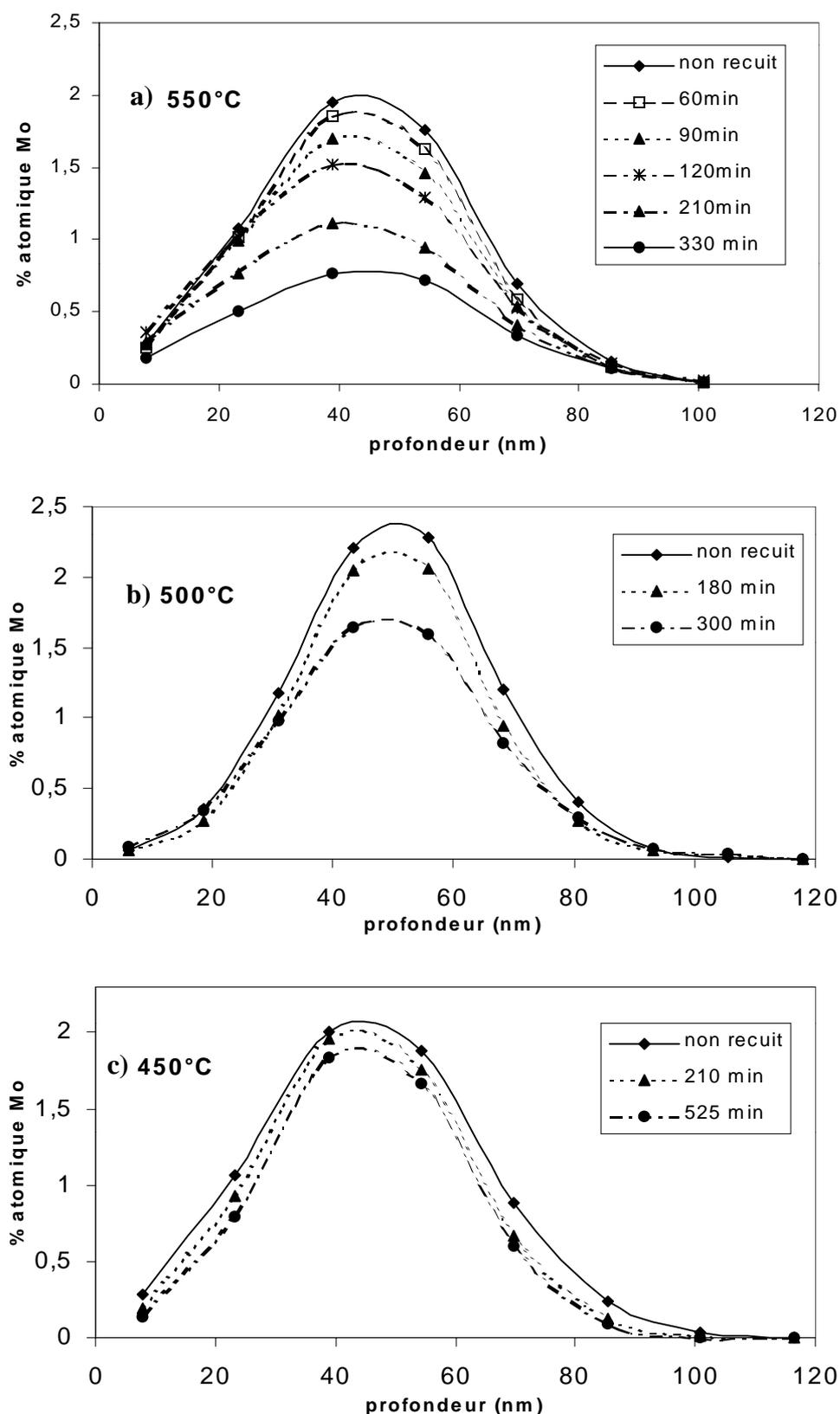


Figure 33 : Evolution des profils de distribution du molybdène dans l'hydroxyapatite en fonction du temps de recuit à a) 550°C, b) 500°C et c) 450°C. (Les traits sont pour guider l'œil)

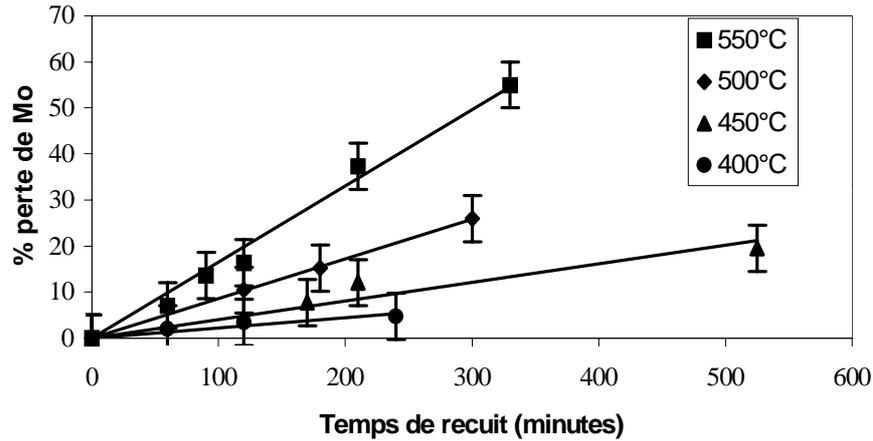


Figure 34 : Perte de molybdène en fonction du temps de recuit à 550, 500, 450 et 400°C

## 2) Analyse des résultats expérimentaux par simulation numérique

Au vu de l'évolution des profils de distribution du molybdène au cours des recuits, on peut conclure que le processus dominant n'est pas une diffusion, mais une perte de matière indépendante de celle engendrée éventuellement par une diffusion. Ainsi, nous avons extrait numériquement les coefficients de diffusion et les constantes de vitesse  $k$  par ajustement des profils expérimentaux et simulés, à partir de l'équation (16) du chapitre 2 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\tau \cdot D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\tau U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \alpha \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - B \cdot \bar{C} \end{cases} \quad (42)$$

Nous n'observons aucun déplacement des profils vers la surface, donc la force de transport  $U$  est nulle, ce qui entraîne que nous fixons  $\alpha$  à zéro. Soit :

$$\tau = \frac{1}{k}, \text{ soient : } A = \frac{D}{\sigma^2 \cdot k}, \alpha = 0 \text{ et } B = 1.$$

Le temps adimensionné  $\bar{t}$  va donc dépendre de la vitesse de perte de molybdène. Nous déterminons la valeur de  $A$  de manière à superposer les profils expérimentaux et calculés, mais également de façon à obtenir des pourcentages de perte calculés identiques à ceux obtenus en pratique. A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 35 l'ajustement obtenu 550°C.

Les coefficients de diffusion et les constantes de vitesse trouvés sont donnés dans le tableau 19.

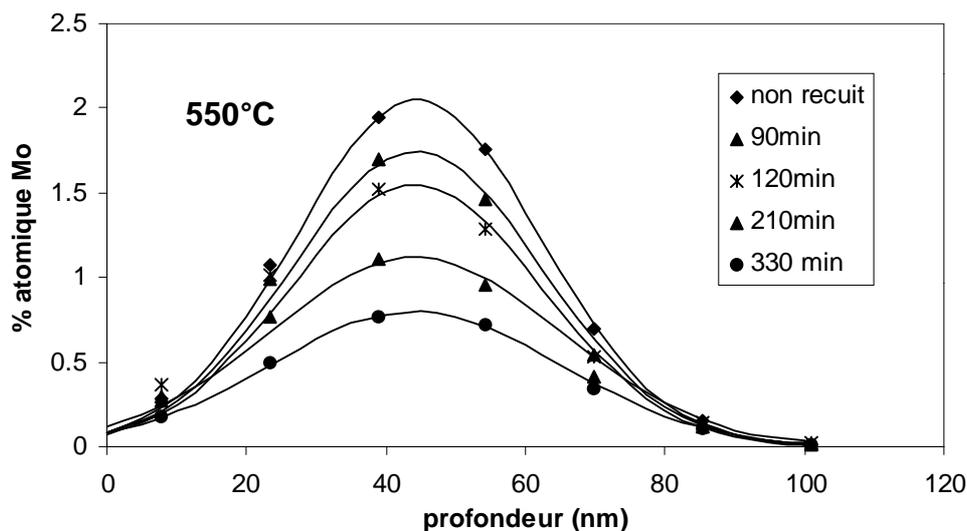


Figure 35 : Ajustement des profils expérimentaux (points) et simulés (traits plein) par simulation numérique.

Tableau 19 : Coefficients de diffusion et constantes de vitesse du molybdène dans l'hydroxyapatite.

Température (°C)	Temps de recuit (minutes)	D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D moyen (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	k moyen (s <sup>-1</sup> )
400	60	2,0.10 <sup>-18</sup>	(9,0 ± 5,1).10 <sup>-19</sup>	(5,3 ± 1,4).10 <sup>-6</sup>
	120	1,7.10 <sup>-18</sup>		
	240	1,2.10 <sup>-18</sup>		
450	170	3,5.10 <sup>-18</sup>	(2,5 ± 1,7).10 <sup>-18</sup>	(9,3 ± 2,1).10 <sup>-6</sup>
	210	4,5.10 <sup>-18</sup>		
	525	3,0.10 <sup>-18</sup>		
500	120	4,8.10 <sup>-18</sup>	(5,5 ± 2,3).10 <sup>-18</sup>	(1,6 ± 0,3).10 <sup>-5</sup>
	180	4,8.10 <sup>-18</sup>		
	330	5,2.10 <sup>-18</sup>		
550	60	8,4.10 <sup>-18</sup>	(1,8 ± 0,6).10 <sup>-17</sup>	(3,1 ± 1,0).10 <sup>-5</sup>
	90	1,1.10 <sup>-17</sup>		
	120	1,0.10 <sup>-17</sup>		
	210	1,5.10 <sup>-17</sup>		
	330	1,6.10 <sup>-17</sup>		

Grâce aux valeurs de D trouvées précédemment, nous pouvons alors tracer le diagramme d'Arrhénius afin d'en déduire l'énergie d'activation de diffusion du molybdène dans l'hydroxyapatite (voir figure 36).

L'énergie d'activation trouvée est de **0,9 ± 0,2 eV**. Elle est donc deux fois plus faible que celle trouvée dans la fluoroapatite.

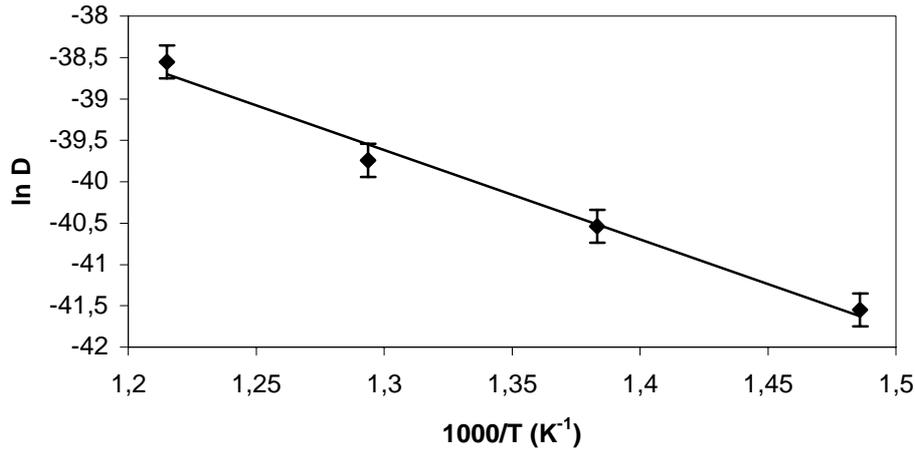


Figure 36 : Diagramme d'Arrhénius du molybdène dans l'hydroxyapatite

### 3) Analyse de la perte de molybdène par méthode analytique

Lors de la détermination des coefficients de diffusion, nous obtenons également les valeurs de la constante de vitesse  $k$  par la relation  $\tau = \frac{1}{k}$ . Les valeurs moyennes de  $k$ , pour chaque température de recuit sont données dans le tableau 19.

Nous pouvons aussi déterminer  $k$  par une méthode analytique. En effet, nous avons vu que la migration du molybdène dans l'hydroxyapatite est essentiellement menée par une perte de matière, indépendante de la diffusion. D'ailleurs, les coefficients de diffusion trouvés entre 400 et 550°C sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Pour comparaison, la diffusivité du lanthane dans le même matériau, mesurée dans les mêmes conditions est de  $4,4.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 500°C. On peut donc négliger la diffusion et ne considérer que le processus de perte de matière. Alors, l'évolution de la concentration de molybdène en fonction du temps devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k.C \quad (43)$$

La quantité  $\frac{\partial C}{\partial t}$  représente la vitesse de relâchement du molybdène,  $k$  est la constante de vitesse.

Partant de l'équation (3), considérons la quantité totale  $\Phi$  de molybdène présent dans l'échantillon au temps  $t$  de recuit. On obtient alors :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -k.\Phi \quad (44)$$

ce qui donne par intégration :  $\ln \Phi = -k.t + \ln \Phi_0$  (45)  
où  $\Phi_0$  est la dose implantée.

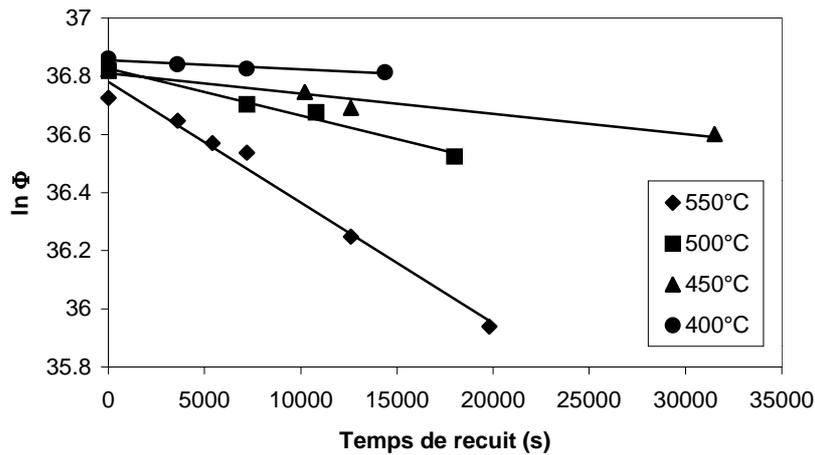


Figure 37 : Représentation de  $\ln \Phi$  en fonction du temps de recuit pour le molybdène stable dans l'hydroxyapatite

$k$  est donc la pente des droites  $\ln \Phi = f(t)$ , pour chaque température. Celles ci sont représentées sur la figure 37. Les valeurs ainsi trouvées sont reportées dans le tableau 20 et comparées à celles obtenues par ajustement des profils de distribution du molybdène expérimentaux et numériques.

Tableau 20 : Evolution de la constante de vitesse de relâchement du molybdène, calculées numériquement et à partir des droites  $\ln \Phi = f(t)$ .

Température (°C)	Ajustement des profils		Droites $\ln \Phi = f(t)$	
	$k$ ( $s^{-1}$ )	$t^{1/2}$ (s)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$t^{1/2}$ (s)
400	$5,3 \cdot 10^{-6}$	130 200	$3,3 \cdot 10^{-6}$	213 300
450	$9,3 \cdot 10^{-6}$	74 200	$7,0 \cdot 10^{-6}$	99 600
500	$1,6 \cdot 10^{-5}$	42 000	$1,6 \cdot 10^{-5}$	43 050
550	$3,1 \cdot 10^{-5}$	22 600	$4,1 \cdot 10^{-5}$	16 750

On peut également définir le temps au bout duquel la moitié du molybdène a été relâché. Ce temps, noté  $t_{1/2}$  correspond au moment où  $\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{1}{2}$ , il est donc égal à :  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ . Les valeurs

trouvées sont également reportées dans le tableau 20.

Nous remarquons qu'il y a un accord correct entre les valeurs de  $k$  trouvées par ces deux méthodes, ce qui justifie le fait de négliger la diffusion. Il y a aussi un bon accord pour les valeurs  $t_{1/2}$ , compte tenu que nous faisons une erreur de l'ordre de 25 % dans leur détermination. Notons que la dispersion des valeurs à 400°C est plus importante, du fait des faibles pourcentages de perte mesurés.

La constante de vitesse  $k$  suit une loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (46)$$

où :

- $E_a$  est l'énergie d'activation de la volatilisation (eV),
- $k_B$  est la constante de Boltzmann (eV.K<sup>-1</sup>),
- T est la température de recuit (K).

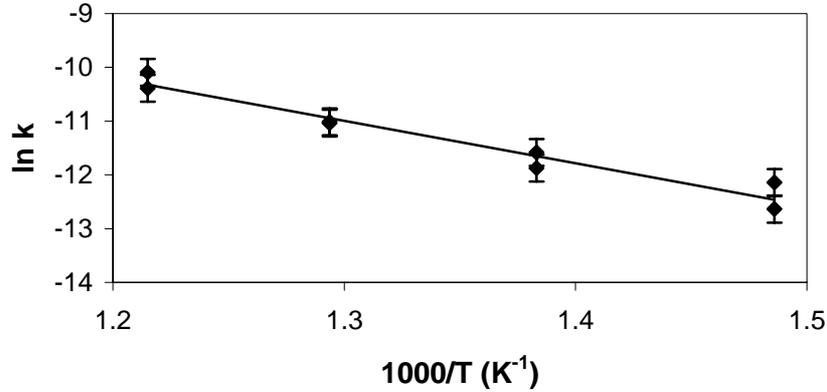


Figure 38 : Diagramme d'Arrhénius du relâchement du molybdène de l'hydroxyapatite

Le diagramme d'Arrhénius, tracé à partir des valeurs de k trouvées numériquement et de manière analytique, est représenté sur la figure 38. Il nous permet d'en déduire l'énergie d'activation de relâchement du molybdène dans l'hydroxyapatite, elle est égale à 0,7 eV.

#### 4) Comportement du molybdène lors de recuits sous vide - rôle de l'oxygène

Nous avons vu précédemment que le molybdène implanté dans l'hydroxyapatite se volatilise de l'échantillon. Cette perte ne peut s'expliquer par la diffusion de l'élément et signifie donc qu'il y a formation d'un composé volatil du molybdène au cours des recuits. Afin d'évaluer l'influence de la teneur en oxygène dans l'atmosphère de recuit, nous avons analysé par RBS des pastilles d'hydroxyapatite implantées en molybdène et recuites à 550°C sous vide primaire (10<sup>-2</sup> mbar) et sous vide secondaire (10<sup>-6</sup> mbar). Les profils RBS obtenus sont représentés sur la figure 39.

On constate que le molybdène se comporte de manière très différente lorsque les échantillons sont recuits sous vide. Sous vide primaire (figure 39a), on observe une légère perte (de l'ordre de 10 %) de molybdène au bout de 360 minutes de recuit. Pour comparaison, lors de recuit sous air effectué à la même température (550°C), on avait mesuré une perte de 54 % de l'élément après 330 minutes de recuit. La valeur de la constante de vitesse k pour ce recuit sous vide primaire est de 5.10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>. Il y a donc un ordre de grandeur entre cette valeur et celle trouvée à la même température pour un recuit sous air. Le temps  $t_{1/2}$  au bout duquel la moitié du molybdène sera volatilisée lors d'un recuit sous vide primaire à 550°C est égal à 139000 secondes. Cela veut dire que la cinétique de relâchement du molybdène lors d'un recuit sous vide primaire à 550°C est très proche de celle mesurée lors d'un recuit sous air à 400°C.

Quant aux recuits sous vide secondaire à 550°C (figure 39b), nous n'avons observé aucune évolution sur les profils de distribution du molybdène dans les temps de recuit adoptés. Les profils avant et après 180 minutes de recuit sont identiques, aucune perte de molybdène n'est mesurée. Lors de recuits sous air à cette température (550°C), au bout de 180 minutes, 30 % du molybdène était désorbé.

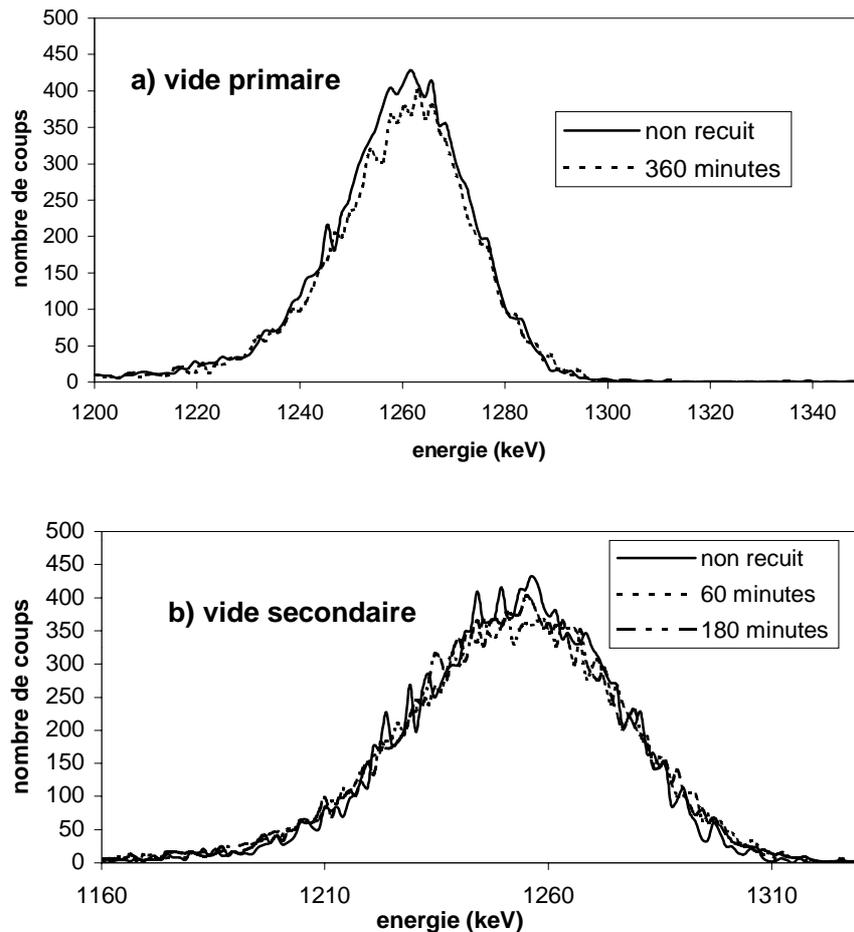


Figure 39 : Spectres bruts RBS du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite et recuit a) sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) et b) sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) à  $550^{\circ}\text{C}$

### 5) Bilan des résultats

Ainsi, le comportement du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite a deux caractéristiques :

- Sa diffusion est très faible. Les coefficients de diffusion trouvés sont à la limite de détection de notre technique d'analyse. Ce phénomène est plutôt atypique, en effet, il est coutume de considérer que la présence de joints de grains dans un matériau constitue des chemins préférentiels de diffusion, accélérant cette dernière.
- Un fort relâchement de l'élément implanté est observé lors de recuits sous air. Or, la diffusion est bien trop faible pour expliquer l'ampleur de la perte de molybdène. Ceci indique donc qu'il y a formation d'un composé volatil du molybdène au cours des recuits sous air. En effet, ce phénomène est très diminué, voire absent lors de recuit sous atmosphère raréfiée en oxygène. La transformation chimique du molybdène est donc liée à la présence d'oxygène.

Dans notre domaine de température d'analyse, compris entre  $300$  et  $550^{\circ}\text{C}$ , en présence d'oxygène, le phénomène prédominant est la volatilisation du molybdène. A ce stade, nous pouvons nous demander quel processus, de la diffusion ou de la volatilisation, sera

prédominant dans les conditions de stockage des déchets radioactifs et quelle ampleur il aura. La température qui régnera dans les barrières de stockage est estimée à 100°C. Nous pouvons extrapoler les valeurs du coefficient de diffusion du molybdène et la valeur de la constante de vitesse  $k$ , à cette température. Les valeurs obtenues à partir des droites d'Arrhénius respectives sont données dans le tableau suivant.

Tableau 21 : Extrapolation du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse de perte de molybdène à 100°C, sous air.

Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	$2.10^{-24}$
Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> )	$4.10^{-11}$
$t_{1/2}$ (années)	518

Nous avons également noté le temps au bout duquel la moitié du molybdène sera volatilisé. Ce dernier est de l'ordre de 500 ans. Pendant ce laps de temps, la migration du molybdène par diffusion sera d'environ 2 nm, donc négligeable, quelle que soit la température. Ces extrapolations ont été effectuées à partir des résultats obtenus par recuits sous air, soit à pression atmosphérique. Nous avons vu que le passage d'un recuit sous pression atmosphérique à un recuit sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar) entraîne une diminution d'un ordre de grandeur de la constante de vitesse. Dans les sites de stockage, l'atmosphère ambiante sera raréfiée en oxygène. Donc, en nous basant sur des résultats de recuits sous air, nous faisons une estimation « pessimiste » de la migration du molybdène dans l'apatite.

La migration du molybdène dans l'apatite est donc liée principalement à un processus de volatilisation. Afin de comprendre le mécanisme entraînant cette volatilisation lors de recuits sous air, nous avons entrepris des analyses chimiques de cet élément, par XPS et XANES. Les résultats sont exposés dans la partie suivante.

## B) Caractérisation chimique du molybdène implanté

La perte de molybdène que nous avons mise en évidence est la signature de la formation d'un composé volatil au cours de recuits sous air, et donc, d'une évolution chimique du molybdène. Sa caractérisation s'est effectuée par le couplage de la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et de la Spectroscopie d'Absorption X (SAX). Afin de caractériser l'ensemble de la transformation chimique du molybdène au cours des recuits, nous avons réalisé nos analyses à 300°C. Cela nous permet de caractériser le molybdène avant sa volatilisation, et également de faire des observations pour une grande gamme de temps de recuit.

### 1) Analyses XPS

#### a) Conditions expérimentales

La spectroscopie de photoélectrons X consiste à analyser en énergie cinétique les photoélectrons émis par un atome donné après excitation par un rayonnement X. La profondeur sondée est donc limitée par le libre parcours moyen du photoélectron, c'est à dire au maximum, quelques dizaines de nanomètres. Cette technique sonde l'extrême surface d'un échantillon. Dans notre cas, la profondeur analysée est de l'ordre de 5 nm. Nous avons donc

implanté le molybdène à une énergie de 30 keV et à une dose de  $1.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, ce qui le situe à une profondeur moyenne de 15 nm. Le profil obtenu par RBS est présenté sur la figure 40. La profondeur sondée de l'échantillon en XPS est représentée en grisé.

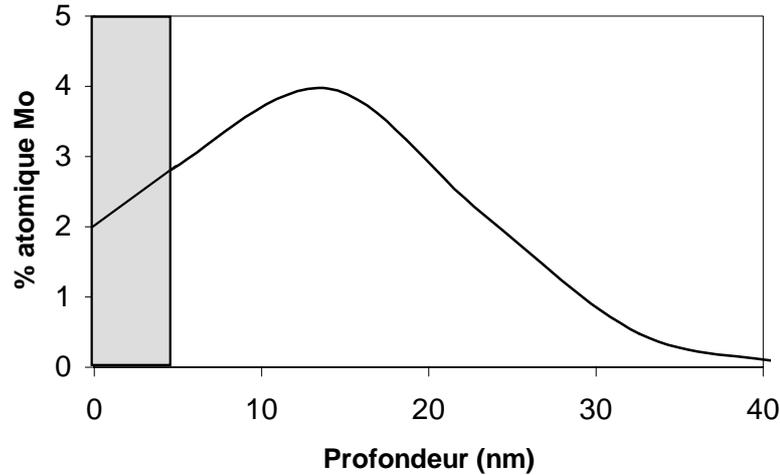


Figure 40 : Profil d'implantation du molybdène pour les analyses XPS. La zone en grisé représente l'épaisseur analysée en XPS.

Après implantation, les échantillons ont subi des recuits à 300°C. Les conditions expérimentales sont présentées dans le chapitre 2. Les mesures ont été effectuées sur le doublet Mo 3d<sub>5/2</sub> et Mo3d<sub>3/2</sub>. Compte tenu de la nature isolante de nos échantillons, les électrons émis sont soumis à un effet de charge. Les énergies de liaison reportées par la suite ont été corrigées de cet effet de charge, déterminé par le déplacement du niveau C 1s du carbone de contamination ramené à 284,8 eV.

### b) Résultats

La figure 41 représente l'évolution du doublet 3d<sub>3/2</sub> et 3d<sub>5/2</sub> du molybdène lors de recuits effectués à 300°C pendant des temps allant de 15 minutes à 4h30.

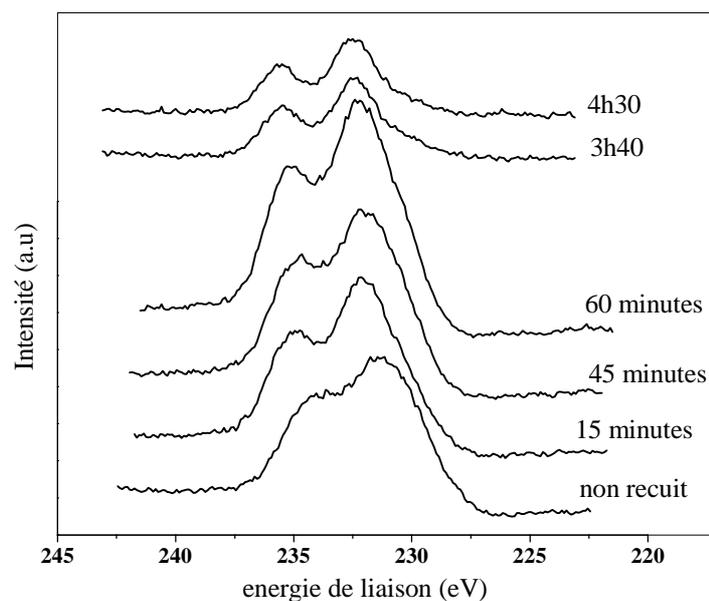


Figure 41 : Evolution du doublet 3d du molybdène au cours de recuits à 300°C

Au cours des recuits, nous remarquons une augmentation de l'énergie de liaison et un affinement du doublet. Ces deux phénomènes sont caractéristiques d'une oxydation du molybdène. Afin d'obtenir de plus amples informations, il convient d'effectuer une décomposition du doublet, c'est à dire séparer les deux contributions Mo 3d<sub>5/2</sub> et Mo 3d<sub>3/2</sub>. Le doublet a été reproduit à partir de courbes de forme gaussienne/lorentzienne (G/L=0,5) de même largeur. Les résultats sont présentés sur la figure 42, pour un échantillon non recuit et pour un recuit de 4h30. La décomposition montre que chaque contribution (3d<sub>5/2</sub> et 3d<sub>3/2</sub>) se présente sous la forme d'un doublet, indiquant deux états d'oxydation du molybdène.

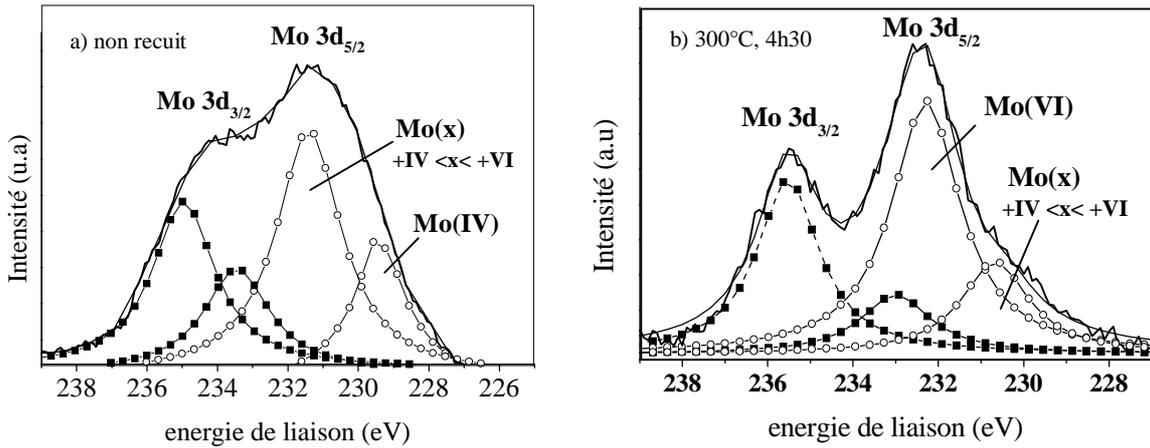


Figure 42 : Décomposition du doublet 3d du molybdène pour deux échantillons : a) non recuit et b) recuit de 4h30 à 300°C.

Le tableau suivant donne les énergies de liaison de chacun de ces états oxydés pour la contribution 3d<sub>5/2</sub>, ainsi que la proportion de molybdène correspondante, pour chaque recuit effectué.

Tableau 22 : Contribution Mo 3d<sub>5/2</sub> ; valeurs des énergies de liaison de chaque pic du doublet et proportion de chacun

Temps de recuit	Energie de liaison (eV) et proportions relatives	
	Non recuit	229,7 36 %
15 minutes	229,9 25 %	231,9 75 %
	230,1 30 %	232,0 70 %
45 minutes	230,2 30 %	232,0 70 %
	230,4 32 %	232,2 68 %
3h40	230,4 18 %	232,4 82 %
	230,1 19 %	232,4 81 %

Il est nécessaire de comparer les énergies trouvées avec celles tabulées pour les différents degrés d'oxydation du molybdène. Ces valeurs, données dans le chapitre précédent pour la contribution Mo  $3d_{5/2}$  sont :

- 229,6 eV pour Mo(IV) dans le composé MoO<sub>2</sub>,
- 230,5 eV pour Mo(V),
- 232,5 eV pour Mo(VI) dans le composé MoO<sub>3</sub>.

Ainsi, le molybdène présent dans l'échantillon non recuit est à 36 % du molybdène +IV et à 64 % du molybdène dont le degré d'oxydation est intermédiaire entre +IV et +VI. Au cours de la première heure de recuit, la proportion des deux états oxydés reste globalement constante, seul l'état d'oxydation change. Au bout d'une heure, la majeure partie du molybdène (68 %) a un degré d'oxydation +VI, les 32 % restants étant à l'état +V.

Entre une heure et 4h30 de recuit, les énergies de liaison ne varient quasiment plus, mais la proportion de Mo(V) et Mo(VI) varie en faveur de ce dernier.

Nous avons donc mis en évidence une oxydation du molybdène lors des recuits sous air, passant globalement d'un degré d'oxydation +IV à un degré d'oxydation +VI. Nous avons également montré que cette évolution passe par la formation de composés au degré d'oxydation intermédiaire entre +IV et +VI.

## 2) XANES

Nous avons ensuite utilisé le XANES pour deux raisons : il nous permet de sonder une plus grande profondeur dans l'échantillon, et il nous donne des informations non seulement sur le degré d'oxydation de l'élément, mais également sur la structure des composés formés. De manière qualitative, cette étude est réalisée par comparaison avec des composés étalon de structure cristallographique connue. Nous avons utilisé conjointement les analyses au seuil K et aux seuils L<sub>2,3</sub> du molybdène, afin d'obtenir à la fois des informations sur le degré d'oxydation du molybdène et sur la structure des composés formés.

### a) XANES au seuil K du molybdène

Le seuil K correspond à la transition  $1s^25p^n \rightarrow 1s^15p^{n+1}$  du molybdène. Afin de déterminer l'environnement structural autour du molybdène dans nos échantillons, il est nécessaire de connaître et de comprendre la signature spectrale de composés de structure connue. Dans ce but, nous avons sélectionné des composés de référence, permettant d'observer l'influence du degré d'oxydation du molybdène et de l'environnement proche du molybdène. Ainsi, nous avons choisi :

- L'oxyde MoO<sub>2</sub>, où le molybdène est présent à un degré d'oxydation +IV. Cet oxyde est formé d'octaèdres réguliers de MoO<sub>6</sub> au sein desquels les liaisons Mo-O sont comprises entre 1,97 et 2,07 Å [43][44]. Le molybdène possède une coordinence 6.
- L'oxyde MoO<sub>3</sub>, où le molybdène a un degré d'oxydation +VI. Par rapport à MoO<sub>2</sub>, l'oxydation du molybdène provoque un déplacement du cation Mo<sup>6+</sup> du centre de l'octaèdre, créant quatre courtes liaisons Mo-O, dont la longueur est comprise entre 1,67 et 1,94 Å et formant une structure proche d'un tétraèdre, et deux longues liaisons Mo-O de 2,25 et 2,33 Å. Il en résulte donc que cet oxyde est formé d'octaèdres MoO<sub>6</sub> très déformés. Le molybdène a donc une coordinence 4+2. [44][45]
- Le molybdate de sodium Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, où le molybdène est également de degré d'oxydation +VI. Il est formé de tétraèdres quasiment parfaits, ayant des distances Mo-O de 1,76 Å [45]. Le molybdène a donc ici une coordinence 4.

La figure 43 représente les spectres XANES de ces composés étalon, obtenus au seuil K, en mode transmission. La calibration en énergie a été effectuée grâce à une feuille de molybdène.

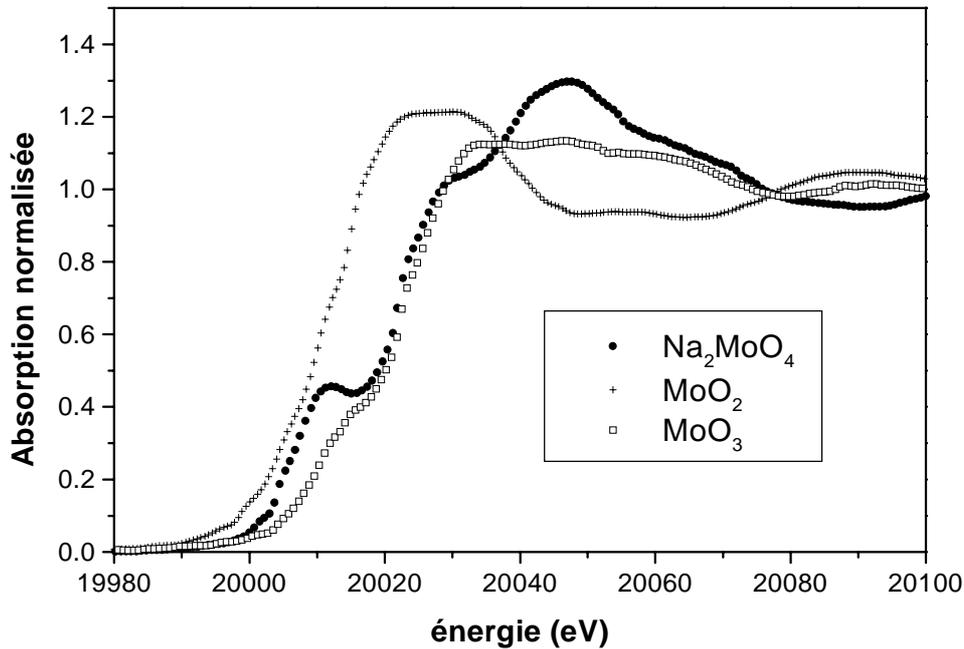


Figure 43 : Spectres XANES au seuil K du molybdène de composés de référence

Nous pouvons d'abord constater que la position du seuil se décale vers les hautes énergies quand le degré d'oxydation augmente (cf tableau 23).

Tableau 23 : Energie du seuil K pour les composés de référence de molybdène

Composé de référence	Degré d'oxydation du molybdène	Energie du seuil au sommet (eV)
MoO <sub>2</sub>	+4	20024
MoO <sub>3</sub>	+6	20034
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	+6	20030

De plus, nous remarquons la présence d'un pic avant seuil pour le molybdate de sodium. Ce pré-pic correspond à des transitions vers les premiers niveaux complètement ou partiellement vides auxquels participent les orbitales atomiques 4d du molybdène. En effet, la symétrie ponctuelle du composé lève la dégénérescence du niveau 4d pour donner les orbitales moléculaires (OM)  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  dans un octaèdre et  $e$  et  $t_2^*$  dans un tétraèdre (voir annexe 1). Dans un octaèdre, la couche 5p du molybdène ne participe pas à la formation des OM  $t_{2g}$  et  $e_g^*$ . Aussi, la première transition autorisée sera celle vers l'OM  $t_{1u}^*$ , à caractère 5p : c'est le seuil. Dans un tétraèdre, l'OM  $t_2^*$  est composé d'orbitales atomiques de l'oxygène et d'orbitales 4d et 5p du métal. La participation de l'orbitale 5p autorise la transition vers le niveau  $t_2^*$  : c'est le pic observé au pré-seuil, correspond à la transition  $1s \rightarrow 4d$ . Ensuite, on a le seuil, comme pour l'octaèdre [46][47][48].

Ainsi, le XANES du molybdate de sodium, de symétrie tétraédrique, présente ce pré-pic. Dans le cas de  $\text{MoO}_2$ , composé d'octaèdres réguliers, on observe seulement le seuil. Quant à  $\text{MoO}_3$ , on observe un épaulement au pré-seuil. Cela s'explique par le fait que ce composé est formé d'octaèdres distordus. Cette déformation a pour effet d'autoriser partiellement la transition  $1s \rightarrow 4d$ .

Nous voyons donc que la structure des seuils K du molybdène va nous permettre une étude qualitative du degré d'oxydation et de la nature du site du molybdène.

Dans ce but, nous avons effectué une analyse d'un échantillon d'hydroxyapatite implanté en molybdène à une dose de  $5 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> et recuit à 300°C pendant 5 heures. Le spectre XANES a été effectué en mode de détection d'électrons puis en mode de fluorescence. Les spectres obtenus sont comparés à ceux des étalons, cf. figure 44.

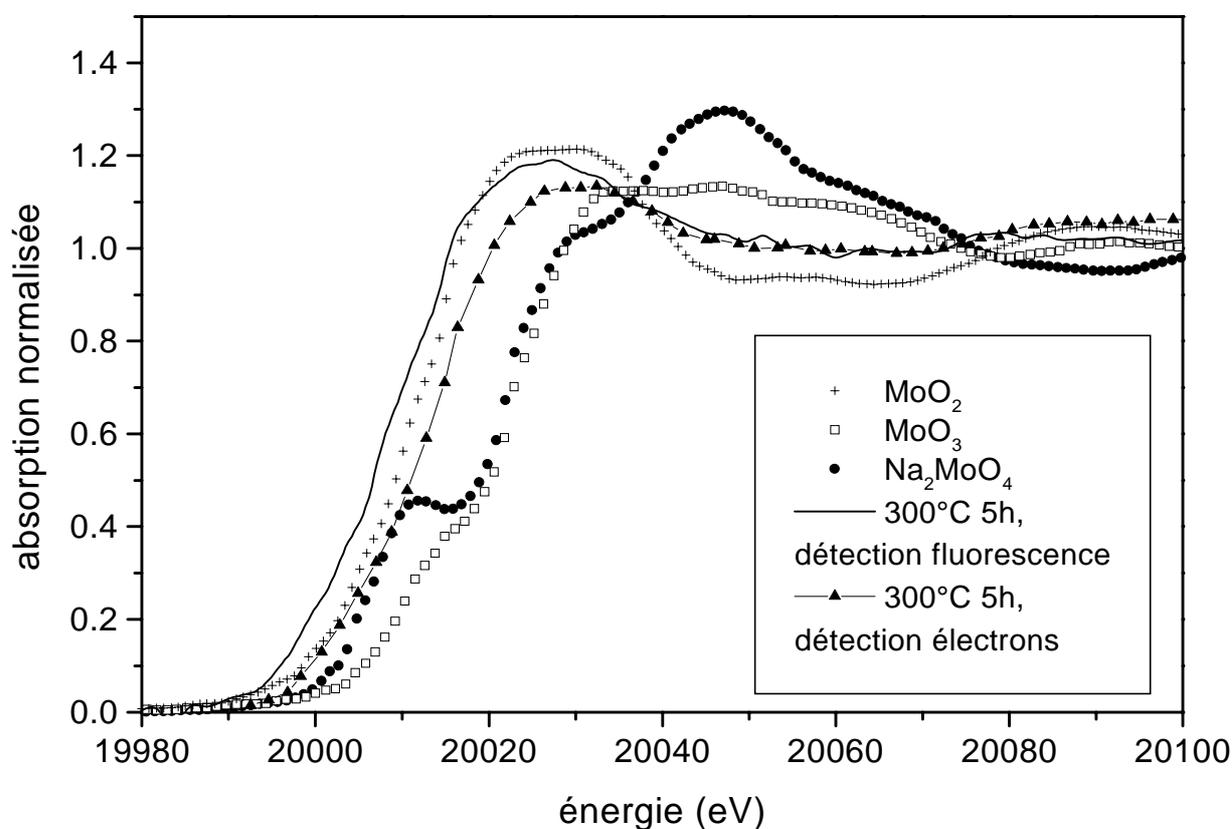


Figure 44 : Spectres XANES au seuil K du molybdène : comparaison entre les composés de référence et un échantillon d'apatite implanté en molybdène et recuit 5 heures à 300°C.

Tout d'abord, on n'observe aucun pré-pic sur les échantillons d'apatite. Comparons ensuite l'énergie des seuils de notre échantillon avec celles des composés modèles. En mode de détection de fluorescence, le seuil est à 20024 eV. En mode de détection d'électrons, le seuil est à 20029 eV. On observe donc un léger décalage en énergie entre le spectre obtenu en détection de fluorescence et celui acquis en détection d'électrons. Dans ces deux cas, nous ne sondons pas la même profondeur d'échantillon. En mode fluorescence, la réponse obtenue provient de l'ensemble de l'épaisseur implantée. Dans la détection d'électrons, la profondeur sondée dépend du libre parcours moyen des électrons dans la matrice, elle est donc inférieure

à celle sondée en fluorescence. Nous devons considérer que le décalage observé est très faible et que nos spectres sont bruyants, du fait du peu de molybdène présent dans l'échantillon. En théorie le mode de détection ne doit pas avoir d'influence sur le spectre obtenu. Cependant, le changement de détection implique une nouvelle calibration en énergie. Nous ne pouvons donc pas exclure l'hypothèse selon laquelle le décalage observé proviendrait simplement du changement de calibration, et ne serait pas significatif d'une évolution du degré d'oxydation en fonction de la profondeur.

Cependant, nous pouvons déduire de ces observations, de par les énergies et les structures des seuils obtenus (pas de pré-pic), que le molybdène présent dans nos échantillons d'apatite se trouve sous une forme proche de  $\text{MoO}_2$ , après un recuit de 5 heures à  $300^\circ\text{C}$ . Cette analyse montre que le molybdène est présent dans notre échantillon à un degré d'oxydation +IV, alors que l'XPS effectué sur un échantillon ayant subi le même traitement thermique montrait la présence de molybdène +VI. Nous obtenons donc des résultats contradictoires entre ces deux analyses. Néanmoins, nous devons considérer la différence de profondeur sondée entre les deux techniques : environ 5 nm pour l'XPS et toute l'épaisseur implantée pour le XANES en détection de fluorescence. La première hypothèse que nous pouvons émettre afin d'expliquer ces résultats est que, à  $300^\circ\text{C}$ , l'état chimique du molybdène varie en fonction de la profondeur à laquelle il se trouve.

Afin d'obtenir de plus amples informations structurales sur le molybdène, nous avons ensuite effectué des analyses XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène.

### b) Analyse XANES aux seuils $L_{2,3}$ du molybdène

Les seuils  $L_2$  et  $L_3$  du molybdène correspondent respectivement aux transitions  $2p_{1/2}^6 4d^n \rightarrow 2p_{1/2}^5 4d^{n+1}$  et  $2p_{3/2}^6 4d^n \rightarrow 2p_{3/2}^5 4d^{n+1}$ . Aussi, les spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  sont le reflet des orbitales 4d, les premières impliquées dans les liaisons Mo-O. Ces analyses nous donneront donc de plus amples informations structurales.

#### $\alpha$ ) Composés de référence

Comme précédemment, nous avons tout d'abord effectué le spectre XANES d'une série d'étalons en molybdène, en mode détection d'électrons. Nous avons utilisé les mêmes composés de référence qu'au seuil K du molybdène. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 45. La calibration en énergie a été effectuée grâce à une feuille de molybdène métal.

Il apparaît que les spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  sont plus structurés que ceux au seuil K du molybdène. Notamment, on observe une division de la raie blanche, donnant à chaque seuil deux résonances d'intensités relatives et de positions en énergie différentes selon le composé analysé. Elles sont la signature des orbitales moléculaires  $t_{2g}$  et  $e_g^*$  dans un octaèdre et  $e$  et  $t_2^*$  dans un tétraèdre, formées par la levée de dégénérescence du niveau 4d du molybdène. Ainsi, dans le cas de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , où le molybdène est en site tétraédrique, les deux résonances sont attribuées respectivement aux transitions  $2p \rightarrow 4d(e)$  et  $2p \rightarrow 4d(t_2^*)$ . Leur intensité relative est fonction de la section efficace de transition électronique dans l'orbitale moléculaire  $\text{Mo}(4d)\text{-O}(2p)$ , soit  $e/t_2^* = 2/3$ .

$\text{MoO}_3$  est quant à lui formé d'unités octaédriques. Les deux contributions observées sont donc dues aux transitions  $2p \rightarrow 4d(t_{2g})$  et  $2p \rightarrow 4d(e_g^*)$ , leur intensité relative étant fonction de la probabilité de transition entre ces deux états finaux, soit  $t_{2g}/e_g^* = 3/2$ . Le même phénomène explique la forme du spectre de  $\text{MoO}_2$ , mais, dans son cas, la résonance  $2p \rightarrow 4d(t_{2g})$  est plus faible de par une diminution de la section efficace de cette transition [47].

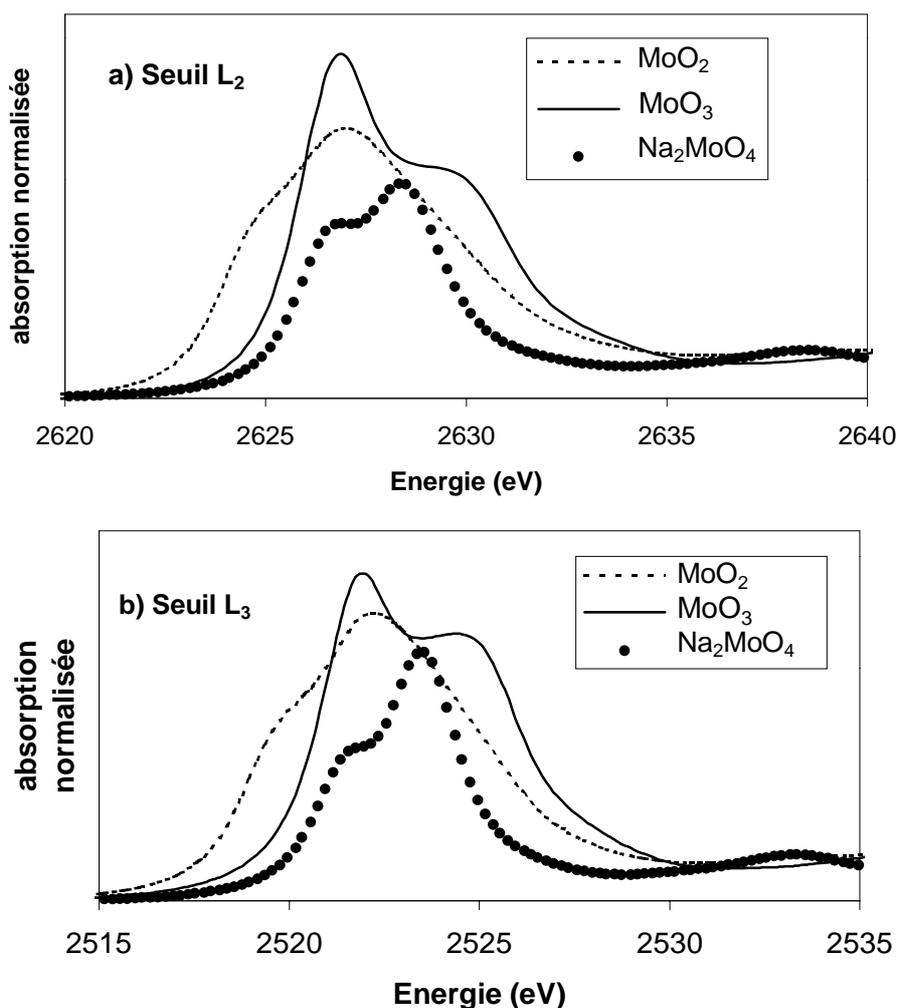


Figure 45 : Spectres XANES de composés de référence aux seuils  $L_2$  (a) et  $L_3$  (b) du molybdène

Le tableau 24 donne la position en énergie de chaque contribution et l'écart  $\Delta E$  entre chacune pour nos composés de référence. La différence en énergie entre chaque résonance, mesurée à partir des dérivées secondes des spectres, reflète directement la division du niveau 4d, et est donc caractéristique de la structure locale autour du molybdène.

Tableau 24 : Positions en énergie des résonances et écart d'énergies entre elles ( $\Delta E$ ) pour les composés modèles de molybdène.

Composé de référence	Structure locale	Seuil $L_3$		Seuil $L_2$		
		Energie de la résonance (eV)	$\Delta E$ (eV)	Energie de la résonance (eV)	$\Delta E$ (eV)	
MoO <sub>2</sub>	O <sub>h</sub>	2519,5	2522,1	2624,5	2626,9	2,4
MoO <sub>3</sub>	O <sub>h</sub> (distordu)	2521,7	2525,0	2626,8	2630,2	3,4
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	T <sub>d</sub>	2521,3	2523,6	2626,5	2628,6	2,1

Pour le molybdate de sodium où le molybdène est entouré de 4 oxygènes, la différence d'énergie entre les résonances est en moyenne de 2,2 eV, alors que pour  $\text{MoO}_3$ , où le molybdène a une coordinence 6, elle est de 3,3 eV. Nous retrouvons ici les valeurs données dans la bibliographie [47] [49]. Quant à la différence trouvée entre  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$ , tous deux octaédriques, Aritani *et al.* [47] l'expliquent par la condensation de l'état 4d sous l'effet de la réduction des ions molybdène.

### β) Recuits sous air

Nous avons ensuite analysé des échantillons d'apatite implantés en molybdène à une dose de  $5.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> et à une énergie de 250 keV. La distribution résultante est caractérisée par un parcours moyen de 92 nm et un écart-type de 26 nm. Cela signifie que le molybdène est localisé globalement sur les premiers 150 nm de nos échantillons. Ces derniers ont ensuite été recuits sous air entre 300 et 550°C, et sous vides primaire et secondaire à 550°C.

Les spectres XANES ont été effectués successivement en mode détection d'électrons, puis en mode fluorescence. L'énergie des photons X au seuil  $L_3$  du molybdène est de 2,5 keV, ce qui signifie qu'ils vont pénétrer dans notre matrice d'apatite sur une profondeur de l'ordre de 4,5  $\mu\text{m}$  avant d'être absorbés. Donc, l'ensemble de l'épaisseur implantée est soumise aux radiations X. Dans le cas de la détection de fluorescence, le signal obtenu provient des 300 premiers nanomètres de l'échantillon. Le signal XANES obtenu sera donc caractéristique de l'ensemble du molybdène présent dans les échantillons. Par contre, le signal obtenu par la détection totale d'électrons est limité par le libre parcours moyen des électrons dans la matrice. Aussi, l'épaisseur sondée ici est de l'ordre de 50 nm, soit un tiers de l'épaisseur implantée.

La figure 46 représente les spectres obtenus dans ces deux modes de détection pour un échantillon recuit sous air à 300°C pendant 5 heures (en traits pleins), et comparés avec ceux de composés de référence (en pointillés).

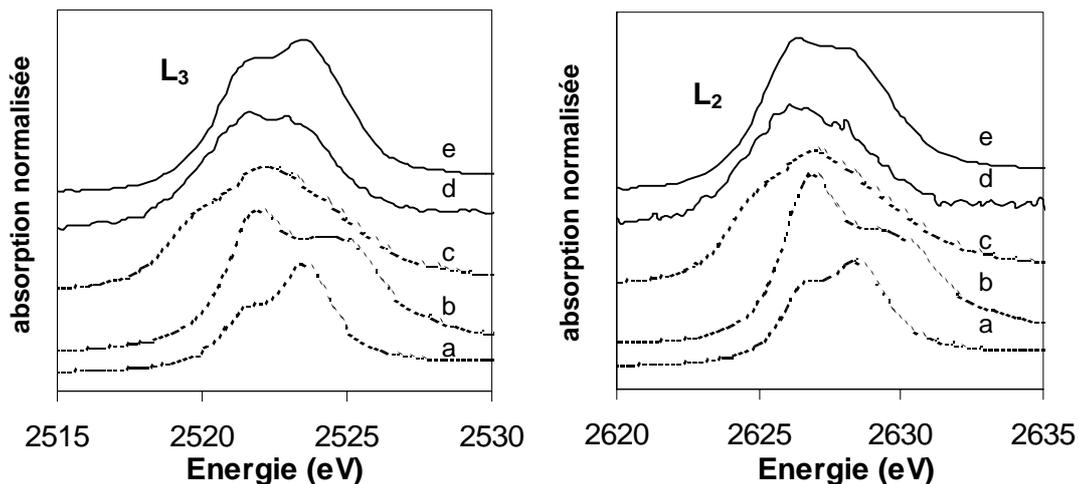


Figure 46 : Spectres XANES aux seuils  $L_{2,3}$  de a)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , b)  $\text{MoO}_3$ , c)  $\text{MoO}_2$ , d) recuit 300°C 5 heures en détection de fluorescence, e) 300°C 5 heures en détection d'électrons.

Nous remarquons sur le spectre effectué en détection d'électrons que les seuils sont constitués de deux contributions, dont les intensités relatives s'inversent selon qu'on se place au seuil  $L_2$  ou  $L_3$ . Ce phénomène n'a pas été observé sur les composés de référence. De plus,

les énergies respectives des contributions sont de 2521,4 et 2523,8 eV au seuil  $L_3$  et 2626,1 et 2628,4 eV au seuil  $L_2$ . Si l'on compare avec les composés de référence, ces énergies sont proches de celles du molybdate de sodium. Sur le spectre effectué en détection de fluorescence, les deux résonances sont beaucoup moins bien définies (voir figure 47) car les spectres acquis en détection de fluorescence sont plus bruyants, le rendement à cette énergie étant faible.

A titre de comparaison, nous avons représenté sur la figure 47 les spectres obtenus en détection d'électrons et détection de fluorescence pour deux échantillons recuits respectivement 13 heures à 300°C et 2 heures à 550°C. On remarque un léger décalage entre les spectres. Cependant ce décalage, de 0,5 eV, est inférieur à la résolution en énergie, il est donc sans signification physique.

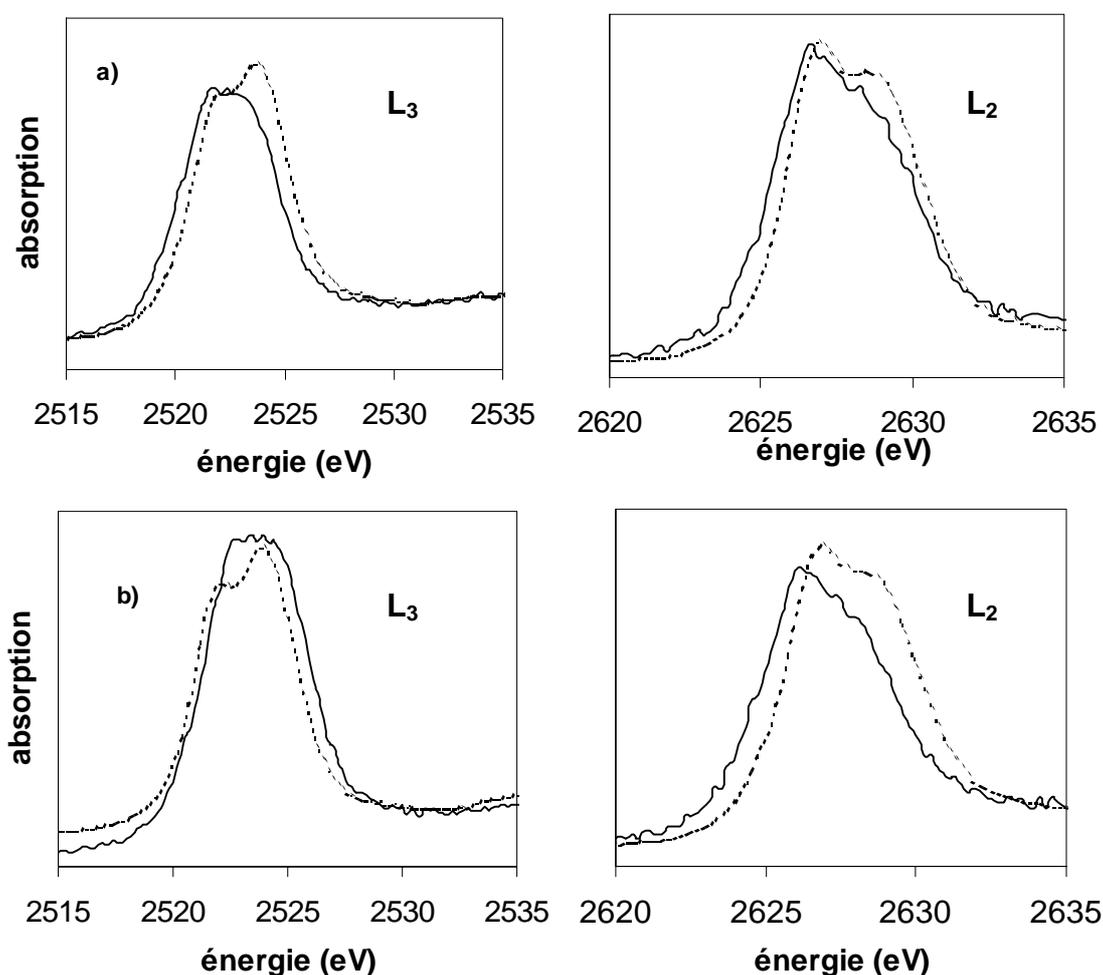


Figure 47 : Comparaison des spectres obtenus en détection d'électrons (pointillés) et détection de fluorescence (traits pleins) pour deux échantillons recuits : a) 13 heures à 300°C et b) 2 heures à 550°C.

Etant donnée la meilleure définition des spectres acquis en détection d'électrons, nous avons focalisé notre analyse sur les résultats obtenus par ce mode de détection. Nous avons analysé une série d'échantillons d'apatite recuits à différentes températures et pour différents temps de

recuits, sous air. Nous avons représenté sur la figure 48 les spectres XANES obtenus au seuil  $L_2$ , en détection d'électrons, pour une série d'échantillons recuits à  $300^\circ\text{C}$ .

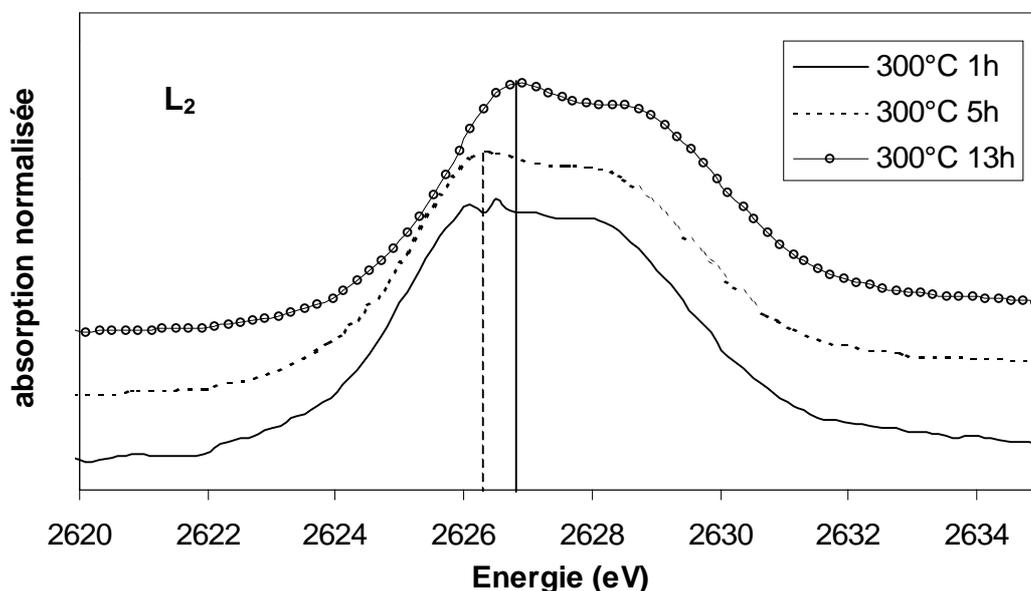


Figure 48 : Spectres XANES Mo  $L_2$  en détection d'électrons d'échantillons recuits à  $300^\circ\text{C}$  sous air. La droite verticale en pointillé indique l'énergie du seuil pour les recuits de 1 et 5 heures, celle en trait plein indique le seuil du recuit de 13 heures.

Au cours des recuits, nous remarquons un décalage du seuil de  $0,9\text{ eV}$  vers les hautes énergies. Cependant, ce décalage est très proche de la résolution en énergie qui est de l'ordre de  $0,7\text{ eV}$ . Le spectre obtenu après une heure de recuit montre un seuil peu structuré. Au cours des recuits, nous voyons l'apparition de deux contributions. Après 13 heures de recuit, ces deux contributions ont pour énergies respectives  $2626,6\text{ eV}$  et  $2628,8\text{ eV}$ , ce qui correspond à du molybdène +VI. La différence d'énergie entre ces deux contributions est de  $2,2\text{ eV}$ . Cette valeur, identique à celle trouvée pour le molybdate de sodium, est la signature d'un molybdène de coordinence 4.

Le spectre expérimental obtenu après 13 heures de recuit à  $300^\circ\text{C}$  n'étant superposable avec aucun spectre de composés de référence, nous l'avons simulé par combinaison linéaire des spectres Mo  $L_{2,3}$  des composés de référence  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  (octaédriques) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (tétraédrique) (cf. figures 49 et 50).

Nous pouvons tout d'abord remarquer que l'inversion d'intensités des contributions aux seuils  $L_2$  et  $L_3$  est reproduite par combinaison linéaire. La meilleure reproduction des spectres expérimentaux est celle obtenue par combinaison linéaire de l'oxyde  $\text{MoO}_3$  et du molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (figure 50). Après 13 heures de recuit à  $300^\circ\text{C}$ , 40% du molybdène est dans un site octaédrique et 60% est dans un site tétraédrique. Cela montre que, globalement, la moitié du molybdène possède une coordinence 4 et l'autre moitié une coordinence 6.

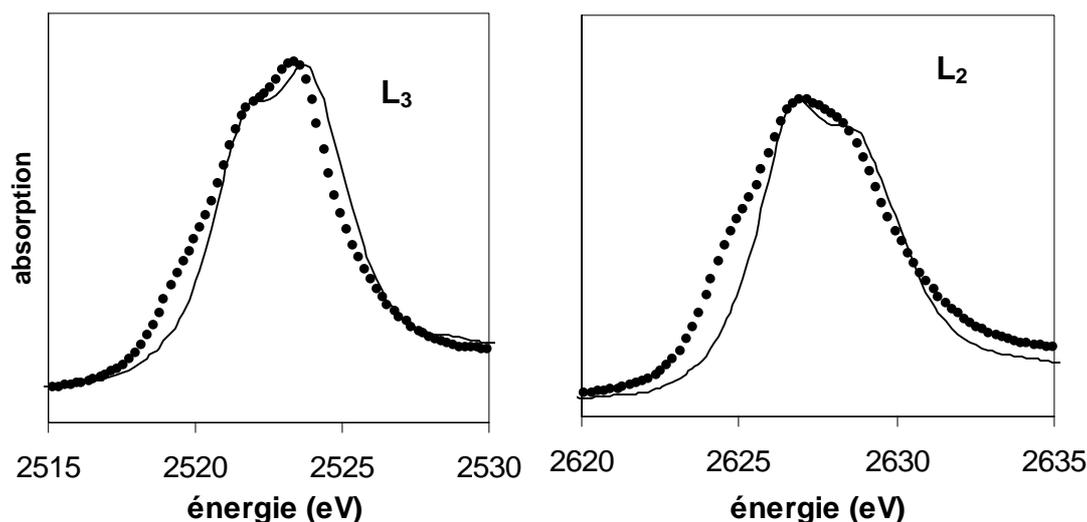


Figure 49 : Simulation (points) du spectre XANES Mo  $L_{2,3}$  d'un échantillon recuit 13 heures à  $300^{\circ}\text{C}$  par combinaison linéaire des spectres de  $\text{MoO}_2$  (50%) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (50%). Le spectre expérimental est représenté par un trait plein.

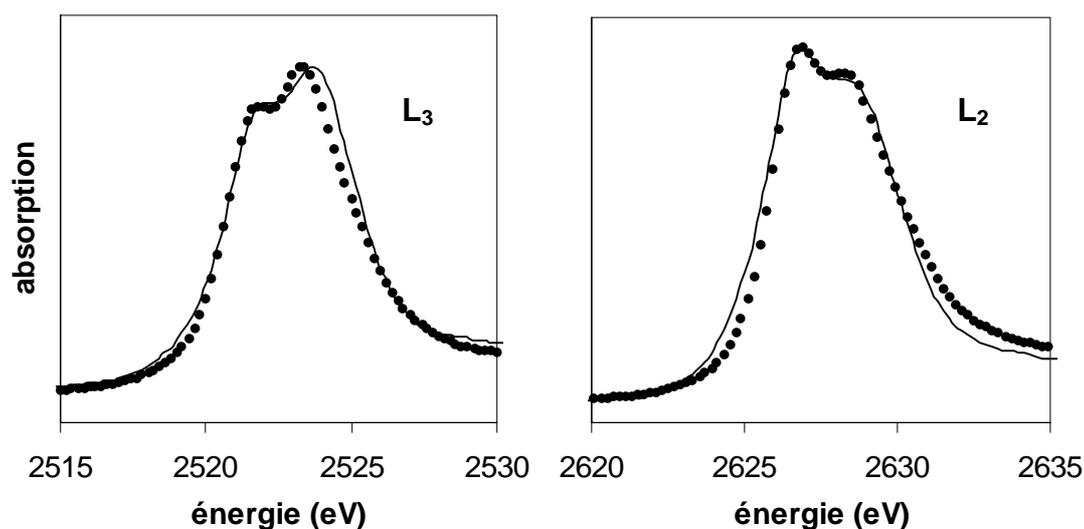


Figure 50 : Simulation (points) du spectre XANES Mo  $L_{2,3}$  d'un échantillon recuit 13 heures à  $300^{\circ}\text{C}$  par combinaison linéaire des spectres de  $\text{MoO}_3$  (40%) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (60%). Le spectre expérimental est en trait plein.

Afin de comparer ces expériences avec celles effectuées au seuil K du molybdène sur un échantillon recuit 5 heures à  $300^{\circ}\text{C}$ , nous avons également simulé le spectre obtenu sur ce même échantillon à partir des proportions 40 % de  $\text{MoO}_3$  et 60 % de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . La reproduction est donnée sur la figure 51. Il y a un bon accord entre la simulation et le spectre expérimental. Donc, après 5 heures de recuit à  $300^{\circ}\text{C}$ , le molybdène présent dans l'échantillon se trouve à un degré d'oxydation +VI.

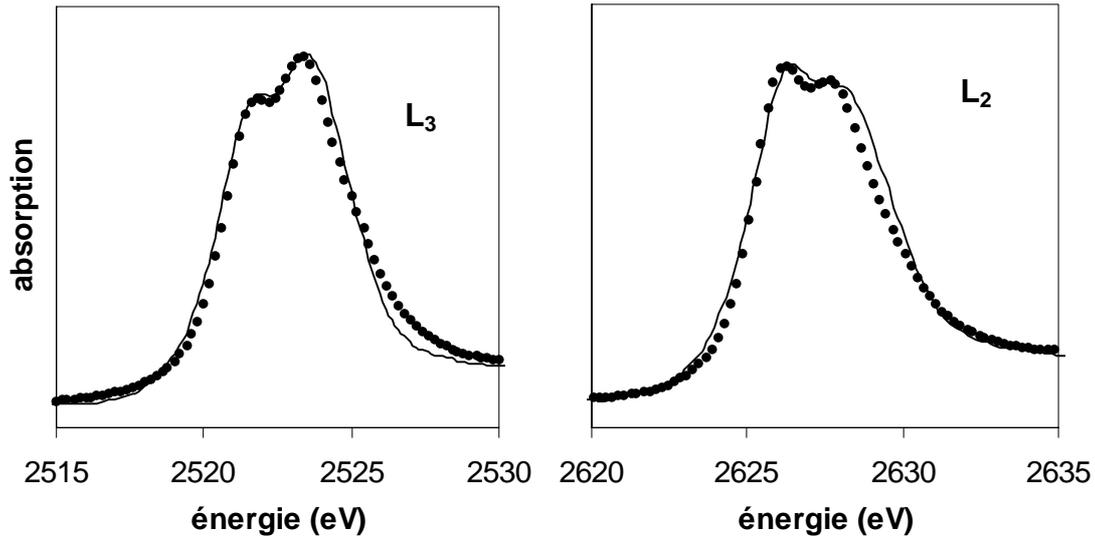


Figure 51 : Simulation (points) par combinaison linéaire des spectres des composés de référence  $\text{MoO}_3$  (40%) et  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (60%) du spectre effectué en détection d'électrons de l'échantillon recuit 5 heures à  $300^\circ\text{C}$  (trait plein : spectre expérimental).

Ainsi, le comportement du molybdène à  $300^\circ\text{C}$  se traduit sur les spectres XANES par :

- une légère augmentation de l'énergie de seuil, pouvant indiquer une oxydation au cours des recuits,
- un affinement des deux contributions au cours des recuits, signature de la formation de composés chimiques de plus en plus structurés,
- un rapport entre les symétries octaédrique et tétraédrique constant quel que soit le temps de recuit. Il n'y a pas formation préférentielle de l'une ou de l'autre à un moment du recuit, excluant l'hypothèse de la formation d'un composé tétraédrique évoluant ensuite en composé octaédrique, ou vice versa.

Nous avons également analysé des échantillons recuits à  $400$ ,  $500$  et  $550^\circ\text{C}$ , dont les spectres obtenus aux seuils  $L_{2,3}$  sont présentés sur la figure 52. Ces spectres montrent toujours la présence de deux contributions qui sont de plus en plus définies lorsque la température de recuit augmente. Les énergies respectives des deux contributions sont données dans le tableau 25. L'écart entre les deux contributions est de  $2,3$ - $2,4$  eV, signature du molybdène en site tétraédrique. Les spectres expérimentaux peuvent également être simulés par combinaison linéaire de ceux du molybdate de sodium et d'oxyde molybdique, dans des proportions  $50/50$ .

Tableau 25 : Energies des résonances aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène pour des échantillons recuits à l'air.

Recuit de l'échantillon	Seuil $L_3$			Seuil $L_2$		
	Energie des résonances (eV)		$\Delta E$ (eV)	Energie des résonances (eV)		$\Delta E$ (eV)
$400^\circ\text{C}$ 6 heures	2521,6	2524,0	2,4	2626,6	2628,9	2,3
$500^\circ\text{C}$ 4 heures	2521,7	2524,0	2,3	2626,7	2629,0	2,3
$550^\circ\text{C}$ 2 heures	2521,7	2524,0	2,3	2626,7	2629,1	2,4

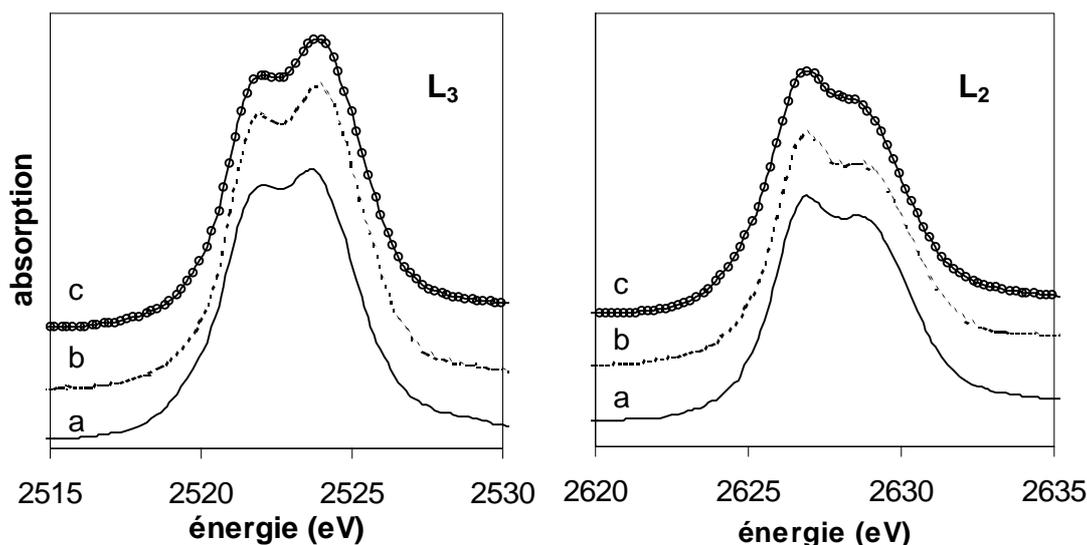


Figure 52 : Spectres aux seuils  $L_{2,3}$  d'échantillons recuits a) 2 heures à 550°C, b) 4 heures à 500°C, c) 6 heures à 400°C.

Nous pouvons conclure de ces résultats que, quelle que soit la température de recuit sous air, le molybdène présent dans nos échantillons s'oxyde vers un degré +VI. La moitié de ce  $\text{Mo}^{6+}$  a une coordinence 4 et l'autre moitié a une coordinence 6.

### $\chi$ ) Recuits sous vide

Nous avons également analysé des pastilles d'hydroxyapatite ayant subi des recuits sous vide. La figure 53 représente les spectres obtenus aux seuils  $L_{2,3}$  pour des recuits sous vides primaire et secondaire.

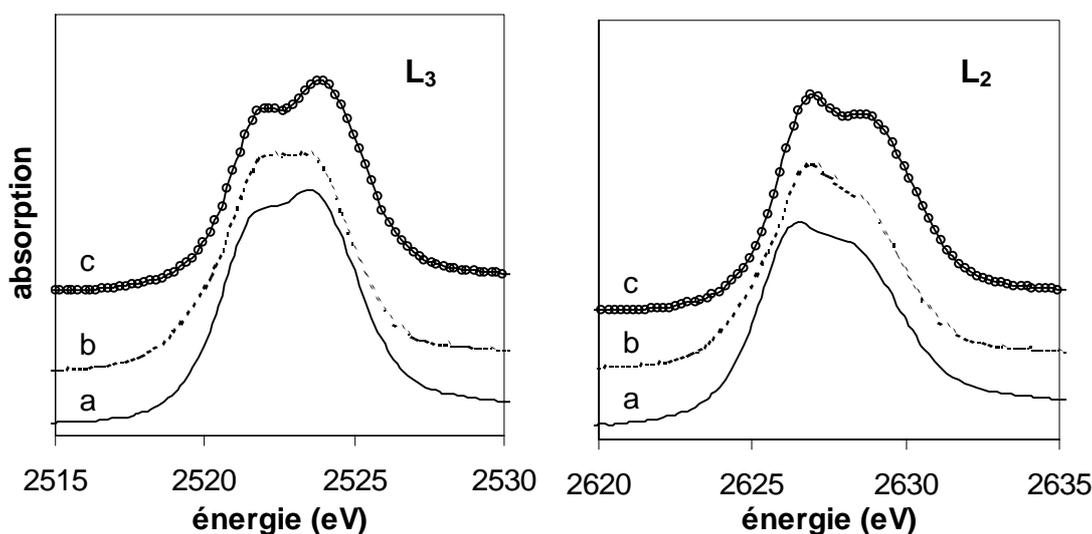


Figure 53 : XANES aux seuils  $L_{2,3}$  du molybdène d'échantillons recuits à 550°C a) 4 heures sous vide primaire, b) 12 heures sous vide secondaire et c) 2 heures sous air

Les seuils sont constitués de deux contributions, moins bien définies que celles obtenues sur le spectre effectué à partir d'un échantillon recuit à l'air. Leur intensité relative

est identique à celle des recuits sous air. Par exemple au seuil  $L_2$ , la contribution la plus intense est toujours celle de basse énergie. Elle se situe à 2626,8 eV pour l'échantillon recuit sous vide primaire et à 2626,1 eV pour l'échantillon recuit sous vide secondaire. Pour l'échantillon recuit 2 heures à 550°C sous air, elle se situe à 2626,7 eV. On remarque donc une légère augmentation de cette énergie (0,7 eV) lorsqu'on passe d'un recuit sous vide secondaire à un recuit sous air. Cependant, ce décalage est très faible par rapport à la résolution. Il semblerait toutefois que le degré d'oxydation du molybdène soit de +VI.

Malgré la mauvaise définition des contributions, nous avons tenté de reproduire les spectres expérimentaux à partir de ceux de composés de référence. L'exemple est donné sur les figures 54 et 55 pour un recuit de 12 heures à 550°C sous vide secondaire.

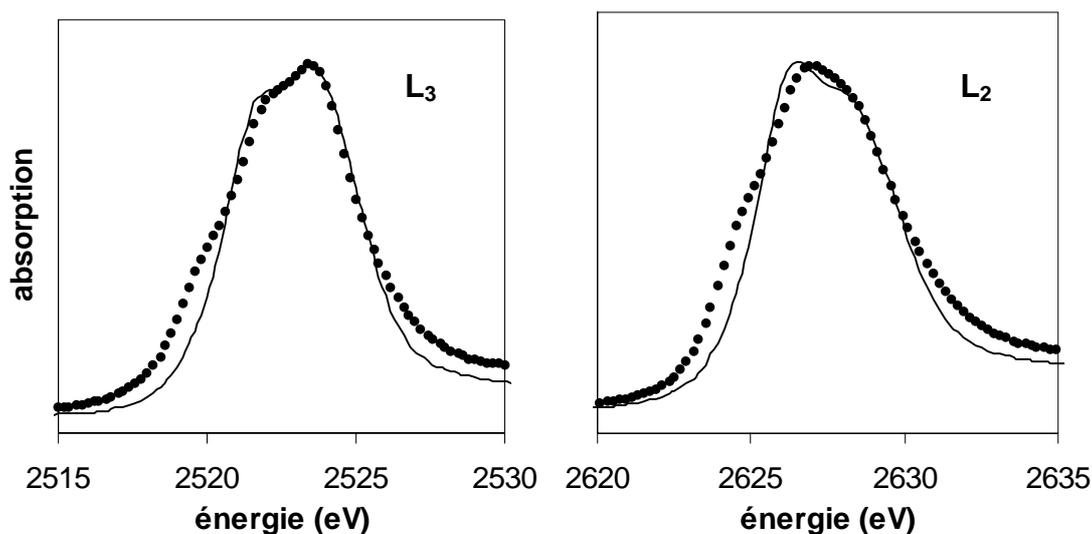


Figure 54 : Simulation (points) du spectre expérimental (trait plein) d'un recuit 12 heures à 550°C sous vide secondaire par combinaison linéaire des spectres de  $MoO_2$  (75%) et  $Na_2MoO_4$  (25%).

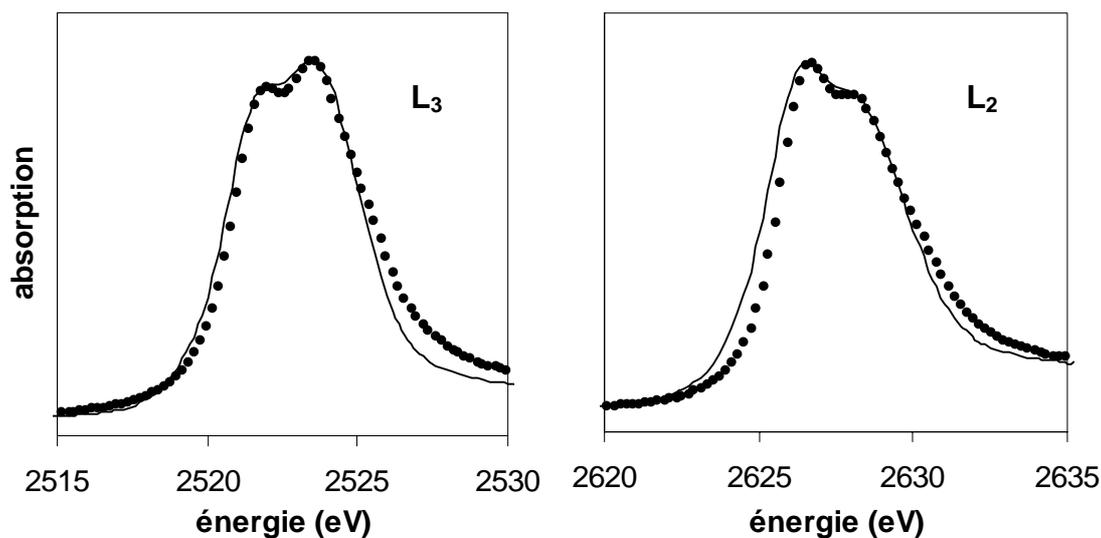


Figure 55 : Simulation (points) du spectre expérimental (trait plein) d'un recuit 12 heures à 550°C sous vide secondaire par combinaison linéaire des spectres de  $MoO_3$  (50%) et  $Na_2MoO_4$  (50%).

Nous avons représenté ici les simulations les plus proches du spectre expérimental que nous avons pu obtenir. L'ajustement obtenu en supposant 75 % de  $\text{MoO}_2$  et 25 % de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (figure 54) reproduit correctement la structure des seuils, mais ne rend pas compte de leurs largeurs. L'ajustement effectué avec 50 % de  $\text{MoO}_3$  et 50 % de molybdate de sodium (figure 55) reproduit correctement la structure et la largeur des seuils. Cependant, le spectre simulé est un peu décalé en énergie par rapport au spectre expérimental.

De par la mauvaise définition des contributions, nous ne pouvons obtenir qu'une indication de la différence d'énergie entre elles. Elle est comprise entre 2,0 et 2,4 eV pour les recuits sous vides primaire et secondaire, indiquant que le molybdène est plutôt en site tétraédrique.

Il semblerait donc que lors des recuits sous vide, le molybdène s'oxyde vers un degré d'oxydation +VI pour former également des composés de structure octaédrique et tétraédrique, mais la présence d'un degré d'oxydation +IV ne peut pas être exclue.

### C) Bilan sur le molybdène stable dans l'hydroxyapatite

Nous avons vu que le molybdène stable, implanté dans l'hydroxyapatite pastillée puis recuit sous air évolue selon deux processus : une diffusion qui est très faible et une volatilisation. Cette dernière est la signature de la formation d'un composé volatil. De plus, elle est dépendante de l'atmosphère de recuit, puisqu'aucune perte de molybdène n'est observée lors de recuits sous vide.

Nous avons caractérisé l'évolution chimique du molybdène lors des recuits sous air par couplage XPS-XANES. Les résultats obtenus pour des recuits à 300°C sont résumés sur la figure 56.

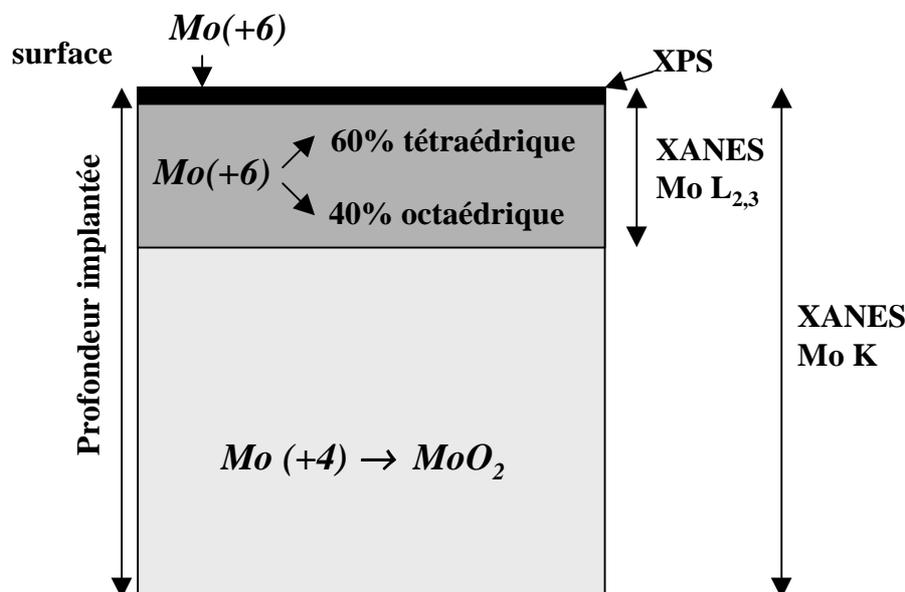


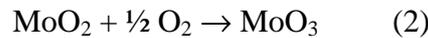
Figure 56 : Schéma récapitulatif des résultats XPS et XANES sur l'état chimique du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite et recuit sous air à 300°C.

L'emploi de ces différentes techniques nous permet d'analyser des profondeurs différentes. Ainsi, l'étude XANES au seuil K du molybdène, effectuée en détection de fluorescence, sonde l'ensemble de l'épaisseur implantée. Elle donne donc un résultat sur la forme chimique globale du molybdène dans l'échantillon, qui s'avère être majoritairement du MoO<sub>2</sub>.

L'XPS sonde les 5 premiers nanomètres de l'échantillon, soit l'extrême surface. On y observe une oxydation du molybdène vers le degré d'oxydation +VI au cours des recuits.

Quant au XANES effectué aux seuils L<sub>2,3</sub> du molybdène, en détection d'électrons, il nous permet de sonder les 50 premiers nanomètres de l'échantillon. Il confirme que le molybdène est présent à un degré d'oxydation +VI et montre que ce dernier existe dans deux symétries octaédrique et tétraédrique.

Au vu de ces résultats, nous voyons tout d'abord qu'il y a une oxydation du molybdène au cours des recuits. Notre étude à 300°C nous permet de mettre en évidence que cette oxydation passe par un composé proche de MoO<sub>2</sub>, pour évoluer en un composé de degré d'oxydation +VI. L'oxyde le plus courant du molybdène +VI est l'oxyde molybdique MoO<sub>3</sub>. Sa formation à partir du métal passe par celle de MoO<sub>2</sub> [50], selon la réaction :



Regardons tout d'abord si ces réactions sont thermodynamiquement possibles dans nos conditions de recuit, soit à une température comprise entre 300 et 550°C et une pression comprise entre 10<sup>-9</sup> atmosphère (recuit sous vide secondaire) et une atmosphère (recuit à pression normale). Dans ce but, nous allons suivre l'évolution de l'énergie de formation ΔG de chacun de ces oxydes en fonction de la température, puis en fonction de la pression partielle d'oxygène. Les données thermodynamiques utilisées sont données en annexe 2.

Nous avons représenté sur la figure 57 la variation du ΔG de chaque réaction en fonction de la température de recuit, à pression atmosphérique. La droite en trait plein correspond à la réaction (1) de formation de MoO<sub>2</sub> et la droite en trait pointillé correspond à la réaction (2) de formation de MoO<sub>3</sub>. Nous pouvons constater que l'énergie de formation de ces deux composés est toujours négative, dans le domaine de température dans lequel nous travaillons. Cela signifie que les réactions sont spontanées. Donc, entre 300 et 550°C, à pression atmosphérique, la formation des oxydes MoO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub> est toujours thermodynamiquement possible.

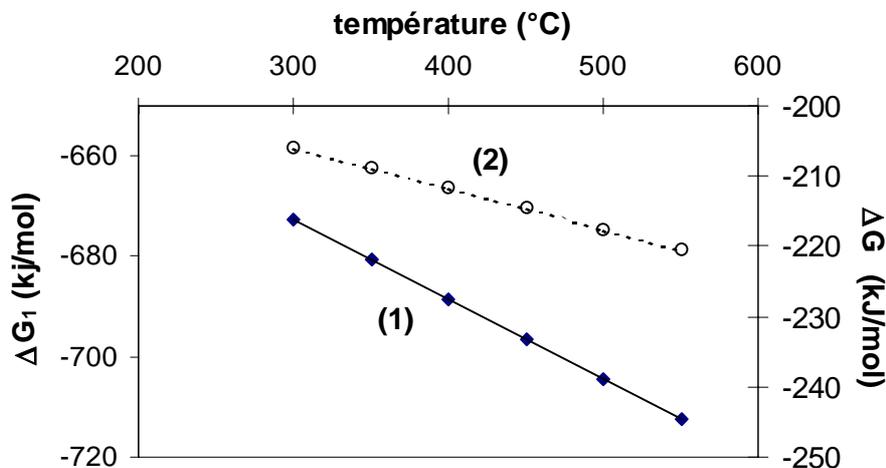


Figure 57 : Variation du ΔG des réactions de formation de MoO<sub>2</sub> (1) et MoO<sub>3</sub> (2) en fonction de la température, à pression atmosphérique.

Regardons maintenant l'influence de la pression d'oxygène sur l'énergie de formation de ces oxydes. On se place à 300°C, température de recuit la plus basse que nous ayons adoptée, pour laquelle les  $\Delta G$  de formation de  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  sont les plus grands. La variation, à cette température, de l'énergie de formation des oxydes en fonction de la pression partielle d'oxygène est donnée sur la figure 58. Nous avons également noté en abscisse les pressions de recuit correspondantes, en atmosphère. Le recuit sous vide primaire correspond à une pression de  $10^{-5}$  atm et celui sous vide secondaire à une pression de  $10^{-9}$  atm.

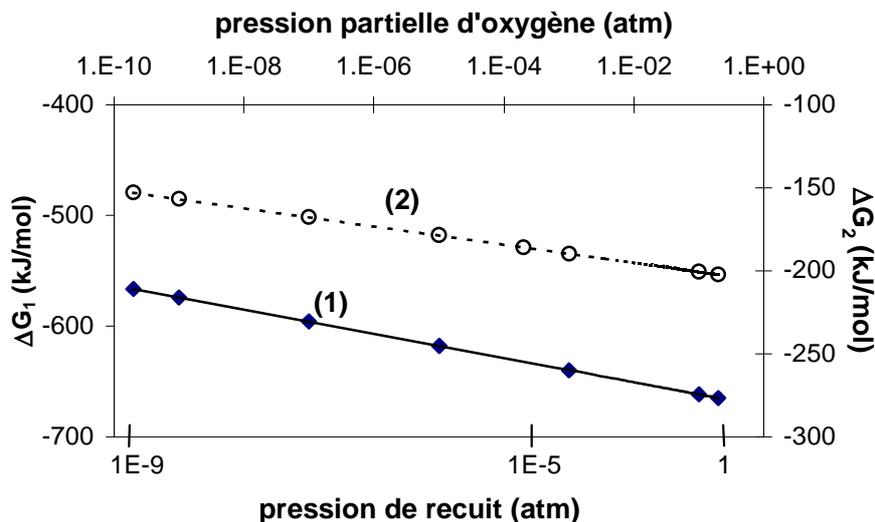


Figure 58 : Variation du  $\Delta G$  des réactions de formation de  $\text{MoO}_2$  (1) et  $\text{MoO}_3$  (2) en fonction de la pression partielle d'oxygène, à 300°C.

La diminution de la pression partielle d'oxygène entraîne une augmentation du  $\Delta G$ , rendant la réaction de moins en moins favorable du point de vue thermodynamique. Cependant, même sous vide secondaire, l'énergie des réactions reste négative, indiquant que la formation des oxydes  $\text{MoO}_2$  et  $\text{MoO}_3$  est toujours thermodynamiquement possible.

Nous pouvons donc conclure que les réactions d'oxydation du molybdène sont toujours thermodynamiquement possibles, quelles que soient nos conditions de recuit. Cependant, ces calculs ne rendent pas compte de la cinétique des réactions. En effet, de nombreux auteurs montrent l'influence de la pression partielle d'oxygène et de la température sur la cinétique d'oxydation du molybdène [44]. Ces travaux ont été effectués à partir de l'oxydation de molybdène métallique massif. Il nous est donc difficile d'extrapoler les valeurs de vitesse trouvées par ces auteurs, du fait de la matrice particulière sur laquelle nous travaillons. Néanmoins, ils montrent qu'une diminution de la température et/ou de la pression d'oxygène entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation du molybdène.

Les analyses XANES Mo  $L_{2,3}$  indiquent qu'après recuits sous vide secondaire, le molybdène est sous un degré d'oxydation proche de +VI. On a vu que cette oxydation est thermodynamiquement possible. En dehors de toute considération sur la cinétique de la réaction, un rapide calcul nous permet de savoir si la quantité d'oxygène présente dans l'atmosphère de recuit sous vide secondaire est suffisante pour oxyder totalement le molybdène. En effet, nous travaillons dans ce cas à une pression de  $10^{-6}$  mbar d'air, soit  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar d'oxygène. En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons calculer le nombre

d'atomes d'oxygène présent dans l'enceinte du recuit, il est égal à  $2 \cdot 10^{11}$ . Cependant, ce vide est dynamique, ce qui veut dire qu'il y a un apport en air constant et un renouvellement de l'oxygène pendant les recuits. Donc, à priori, l'oxydation du molybdène est possible sous vide. Néanmoins, la transformation totale du molybdène en  $\text{MoO}_3$  suppose la présence d'une grande quantité d'oxygène ( $3 \cdot 10^{16}$  atomes pour oxyder  $10^{16}$  atomes de molybdène). Il est donc probable que l'oxydation du molybdène ne soit que partielle.

L'ensemble de nos résultats démontre qu'il y a une oxydation du molybdène au cours des recuits. Quant à la structure exacte du composé formé, les analyses XANES au seuil  $L_{2,3}$  montrent que le molybdène +VI est présent sous deux symétries, octaédrique et tétraédrique. Or, il est connu que les composés oxydés du molybdène existent sous ces deux formes, par le biais de tétraèdres  $\text{MoO}_4^{2-}$  (molybdate) et/ou d'octaèdres  $[\text{MoO}_6]$  [50][51]. Dans l'oxyde  $\text{MoO}_3$ , le molybdène est dans un site octaédrique. Mais, ces octaèdres sont fortement déformés, et beaucoup d'auteurs considèrent que la structure de base est un enchaînement de tétraèdres (cf. Figure 59).

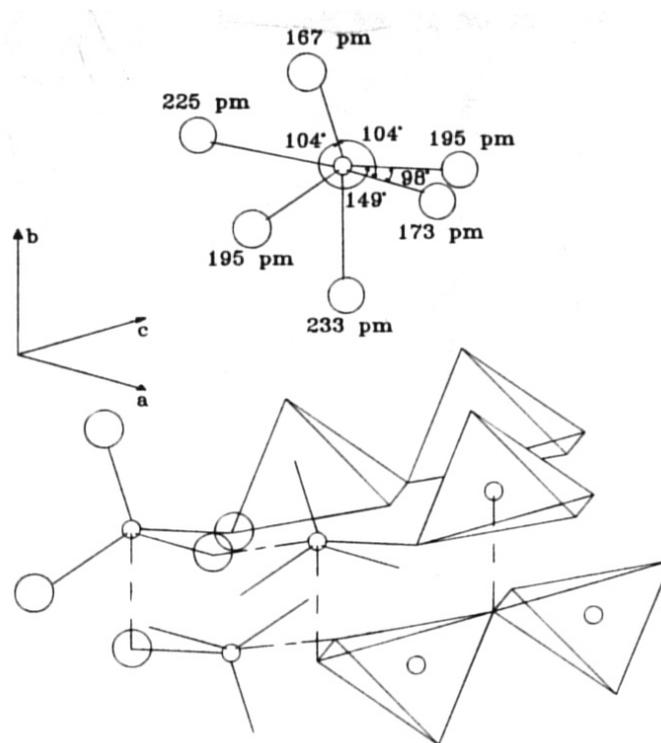


Figure 59 : Structure cristalline de  $\text{MoO}_3$ . En haut : Coordination du molybdène par les atomes d'oxygènes, en bas : structure de  $\text{MoO}_3$  formée par des chaînes de tétraèdres  $\text{MoO}_4$ .

La coexistence des deux symétries octaédrique et tétraédrique du molybdène a déjà été montrée, par des analyses XANES, sur des verres formés à partir de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{A}_2\text{MoO}_4$  [52]. Des études ont également été effectuées dans le domaine de la catalyse sur des dépôts de  $\text{MoO}_3$  sur alumine ou  $\text{MgO}$  après calcination, montrant le même phénomène [51][53]. Parmi elles, Spevack *et al.* [51] montrent une discrimination entre les deux structures en fonction de la profondeur, trouvant une proportion plus grande de l'espèce tétraédrique en surface. Les

auteurs l'expliquent par une stabilisation des molybdates par liaison avec les groupements hydroxyles présents en surface de l'alumine.

L'influence de la concentration de molybdène sur la présence des formes octaédrique et tétraédrique est controversée [51][54]. Mais, d'après les données bibliographiques, il semblerait que plus la teneur en molybdène est importante, plus la structure octaédrique est favorisée. A basse teneur en Mo, il n'y aurait que des monomères tétraédriques, à teneur intermédiaire, il y a un début de « polymérisation » des monomères, entraînant la formation d'espèces à caractère octaédrique. Quand le molybdène est présent à une quantité supérieure à la monocouche atomique, on a formation du MoO<sub>3</sub> [51][55]. Dans notre étude, la répartition du molybdène est gaussienne, ce qui veut dire que plus on se rapproche de la surface, moins on a de molybdène. Donc, la probabilité de former des structures tétraédriques augmente en surface.

L'oxyde molybdique est le plus volatil des composés oxygénés du molybdène. Sa température de sublimation est de 1155°C, même si certains auteurs [44] notent une sublimation de cet oxyde dès 550°C. Elle est donc bien supérieure aux températures auxquelles nous travaillons. Par contre, en présence de vapeur d'eau, MoO<sub>3</sub> forme un oxyhydroxyde MoO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, dont la pression de vapeur est bien plus grande que celle de MoO<sub>3</sub> dans nos domaines de températures [56]. L'air ambiant contient une grande quantité de vapeur d'eau (environ 60-70%), rendant ce mécanisme possible. Il suppose une adsorption d'eau dans nos pastilles d'hydroxyapatite. Or, Gaft *et al.* [57] ont mis en évidence par spectroscopie photoacoustique une adsorption d'eau sur des apatites naturelles et estiment ce phénomène possible pour tous types de minéraux. Donc, nous pouvons supposer que la forme volatile qui est responsable de la perte en molybdène est un oxyde molybdique hydraté.

Les résultats obtenus par caractérisation chimique doivent être corrélés à ceux obtenus par la modélisation de l'évolution des profils de distribution. Dans nos analyses, nous avons considéré que la perte de molybdène ne dépendait que de la concentration de molybdène. Or, étant donné que cette volatilisation dépend du degré d'oxydation de l'élément, nous pouvons considérer que la perte de molybdène est également proportionnelle à la concentration d'oxygène dans nos échantillons [58]. Dans ce cas, la reproduction des profils de distribution de molybdène au cours des recuits par simulation numérique donne comme condition que la concentration d'oxygène doit être constante dans la profondeur implantée. De fait, l'oxygène diffuse vite par rapport à nos temps de recuit, puisque dans la fluoroapatite, il parcourt 6 nm par minute à 500°C [59]. Dans l'hydroxyapatite, cette diffusion va être accélérée de plusieurs ordres de grandeur par la présence des joints de grains. Ainsi, lors de recuits sous air, la concentration d'oxygène sera constante sur l'épaisseur implantée et en excès par rapport au molybdène. Lors des recuits sous vide, elle sera toujours constante, mais pas suffisante pour permettre l'oxydation de l'ensemble du molybdène.

Afin d'évaluer l'importance des joints de grains dans la volatilisation du molybdène, nous avons effectué une étude sur de l'hydroxyapatite frittée, synthétisée et conditionnée au laboratoire « Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface » de Limoges. Le frittage permet, par rapport au pastillage, de diminuer la densité de joints de grains dans notre matrice. Après implantation, nous avons recuit l'échantillon à 550°C sous air. L'évolution des spectres RBS est donnée sur la figure suivante. Nous pouvons remarquer qu'ils évoluent peu au cours des recuits. Cela signifie que la volatilisation du molybdène est fonction de la densité de joints de grains dans le matériau.

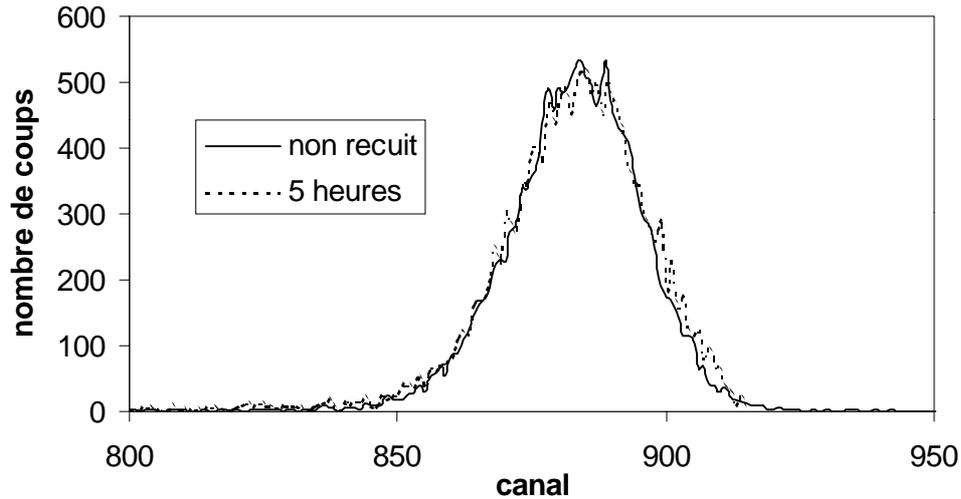


Figure 60 : Evolution des profils de molybdène stable implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à 550°C sous air.

En conclusion, nous avons mis en évidence que le comportement du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite est principalement guidé par une volatilisation. Cette dernière est liée à l'oxydation de cet élément en présence d'oxygène, elle a lieu en deux étapes : formation de  $\text{MoO}_2$  puis formation de  $\text{MoO}_3$ . Il est vraisemblable que la volatilisation soit la conséquence de l'hydrolyse de ce dernier oxyde pour former l'espèce  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  très volatile et que ces réactions aient lieu dans les joints de grains du matériau.

Dans le cadre d'une extrapolation aux températures de sites de stockage géologique des déchets nucléaires (100°C environ), le temps nécessaire pour que la moitié du molybdène se volatilise de l'apatite est de l'ordre de 500 ans. Ce temps n'est pas négligeable. Mais il a été calculé en se basant sur une oxydation du molybdène sous pression atmosphérique, et en considérant que l'espèce  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  est toujours volatile à 100°C. La période de 500 ans représente donc une estimation pessimiste. De plus, elle a été calculée pour du molybdène présent en surface, à une profondeur où la diffusion de l'oxygène n'est pas un facteur limitant l'oxydation et également, pour laquelle la désorption de l'espèce volatile est possible.

## II. Migration thermique du rhénium dans l'hydroxyapatite

Après avoir étudié le comportement thermique du molybdène stable dans l'hydroxyapatite, nous avons adopté la même démarche avec le rhénium. Nous avons suivi par RBS l'évolution des profils de distribution de rhénium implanté dans l'hydroxyapatite lors de recuits sous air et sous vide. Puis, nous avons entrepris des analyses XPS et XANES au seuil  $L_1$  du rhénium afin de caractériser la forme chimique du rhénium.

### A) Le rhénium : homologue chimique du technétium

Le rhénium est souvent utilisé comme l'analogue chimique du technétium [60][61]. En effet, il présente des propriétés chimiques très proches, se distinguant notamment de celles des autres éléments du groupe VIIA comme le manganèse.

Le rhénium et le technétium ont respectivement les configurations électroniques  $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$  et  $[Kr]4d^55s^2$ . La présence de sept électrons de valence rend possible les degrés d'oxydation compris entre 0 et +VII. En réalité, ces deux éléments sont plus stables chimiquement sous la forme +IV et +VII, au contraire du manganèse dont le degré d'oxydation le plus stable est +II.

De plus, Tc et Re ont des rayons atomiques très proches (1,36 et 1,37 Å respectivement) et des rayons ioniques identiques pour le degré d'oxydation +VII (0,56 Å), ayant pour conséquence que les composés formés ont souvent des structures cristallines identiques. Ainsi, en milieu aqueux, leurs formes prédominantes sont les anions pertechnétate et perrhénate  $TcO_4^-$  et  $ReO_4^-$ . Plus généralement, ces deux éléments forment les composés du même type, que ce soient des oxydes ( $Tc_2O_7$  et  $Re_2O_7$ ,  $TcO_2$  et  $ReO_2$ ), des chlorures, des fluorures etc..

Nous allons, pour la suite de notre étude, exploiter la similitude des propriétés de ces deux éléments, en réalisant l'étude du comportement du rhénium implanté dans l'apatite.

### B) Suivi de l'évolution des profils de distribution du rhénium par RBS

L'isotope stable 187 du rhénium a été implanté dans les pastilles d'hydroxyapatite à une énergie de 200 keV, ce qui le situe à une profondeur moyenne de 54 nm. La dose d'implantation était de  $1.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, la concentration maximale de rhénium dans ces conditions est de 2,5 % atomique.

Les échantillons implantés ont été recuits sous air entre 450 et 550°C et sous vide à 550°C. L'évolution des profils entre chaque pas de recuit a été suivie par RBS.

#### 1) Résultats expérimentaux après recuits sous air

La figure 61 représente l'évolution des profils de rhénium au cours de recuits effectués à 450, 500 et 550°C sous air. Nous observons un déplacement global des profils vers la surface de l'échantillon. De plus, l'intégration de ces profils met en évidence un relâchement de rhénium lors des recuits. Les pourcentages de perte calculés sont représentés sur la figure 62. Ils augmentent avec la température de recuit et varient linéairement avec le temps.

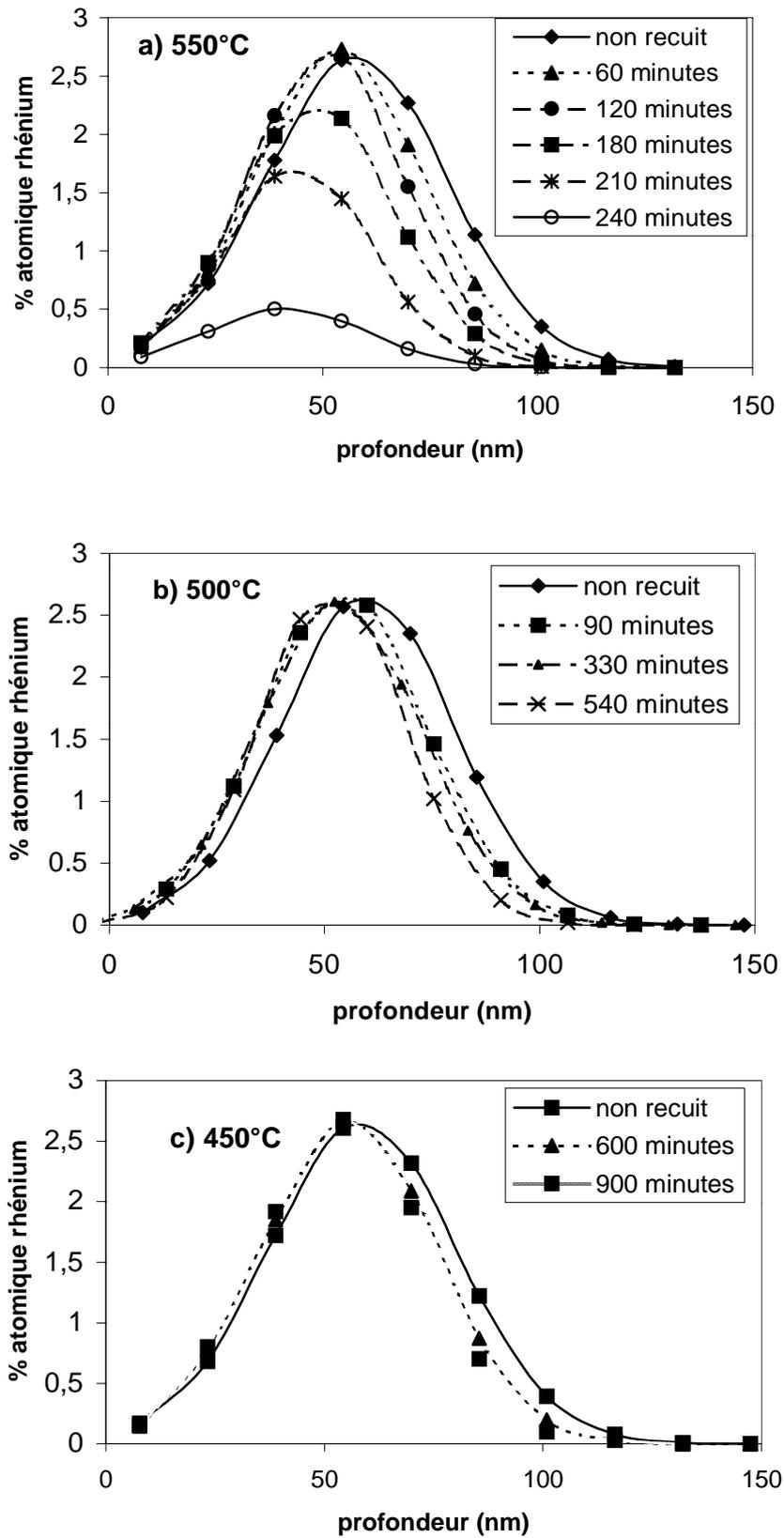


Figure 61 : Evolution des profils de distribution du rhénium dans l'hydroxyapatite au cours de recuits à 450, 500 et 550°C.

Globalement, nous pouvons constater que la perte de rhénium est moindre par rapport à celle de molybdène, étudiée aux mêmes températures. Pour comparaison, à 500°C, après 300 minutes de recuit, nous avons mesuré une perte de 7 % de rhénium alors qu'elle était de 24 % pour le molybdène.

Cependant, nous observons à 550°C deux phases de relâchement : la première jusqu'à 150 minutes de recuit peut être comparée à l'évolution de la perte de rhénium à 450 et 500°C. Ensuite, nous observons un changement dans la cinétique de relâchement, avec une forte augmentation de la perte de rhénium. Cette dernière atteint 85% au bout de 200 minutes de recuit.

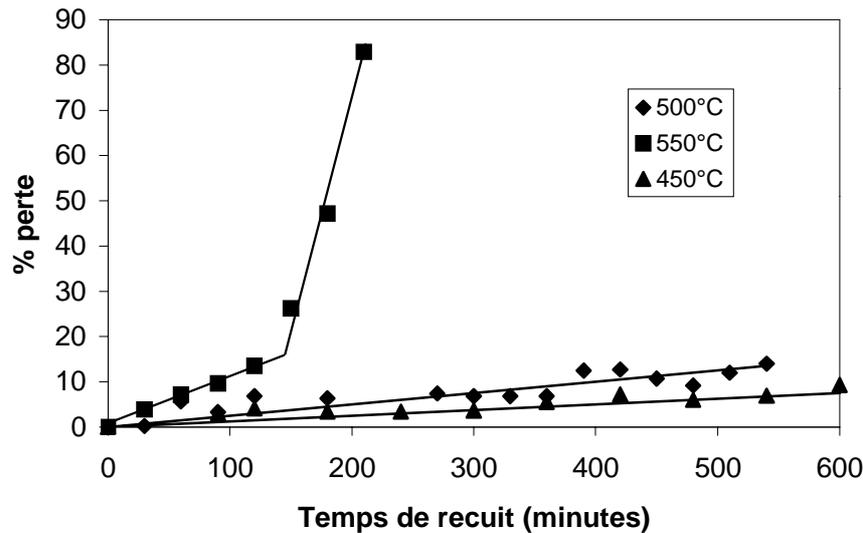


Figure 62 : Pourcentages de perte du rhénium implanté dans l'hydroxyapatite et recuit à 450, 500 et 550°C.

## 2) Interprétation des résultats

Au vu de ces profils, nous avons essayé de reproduire nos résultats grâce au modèle présenté dans le chapitre 2 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\tau \cdot D}{\sigma^2} \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\tau \cdot U}{\sigma} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - k \cdot \tau \cdot \bar{C} \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \text{alpha} \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - B \cdot \bar{C} \end{cases} \quad (47)$$

Le premier phénomène visible est qu'il y a une force de transport de cet élément vers la surface. Aussi, nous pouvons d'abord nous demander si la perte de rhénium observée est seulement due à ce transport. Dans ce but, nous avons essayé de reproduire les profils de concentration expérimentaux en posant les conditions suivantes : pas de diffusion, ni de perte de matière, soient  $A = 0$  et  $B = 0$ , la variable *alpha* étant fixée à 1. Dans ces conditions, il nous est impossible de reproduire de façon satisfaisante les profils expérimentaux. De plus, les

pourcentages de perte trouvés sont très inférieurs à ceux obtenus expérimentalement. Cela signifie que la force de transport n'est pas le seul phénomène guidant l'évolution du rhénium.

Nous avons alors couplé cette force de transport avec une diffusion ( $A \neq 0$ ). Quelles que soient les valeurs données à  $A$ , il est impossible d'ajuster les profils calculés et les profils expérimentaux. De fait, le rhénium ne diffuse pas.

La seule manière de reproduire les profils expérimentaux de rhénium est de coupler la force de transport avec une perte de matière. Les valeurs des constantes de vitesse obtenues par simulation numérique sont données dans le tableau 26.

Tableau 26 : Constantes de vitesse  $k$  et temps moitié de volatilisation du rhénium, calculés numériquement

Température (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
450	$1,9 \cdot 10^{-6}$	364 800
500	$7,6 \cdot 10^{-6}$	91 200
550	$3,0 \cdot 10^{-5}$ $2,4 \cdot 10^{-4}$	23 100 2900

Calculons les valeurs de  $k$ , la constante de vitesse, et de  $t_{1/2}$  de manière analytique, c'est à dire en traçant les droites  $\ln\Phi$  en fonction du temps de recuit,  $\Phi$  étant la dose de rhénium au temps  $t$ . Les valeurs de  $k$  trouvées sont données dans le tableau suivant.

Tableau 27 : Constantes de vitesse  $k$  de relâchement du rhénium en fonction de la température, calculées analytiquement

Température (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (s)
450	$1,7 \cdot 10^{-6}$	407 700
500	$3,7 \cdot 10^{-6}$	187 300
550	$2,0 \cdot 10^{-5}$ $4,0 \cdot 10^{-4}$	35 550 1710

Elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées pour le molybdène. A 550°C, la première valeur calculée correspond au relâchement faible, la seconde à la phase rapide de relâchement.

Grâce à ces valeurs, nous pouvons en déduire le diagramme d'Arrhénius de la perte de rhénium. Il est représenté sur la figure suivante.

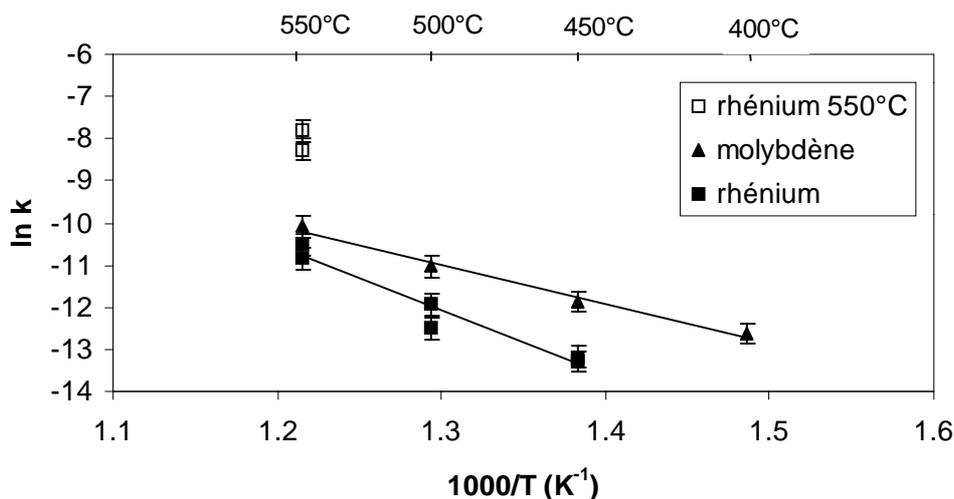


Figure 63 : Diagramme d'Arrhénius de perte de rhénium dans l'hydroxyapatite, entre 450 et 550°C. Comparaison avec le molybdène stable.

Les carrés pleins représentent les valeurs de  $k$  à partir desquelles nous avons calculé l'énergie d'activation de relâchement du rhénium. Le carré vide est la valeur de  $k$  trouvée à 550°C dans la deuxième phase plus rapide de relâchement du rhénium. Nous avons également représenté celui du molybdène stable à des fins de comparaison.

L'énergie d'activation de perte de rhénium calculée à partir de ce diagramme est égale à **1,2 eV**. Celle du molybdène est de 0,7 eV. Ces valeurs nous indiquent que la volatilisation du rhénium de l'hydroxyapatite est moins « facile » que celle du molybdène, ce qui est confirmé par l'expérience.

### 3) Influence de l'atmosphère de recuit

Il apparaît des expériences précédentes que le rhénium se volatilise des échantillons d'apatite lors des recuits sous air. Afin de mettre en évidence une éventuelle influence de l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit sur cette perte de rhénium, nous avons effectué des recuits à 550°C, sous vide primaire et sous vide secondaire, de pastilles d'hydroxyapatite implantées en rhénium à une dose de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Les profils de distribution de rhénium ont été suivis à chaque pas de recuit par RBS. Les spectres bruts obtenus sont présentés sur la figure 64. Ils montrent que les profils de concentration de rhénium ne subissent aucune évolution lors des recuits sous vide.

Nous montrons ainsi que le comportement du rhénium dans l'apatite est lié à la présence d'oxygène dans l'atmosphère de recuit. Afin de savoir si cette perte de rhénium au cours des recuits sous air est liée à une transformation chimique sous l'effet de l'oxygène, nous avons entrepris des analyses XPS et XANES.

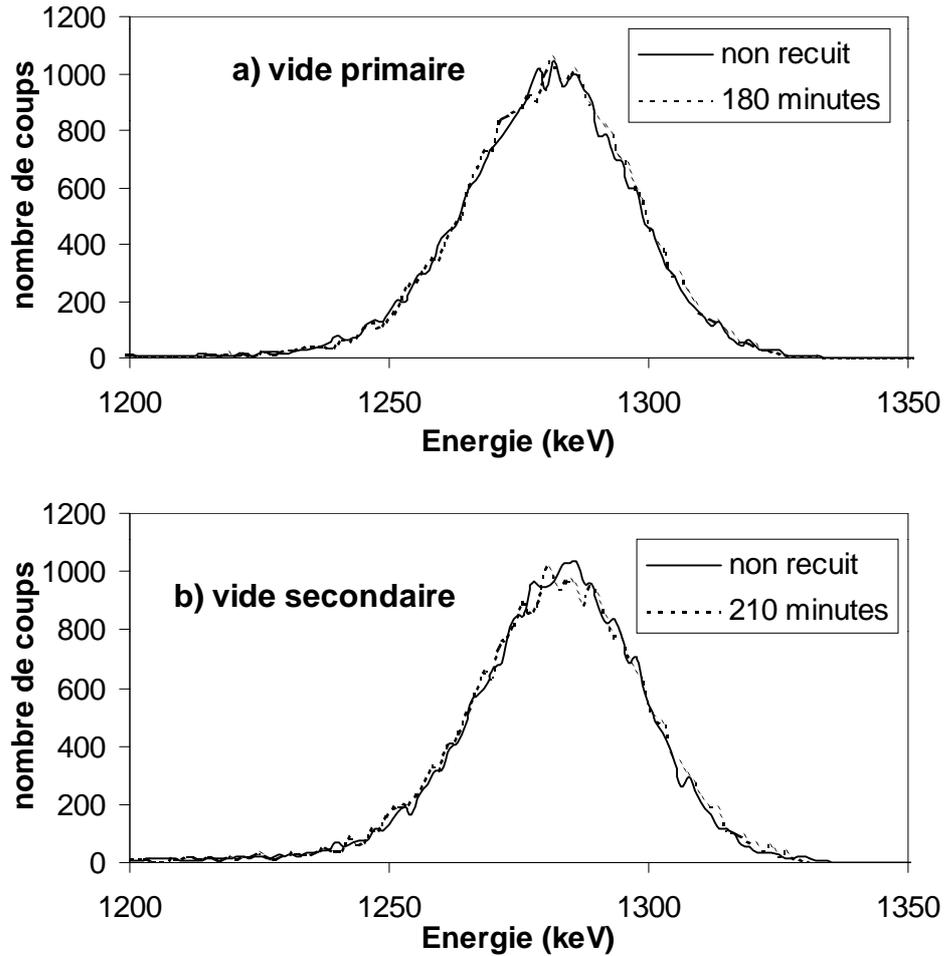


Figure 64 : Evolution des profils de concentration de rhénium implanté dans l'hydroxyapatite au cours de recuits à 550°C a) sous vide primaire et b) sous vide secondaire.

### C) Caractérisation chimique du rhénium

#### 1) Analyses XPS

Les analyses XPS sur le rhénium ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que celles menées sur le molybdène. Nous avons suivi le doublet  $4f_{7/2}$  et  $4f_{5/2}$  du rhénium, et avons à notre disposition les énergies de liaison théoriques de la contribution  $4f_{7/2}$  pour deux composés de référence (cf. tableau 28).

Tableau 28 : Energie de liaison de la contribution Re  $4f_{7/2}$  pour les composés de référence du rhénium

Composé de référence	Degré d'oxydation du rhénium	Energie de liaison Re $4f_{7/2}$ (eV)
ReO <sub>2</sub>	+IV	43,6
ReO <sub>3</sub>	+VI	46,8

Nous avons analysé deux pastilles d'hydroxyapatite implantées en rhénium. La première n'a subi aucun recuit et la seconde a subi un recuit d'une heure à 500°C. La figure suivante représente le spectre obtenu pour ces deux échantillons. La décomposition du doublet Re 4f a été effectuée en tenant compte de la présence de la contribution 3s du calcium.

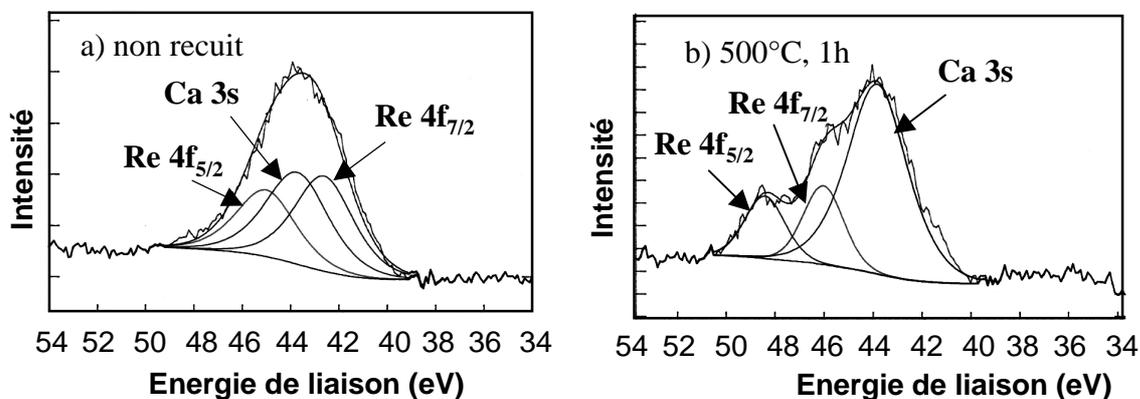


Figure 65 : Décomposition du doublet 4f du rhénium pour deux échantillons : a) non recuit et b) recuit 1 heure à 500°C.

Les énergies de liaison de la contribution  $4f_{7/2}$  sont respectivement de 42,6 eV pour l'échantillon non recuit et 46,0 eV pour l'échantillon recuit. L'augmentation de cette énergie signifie tout d'abord qu'il y a une oxydation du rhénium lors du recuit. Si on compare les énergies trouvées avec celles des composés de référence, nous pouvons en déduire que le rhénium présent dans la pastille d'hydroxyapatite après implantation est sous un degré d'oxydation proche de +IV. Après recuit, le rhénium tend à s'oxyder vers une forme +VI. En conclusion, les analyses XPS nous montrent une oxydation du rhénium lors des recuits sous air, vers un degré d'oxydation +VI.

## 2) Analyses XANES

Les analyses XANES ont été effectuées au seuil  $L_1$  du rhénium (12,53 keV) en détection totale d'électrons, la calibration en énergie ayant été réalisée sur une feuille de sélénium (seuil K à 12,6 keV).

La figure 66 montre les spectres XANES obtenus pour une série de composés de référence de rhénium :  $ReO_2$ ,  $ReO_3$  et  $KReO_4$ .

De même que pour les oxydes de molybdène  $MoO_2$  et  $MoO_3$ ,  $ReO_2$  et  $ReO_3$  sont formés d'unités octaédriques,  $ReO_6$ . Dans le cas de  $ReO_2$ , les octaèdres sont reliés entre eux par les sommets et les arêtes. Dans  $ReO_3$ , les octaèdres sont reliés par leurs sommets. Les perrhéates sont eux formés d'unités tétraédriques. [62][63] [64][65]

Le seuil  $L_1$  correspond à la transition  $2s^2 6p^n \rightarrow 2s^1 6p^{n+1}$ . Les spectres obtenus à ce seuil renferment les mêmes informations que ceux au seuil K (transition d'un électron 2s au lieu d'un électron 1s), aussi nous retrouvons sur ces spectres les mêmes signatures qu'au seuil K, à la largeur du trou profond près. On observe notamment la présence d'un pic avant seuil, pour le perrhéate, dû à la transition  $2s \rightarrow 5d$ , normalement interdite. Ce pic a totalement disparu pour  $ReO_2$ , alors qu'on observe un léger épaulement pour  $ReO_3$ . D'après Fröba *et al.*

[66], la raison est dans la manière dont les octaèdres sont liés entre eux au sein de ces deux composés. Dans  $\text{ReO}_2$ , les octaèdres sont fortement liés entre eux, empêchant toute distorsion de leur symétrie d'inversion, ce sont donc des octaèdres « parfaits ». Dans  $\text{ReO}_3$ , les octaèdres sont seulement liés par leurs sommets, entraînant une légère distorsion vers la symétrie tétraédrique, et donc, l'existence d'une transition partielle  $2s \rightarrow 5d$ , se traduisant sur le spectre par l'épaulement avant seuil.

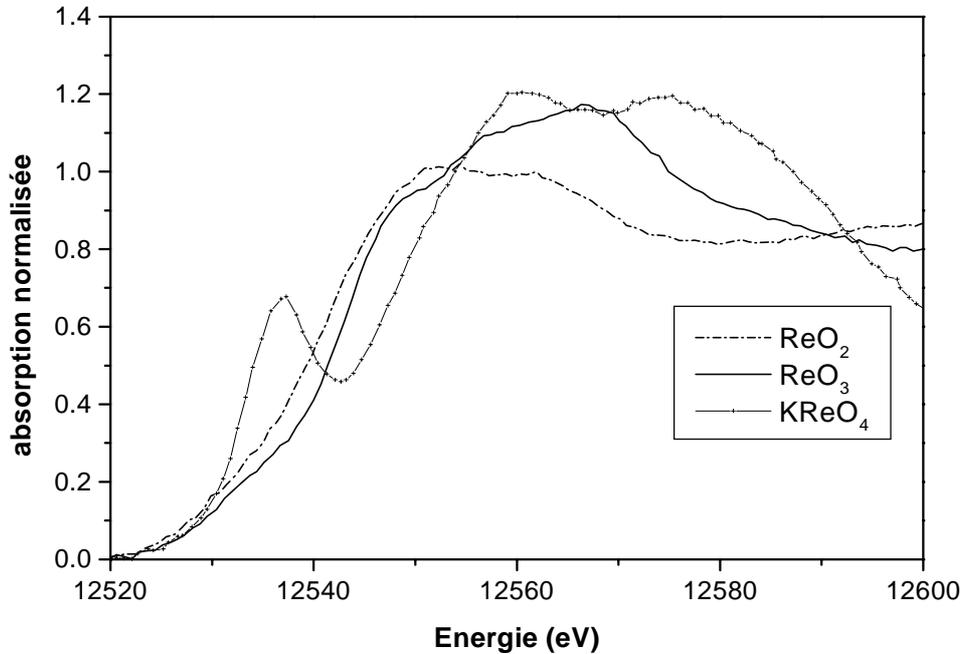


Figure 66 : Spectres XANES au seuil  $L_1$  du rhénium de composés de référence  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$  et  $\text{KReO}_4$

Nous avons ensuite analysé deux échantillons d'hydroxyapatite implantés en rhénium à une dose de  $2,5 \cdot 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> et recuits respectivement à 450°C pendant 12 heures et à 550°C pendant 30 minutes. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 67 où ils sont comparés avec ceux de  $\text{ReO}_2$  et  $\text{ReO}_3$ . On peut voir que les spectres XANES sont identiques pour nos deux échantillons. Nous n'observons aucun pic avant seuil, indiquant que le rhénium ne se trouve pas en site tétraédrique. D'après la forme des seuils et leur position en énergie (cf. tableau 29), nous pouvons conclure que dans les deux échantillons, le rhénium est sous une forme proche de  $\text{ReO}_2$ , donc le rhénium a un degré d'oxydation +IV.

Tableau 29 : Energies des seuils  $L_1$  du rhénium pour des échantillons recuits sous air ; comparaison avec les composés de référence.

Composé	Degré d'oxydation du rhénium	Energie du seuil (eV)
$\text{ReO}_2$	+ IV	12554
$\text{ReO}_3$	+ VI	12567
Recuit 12 heures à 450°C	-	12552
Recuit 30 minutes à 550°C	-	12551

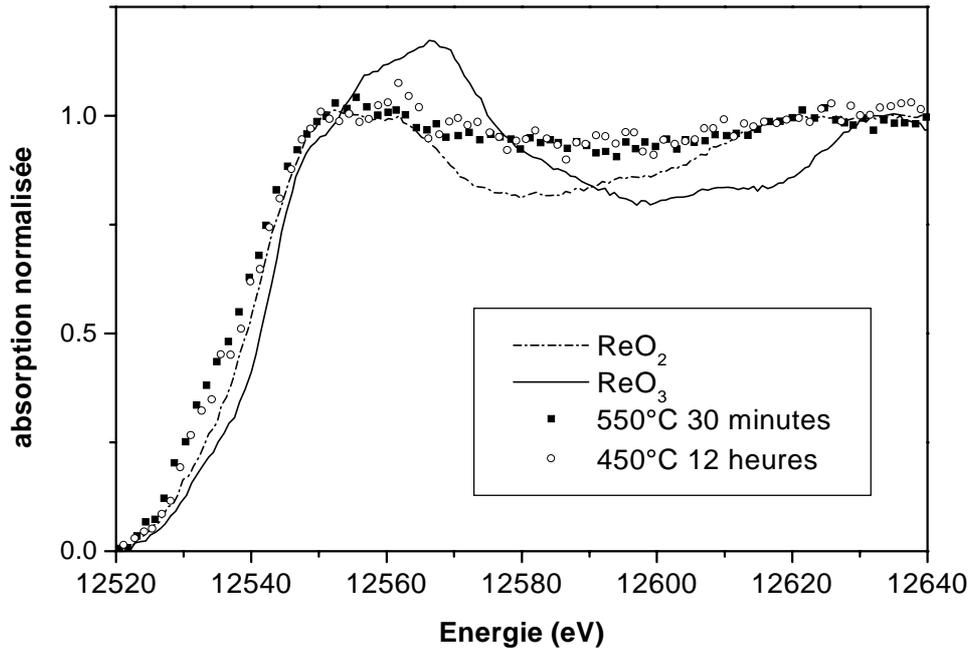


Figure 67 : Spectres XANES au seuil  $L_1$  d'échantillons d'hydroxyapatite implantés en rhénium et recuits sous air; comparaison avec les composés de référence.

#### D) Bilan sur le rhénium dans l'hydroxyapatite

L'évolution des profils de distribution du rhénium au cours des recuits sous air montre une volatilisation de cet élément. Cette dernière n'est due ni à une diffusion ni à un transport à la surface de l'élément. Elle est donc liée à la formation d'un composé volatil. Cependant, cette volatilisation est moins prononcée que pour le molybdène, ce qui se traduit par une énergie d'activation de perte plus grande dans le cas du rhénium.

Nous avons mis en évidence un lien entre l'atmosphère de recuit et cette volatilisation, bloquée par l'absence d'oxygène. Nous avons observé le même phénomène avec le molybdène et avons mis en évidence une oxydation de cet élément au cours des recuits, menant vers un oxyde volatil.

Nous avons montré par XPS, technique analysant l'extrême surface de l'échantillon, qu'après implantation, le rhénium est présent sous un degré d'oxydation +IV. Après une heure de recuit à 500°C, le rhénium s'est oxydé vers un degré d'oxydation +VI. De plus, nous avons montré par XANES qu'après 30 minutes de recuit à 550°C, le rhénium est sous une forme chimique proche de  $\text{ReO}_2$ . L'observation des profils RBS obtenus à cette température (figure 61a) montre qu'après 60 minutes de recuit, les profils sont peu modifiés, le pourcentage de volatilisation étant très faible (à peine 5 %). En se plaçant à 30 minutes de recuit, on a caractérisé le début de l'évolution chimique du rhénium. Cette évolution étant liée à la présence d'oxygène, nous pouvons penser qu'elle va tendre vers la formation d'un oxyde volatil. Les oxydes connus du rhénium, susceptibles de se former à partir de  $\text{ReO}_2$ , sont  $\text{ReO}_3$  et  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Parmi eux, le plus volatil est l'heptoxyde  $\text{Re}_2\text{O}_7$  qui se sublime à 250°C. Regardons si leur formation est possible d'un point de vue thermodynamique, dans nos conditions d'expérience de température et de pression.

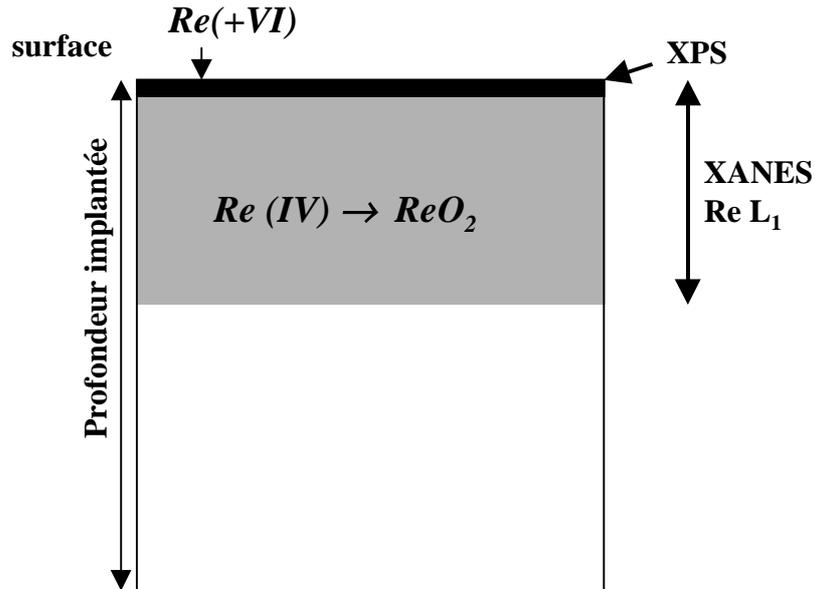


Figure 68 : Schéma récapitulatif des résultats XPS et XANES sur l'état chimique du rhénium implanté dans l'hydroxyapatite et recuit sous air.

Dans ce but, nous allons étudier la variation de l'énergie de formation  $\Delta G$  de ces oxydes en fonction de la température, puis de la pression. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



La figure suivante représente la variation du  $\Delta G$  des trois réactions ( $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  et  $\Delta G_3$ ) en fonction de la température, entre 300 et 550°C à pression atmosphérique. Nous pouvons voir que les énergies de formation sont toujours négatives dans ce domaine de température, ce qui signifie que ces réactions sont toujours possibles thermodynamiquement.

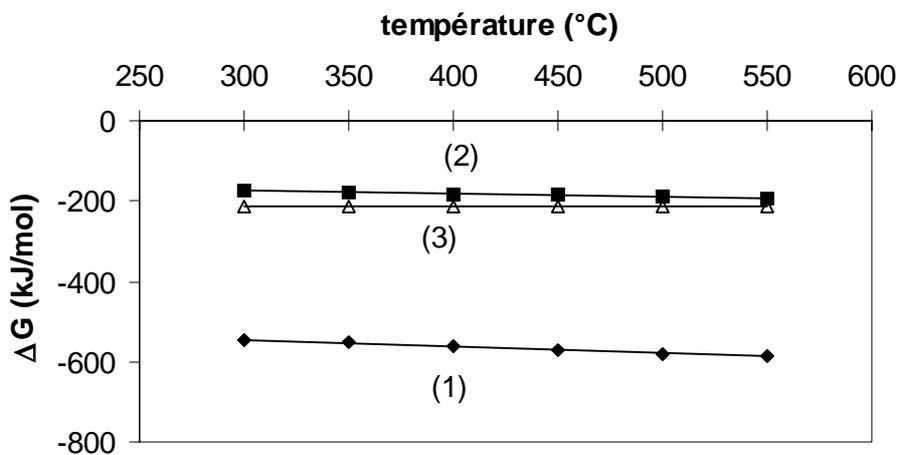


Figure 69 : Influence de la température sur l'énergie de formation des oxydes  $ReO_2$  (1),  $ReO_3$  (2) et  $Re_2O_7$  (3), à pression atmosphérique.

De plus, la formation de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  est plus favorable que celle de  $\text{ReO}_3$ , son énergie de formation étant plus faible. Donc, à pression atmosphérique, les deux oxydes susceptibles de se former le plus facilement sont, dans l'ordre,  $\text{ReO}_2$  puis  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Cependant, la différence d'énergie à fournir pour former  $\text{ReO}_3$  et  $\text{Re}_2\text{O}_7$  est faible, aussi il est fort probable que ces deux oxydes se forment simultanément.

Plaçons nous maintenant à  $300^\circ\text{C}$ , notre température de recuit la plus basse, pour laquelle les énergies de formation sont les plus grandes. Nous allons regarder l'influence de la pression partielle d'oxygène sur les  $\Delta G$  de formation des trois oxydes (figure 70).

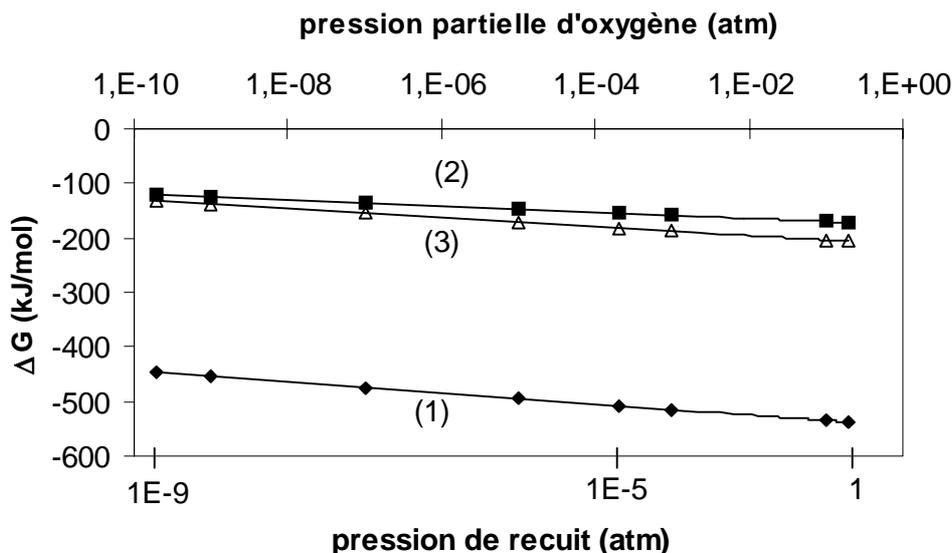


Figure 70 : Variation des énergies de formation de  $\text{ReO}_2$  (1),  $\text{ReO}_3$  (2) et  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (3) en fonction de la pression partielle d'oxygène, à  $300^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons remarquer que les réactions demandent de plus en plus d'énergie, au fur et à mesure que la pression diminue. Cependant, lors de nos recuits sous vide secondaire (soit  $10^{-9}$  atm), les énergies sont toutes négatives, signifiant que les réactions de formation des trois oxydes sont encore thermodynamiquement possibles. De plus, l'oxyde se formant le plus « facilement » est toujours  $\text{ReO}_2$ , suivi de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  et  $\text{ReO}_3$ .

Cette étude thermodynamique nous montre que la formation de  $\text{ReO}_2$  est possible lors des recuits sous air, ce qui confirme les résultats obtenus en XANES. Ensuite,  $\text{ReO}_2$  doit évoluer de manière préférentielle vers  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Ce dernier est le plus volatil de tous les oxydes, puisqu'il se sublime à  $250^\circ\text{C}$ . Nous pouvons donc penser qu'il est responsable de la volatilisation du rhenium hors de nos échantillons.

Des travaux sur la volatilisation de cet oxyde dans un environnement  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  montrent que l'espèce volatile prédominante n'est pas  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mais un hydroxyde  $\text{ReO}_3\text{OH}$  [60]. La formation de ce composé vient de l'hydrolyse de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Il faut noter que le même mécanisme a lieu pour l'oxyde de technétium  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ . L'espèce volatile du rhenium se formant dans notre étude est donc probablement cet hydroxyde.

De même que pour le molybdène précédemment, nous n'avons ici aucune information sur la cinétique de l'oxydation. La vitesse des réactions sera diminuée avec la baisse de la

pression partielle d'oxygène. De même, l'hydrolyse de  $\text{Re}_2\text{O}_7$  sera moindre sous vide, l'apport en eau étant raréfié. Donc, on peut penser que l'absence de volatilisation du rhénium sous vide est due à la raréfaction conjointe de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

Il faut noter qu'à  $550^\circ\text{C}$ , nous avons observé une brusque augmentation du relâchement du rhénium après 150 minutes de recuit. Une explication possible pourrait être une dismutation de  $\text{ReO}_2$  en une forme réduite du rhénium et en  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Ce phénomène, observé par Darab *et al.* [60], est décrit comme possible à partir de  $450^\circ\text{C}$ .

En conclusion, nous avons mis en évidence que le comportement du rhénium implanté dans de l'hydroxyapatite est caractéristique d'une volatilisation. Cette dernière est liée à l'oxydation de l'élément sous l'effet de recuit sous air. Les analyses XANES effectuées montrent que l'oxyde formé en début de recuit est proche de  $\text{ReO}_2$ . Les analyses XPS tendent à montrer que ce dernier s'oxyde ensuite en  $\text{ReO}_3$ . Cet oxyde est peu volatil, aussi il est probable qu'au cours du temps, il évolue en  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , dont l'hydroxyde  $\text{ReO}_3\text{OH}$  est très volatil. Ce mécanisme est confirmé par l'absence d'évolution des profils de rhénium lors de recuits sous vide.



## 4<sup>ème</sup> partie : Synthèse des résultats

Nous avons étudié le comportement thermique de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  dans deux types d'apatites : un monocristal, la fluoroapatite et une apatite polycristalline, l'hydroxyapatite. Afin de comprendre les mécanismes de migration de ces deux éléments, nous avons ensuite effectué une étude séparée sur des isotopes stables de molybdène et de rhénium, ce dernier étant un homologue chimique du technétium.

Dans la fluoroapatite, par implantation ionique de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$ , et mesure par spectrométrie gamma des pertes en éléments implantés, nous avons pu caractériser son comportement lors de recuits sous air. Nous avons ainsi mis en évidence que son évolution thermique est caractéristique d'une diffusion en volume. Les énergies d'activation calculées sont respectivement de 2,1 et 1,8 eV pour le molybdène et le technétium. L'étude du molybdène stable, implanté en quantité pondérale dans la fluoroapatite nous donne les mêmes résultats.

Dans l'hydroxyapatite, nous n'avons observé aucun relâchement de  $^{99}\text{Mo}$  et  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Etudiés séparément, le molybdène stable et le rhénium, utilisé ici à la place du technétium, ont été implantés à une dose de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Lors de recuits sous air, nous avons observé de fortes pertes. La migration de ces deux éléments est essentiellement due à une volatilisation. La volatilisation du molybdène et du rhénium est liée à leur oxydation, en présence d'oxygène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence par couplage XPS-XANES la formation d'oxydes volatils.

Au vu des résultats obtenus, il est nécessaire de discuter de certains points :

- Influence de la nature de l'apatite sur la diffusion :

Nous avons représenté sur la figure suivante les droites d'Arrhénius de diffusion du molybdène stable dans l'hydroxyapatite et dans la fluoroapatite. La comparaison de la diffusivité du molybdène dans ces deux matrices montre un phénomène intéressant. En effet, la diffusion dans la fluoroapatite est caractéristique d'une diffusion en volume, donc dans les grains d'apatite. Dans l'hydroxyapatite pastillée, elle est caractéristique d'une diffusion aux joints de grains. Ces derniers constituent des chemins préférentiels de diffusion, la diffusion y sera plus « facile » que dans les grains, ce qui se traduit effectivement par une énergie d'activation de diffusion plus petite dans l'hydroxyapatite que dans la fluoroapatite. Cette diffusion reste tout de même très faible pour un matériau polycristallin, puisque les mesures réalisées à 500°C montrent que les coefficients de diffusion dans la fluoroapatite et dans l'hydroxyapatite sont équivalents.

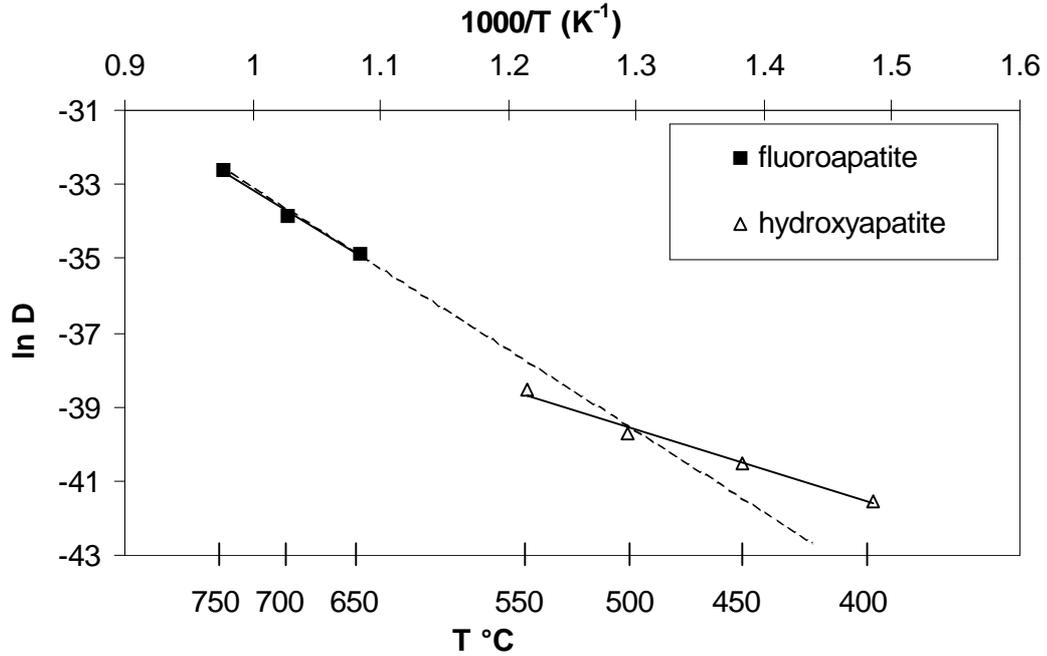


Figure 71 : Diagramme d'Arrhénius de diffusion du molybdène stable dans la fluoroapatite et dans l'hydroxyapatite.

Le molybdène présent dans les échantillons d'hydroxyapatite se trouve très rapidement sous une forme oxydée. Nous mesurons donc les coefficients de diffusion d'une espèce en cours d'évolution chimique. Il est probable que ce phénomène ralentisse la diffusion, et soit responsable des faibles coefficients que nous avons mesurés. Il faut noter que des études menées sur le comportement du molybdène dans l'oxyde d'uranium [24] montrent également une très faible diffusion du molybdène, sa migration principale venant d'un transport en phase gazeuse de MoO<sub>3</sub>.

Nous pouvons penser que ce phénomène d'oxydation est aussi responsable de la volatilisation du rhénium, pour lequel nous n'avons détecté aucune diffusion.

- Comportement de la filiation dans les apatites :

Les résultats obtenus dans la fluoroapatite sont identiques, que les éléments implantés soient stables ou radioactifs.

Lors de recuits sous air, nous n'avons observé aucun relâchement de <sup>99</sup>Mo et <sup>99m</sup>Tc dans l'hydroxyapatite. Cela signifie que ces radioéléments, présents à l'état de trace ne se volatilisent pas. A notre connaissance, une seule étude a été effectuée sur le comportement thermique de cette filiation dans un matériau. Il s'agit de celle de Prussin *et al.* [26] qui ont suivi le relâchement des produits de fission, dont cette filiation, de UO<sub>2</sub> polycristallin. Les radioéléments étudiés, produits par la fission de l'uranium, étaient répartis de manière uniforme dans l'échantillon. La quantité de molybdène et de technétium était d'environ 10<sup>12</sup> atomes. Les auteurs ont ensuite suivi le relâchement de chaque élément par spectrométrie gamma au cours de recuits entre 1750 et 1825 °C. La perte de molybdène s'est avérée très faible, alors que le technétium s'est volatilisé avec une grande ampleur. Ses pourcentages de perte sont comparables à ceux mesurés dans les mêmes conditions pour l'iode, considéré comme un produit de fission volatil par excellence. Les auteurs ont traité ces résultats en

terme de diffusion, mais ont obtenu des énergies d'activation très grandes (8,9 eV pour Tc et 15 eV pour Mo) et peu vraisemblables. Ils ont alors supposé que cette perte pouvait venir d'une volatilisation et l'ont traitée en considérant qu'elle provenait d'un transport en phase gazeuse. L'énergie d'activation alors trouvée est de 5 eV pour Tc et 8 eV pour Mo. Ces valeurs sont toujours relativement élevées, les auteurs en déduisent qu'elles sont la signature d'un mécanisme de relâchement complexe.

Dans notre étude, nous n'avons observé aucune perte de matière dans l'hydroxyapatite, alors que la volatilisation du molybdène, et surtout, du technétium a été mise en évidence dans le dioxyde d'uranium. Cependant, nous n'avons pas pu augmenter la température de recuit au dessus de 550°C. Peut être aurions nous observé une volatilisation de ces éléments à l'état de trace lors de recuits effectués à plus haute température.

En conclusion, la diffusion dans la fluoroapatite est équivalente pour le molybdène stable et la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (mêmes coefficients de diffusion et mêmes énergies d'activation). Dans l'hydroxyapatite, le mécanisme dominant est la volatilisation des espèces oxydées lorsque les composés sont présents en quantité pondérale. Nous n'avons observé aucune perte quand ils sont présents à l'état de trace.

- Extrapolation aux conditions de stockage :

Le but de cette étude était de caractériser le comportement du technétium dans l'apatite. Pour cela, nous avons menée des études sur des isotopes stables du molybdène et du rhénium. Il apparaît que la migration de ces éléments est principalement liée à leur oxydation. Aussi, le paramètre influant sur leur comportement ne sera pas la masse des éléments mais leur faculté à s'oxyder, liée à leurs propriétés chimiques. On peut donc penser qu'il en sera de même pour le technétium. Ce dernier étant l'homologue chimique du rhénium, nous pouvons donc tenter d'extrapoler le comportement du technétium à partir des résultats obtenus pour le rhénium.

On a vu que le comportement du rhénium est lié principalement à sa volatilisation. Si on extrapole les valeurs de constante de vitesse de perte à 100°C, température estimée d'un site de stockage, nous pouvons en déduire qu'il faudrait 4 millions d'années pour que 50 % du rhénium se volatilise. Cette estimation, plutôt positive pour l'utilisation éventuelle d'apatite en tant que matrice de confinement, est pessimiste :

- Elle est basée sur des études faites sous air. Or, l'atmosphère dans un site de stockage sera confinée, du fait de l'enfouissement. La raréfaction de l'oxygène va ralentir l'oxydation du technétium, et donc sa volatilisation.

- Cette extrapolation est également basée sur des résultats obtenus dans de l'hydroxyapatite pastillée. On a vu que le frittage du matériau entraînait une forte diminution de la volatilisation. Donc l'utilisation d'une apatite frittée devrait d'autant plus ralentir la migration du technétium.

En conclusion, l'utilisation d'apatite en tant que matrice de confinement nous semble tout à fait envisageable pour le technétium.



## ***Chapitre 4 : Comportement thermique de l'iode dans l'apatite***

Après avoir étudié l'évolution de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  dans l'apatite, nous nous sommes intéressés à l'iode. En effet, l'iode 129, de période 16 millions d'années, est un des produits de fission les plus radiotoxiques. Il est de plus caractéristique des produits de fission volatils.

Nous avons utilisé pour cette étude l'isotope 131, de période de 8 jours et avons suivi après implantation son relâchement lors de recuits dans trois types de matériaux : un monocristal la fluoroapatite, de l'hydroxyapatite pastillée et de l'hydroxyapatite frittée. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence du conditionnement de l'apatite sur le comportement de l'iode. L'évolution des profils d'implantation a été suivie par RBS grâce à l'utilisation de l'iode stable 127.

### **I. Observation du comportement de l'iode dans l'apatite au cours de recuits**

Cette étude a été menée de deux manières. Tout d'abord, nous avons utilisé de l'iode 131, radioactif, qui a été introduit dans nos échantillons à l'état de traces ( $10^9$  at/cm<sup>2</sup>) par implantation ionique. Le suivi de la perte en iode a été effectué par spectrométrie gamma. Puis, afin de modéliser l'évolution des profils de distribution au cours des recuits par RBS, nous avons étudié le comportement thermique de l'iode stable, implanté à  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>.

#### **A) Mesure du relâchement de l'iode 131 dans l'apatite**

##### **1) Evolution des pourcentages de perte lors des recuits sous air**

Nous avons étudié le comportement de l'iode implanté dans de l'hydroxyapatite et recuit sous air entre 350 et 550°C. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 70, représentant les pourcentages de perte d'iode en fonction du temps de recuit. Nous avons effectué la même démarche avec de la fluoroapatite, recuite après implantation entre 550 et 700°C. Nous avons représenté sur la figure 72, à titre de comparaison, les pertes obtenues sur la fluoroapatite à 550°C.

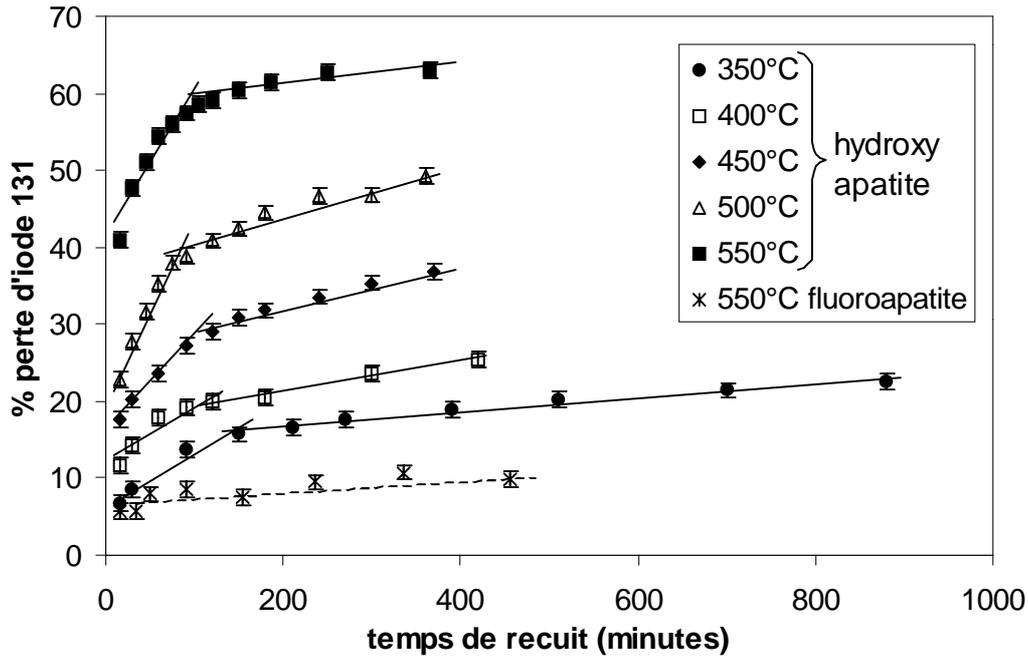


Figure 72: Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans l'hydroxyapatite (traits pleins) et la fluoroapatite (pointillés) après recuit à l'air.

L'évolution de la perte en iode dans l'hydroxyapatite est caractérisée par trois phases de cinétiques différentes. La première phase, que nous nommerons « bouffée », correspond à un fort relâchement d'iode lors du premier recuit. Elle est également observée sur la fluoroapatite, même si dans ce cas, elle est moins intense que dans l'hydroxyapatite. Cette phase de relâchement a également été observée dans d'autres matériaux comme la zircone [67], le zirconium [68] ou l'oxyde d'uranium  $UO_2$  [69], qui ont pour caractéristique commune d'avoir une grande surface spécifique. Sa présence n'est donc pas caractéristique de notre matériau. Elle est souvent attribuée à une désorption d'iode en extrême surface de l'échantillon lors de la réorganisation de cette surface sous l'effet du recuit [70]. Dans le cas de la fluoroapatite, cette désorption est très faible, mais non nulle. Cela peut s'expliquer par le fait que l'implantation de l'iode 131 à l'état de trace s'accompagne de celle d'un flux de  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> de xénon 131 stable, créant une quantité de défauts non négligeable se guérissant lors du premier recuit de l'échantillon. Pour la suite de notre étude, nous nous affranchirons de cette bouffée en considérant que notre temps initial est la fin du premier recuit.

Suite au premier recuit, la perte en iode d'échantillons d'hydroxyapatite est caractérisée par deux phases, que nous nommerons respectivement « phase rapide » et « phase lente ». Le temps de transition entre ces deux phases évolue peu avec la température mais a une légère tendance à augmenter quand la température diminue. Ces phases de relâchement de l'iode ont également été observées à partir de pastilles de  $UO_2$  et analysées respectivement en terme de migration aux joints de grains et de diffusion dans les grains de l'échantillon.

Dans notre étude, la différence notable de comportement entre la fluoroapatite et l'hydroxyapatite est que, pour la première, nous n'observons qu'une phase lente. Au vu de ces résultats, nous pouvons en conclure que la phase lente est caractéristique d'une diffusion dans la masse de l'échantillon.

Quant à la phase rapide, nous l'observons seulement dans l'apatite polycristalline, elle est donc probablement due à une migration de l'iode dans les joints de grains.

## 2) Influence de l'atmosphère de recuit

La figure 73 représente les pourcentages de perte d'iode 131 obtenus sur une pastille d'hydroxyapatite recuite sous vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar) à  $400^{\circ}\text{C}$ . Nous avons également représenté sur cette figure les pertes obtenues à la même température dans le cas de recuit sous air. Nous voyons alors que les deux courbes sont superposables, aux erreurs près. Donc, l'atmosphère de recuit n'a aucune influence sur le relâchement de l'iode radioactif.

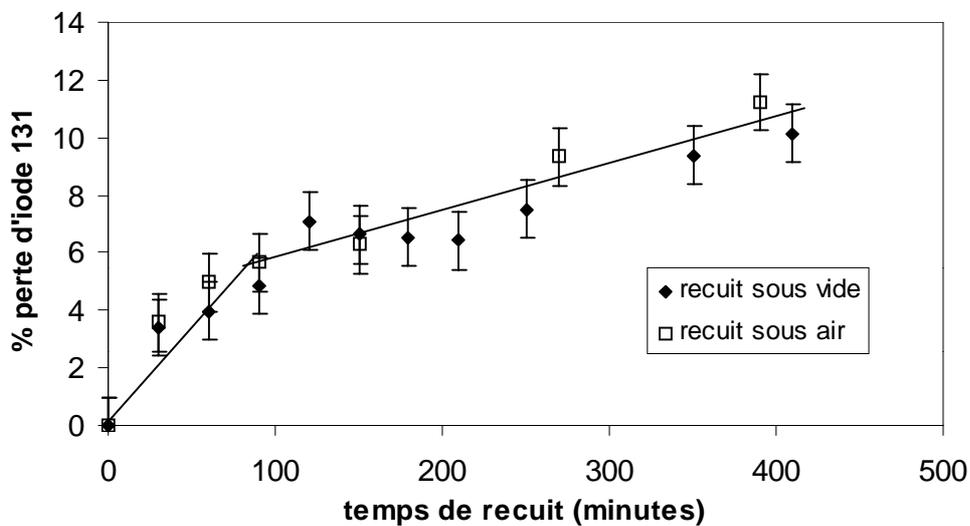


Figure 73 : Pertes d'iode 131 calculées à partir de la fin du premier recuit, pour des recuits sous air et sous vide secondaire à  $400^{\circ}\text{C}$

## 3) Influence du conditionnement de l'hydroxyapatite

Afin d'évaluer l'importance des joints de grains dans le comportement de l'iode, nous avons fait une étude sur de l'hydroxyapatite frittée. Le frittage permet de densifier le matériau et donc, de diminuer la taille des joints de grains. L'apatite frittée a été implantée en iode 131 et recuite à  $400$  et  $500^{\circ}\text{C}$  sous air. Les pertes obtenues pour ces deux températures sont données sur les figures 74 et 75 où elles sont comparées à celles obtenues sur l'hydroxyapatite pastillée.

Nous constatons que le frittage de l'hydroxyapatite joue sur les deux phases de relâchement mais surtout sur la phase rapide, la perte d'iode dans l'apatite frittée étant moins importante que dans l'apatite pastillée.

La phase rapide de relâchement, observée seulement dans l'apatite polycristalline, est très atténuée lors du frittage du matériau. Elle est donc la signature d'une évolution de l'iode dans les joints de grains de l'apatite. Afin de caractériser ce phénomène, nous avons entrepris des

mesures en iode stable qui nous permettent d'analyser l'évolution des profils de distribution de l'iode.

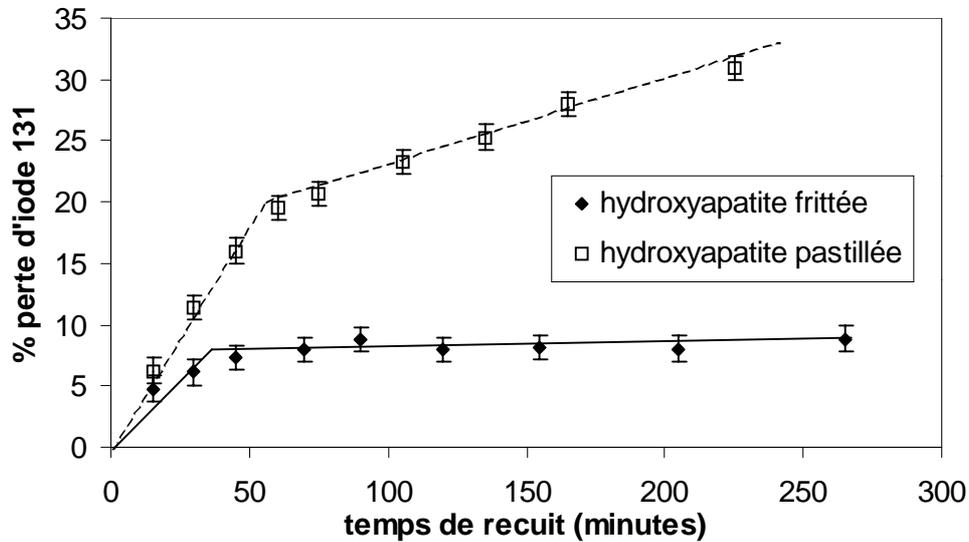


Figure 74 : Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à 500°C sous air. Comparaison avec de l'hydroxyapatite pastillée.

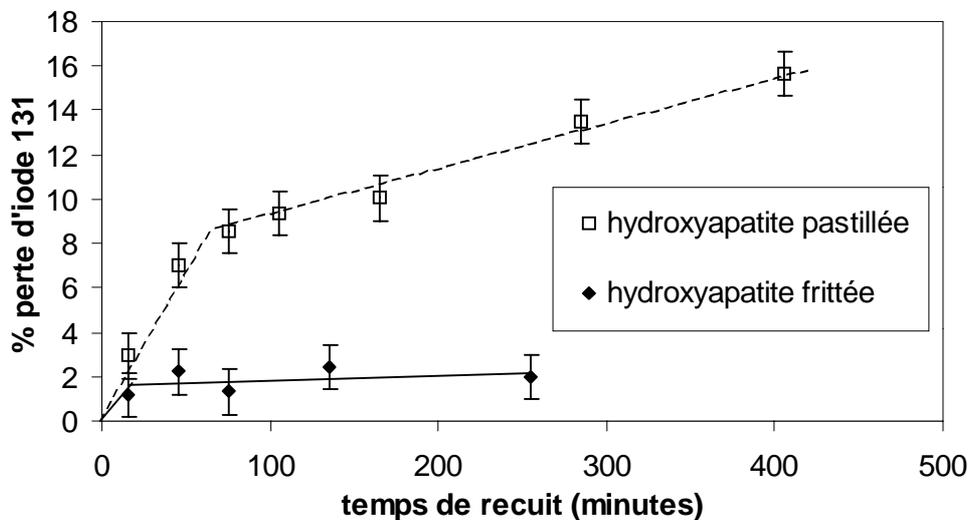


Figure 75 : Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à 400°C sous air. Comparaison avec de l'hydroxyapatite pastillée.

## B) Modélisation de la phase rapide de relâchement d'iode

Nous avons étudié la phase rapide de relâchement en utilisant de l'iode stable (isotope 127), implanté à une dose de  $1.10^{16}$  at/cm<sup>2</sup>. Les pastilles d'hydroxyapatite implantées ont ensuite été recuites à 500 et 550°C sous air. Entre chaque pas de recuit, l'évolution des profils

d'iode est suivie par RBS. L'évolution des profils de distribution à 550°C est donnée sur la figure 76.

On observe une perte d'iode au cours des recuits, caractérisée par une diminution de la concentration atomique d'iode au sommet des gaussiennes. De plus, un léger déplacement vers la surface est observé. Nous n'observons pas d'élargissement des distributions au cours des recuits, ce qui signifie que l'iode ne diffuse pas ou peu.

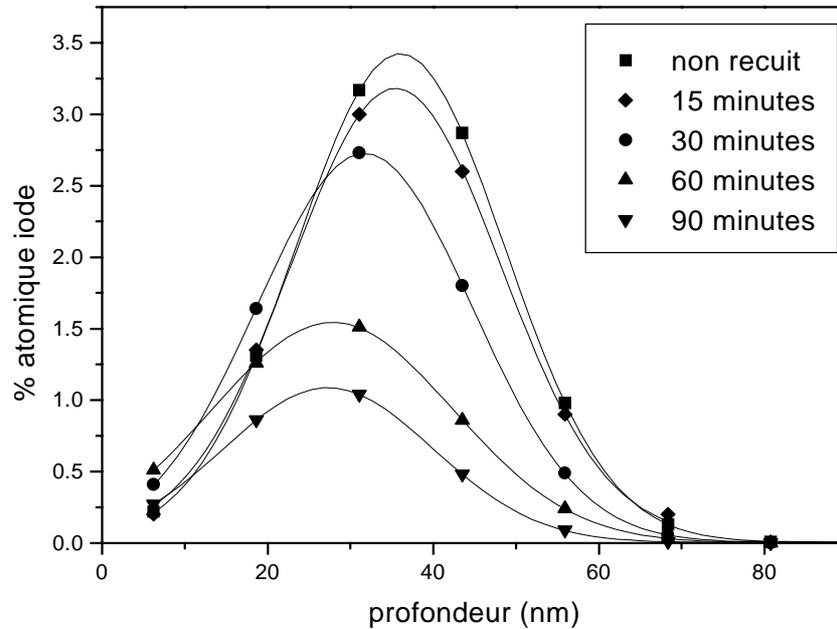


Figure 76 : Evolution des profils de distribution de l'iode dans l'hydroxyapatite à 550°C

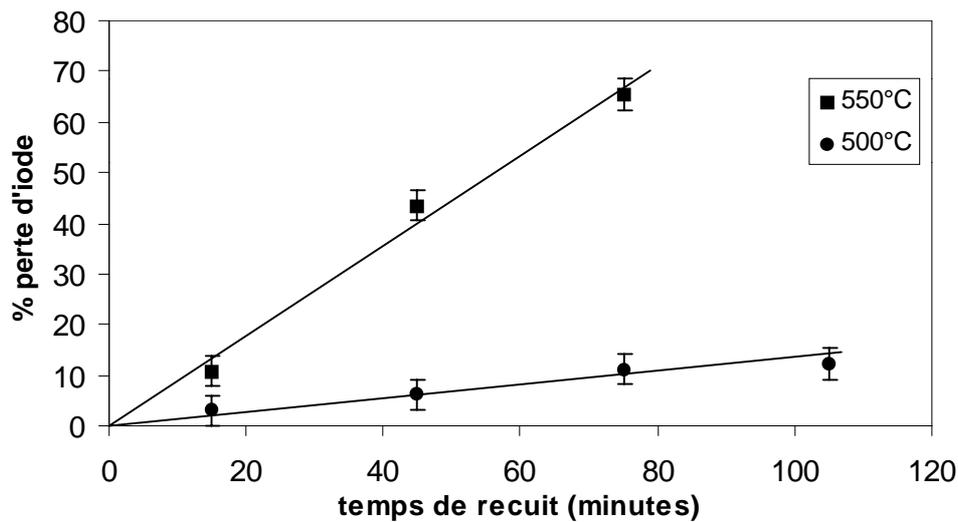


Figure 77 : Pourcentages de perte d'iode stable implanté dans l'hydroxyapatite et recuite à 500 et 550°C.

Nous avons représenté sur la figure 77 les pourcentages de perte d'iode obtenus par intégration des profils. Afin d'être homogène avec l'étude effectuée en iode radioactif, nous avons pris comme origine des temps le recuit à 15 minutes. L'évolution des pertes est linéaire avec le temps, comme elle l'était dans la phase rapide de perte de l'iode <sup>131</sup>I.

### 1) Ajustement des profils

Nous avons cherché à reproduire nos profils expérimentaux par la simulation exposée au chapitre 2. Il s'avère que pour obtenir un bon ajustement des profils (cf. figure 78 à 550°C), nous devons considérer deux phénomènes : une perte de matière et une force de transport vers la surface. Le comportement de l'iode stable dans cette phase rapide n'est pas liée à une diffusion.

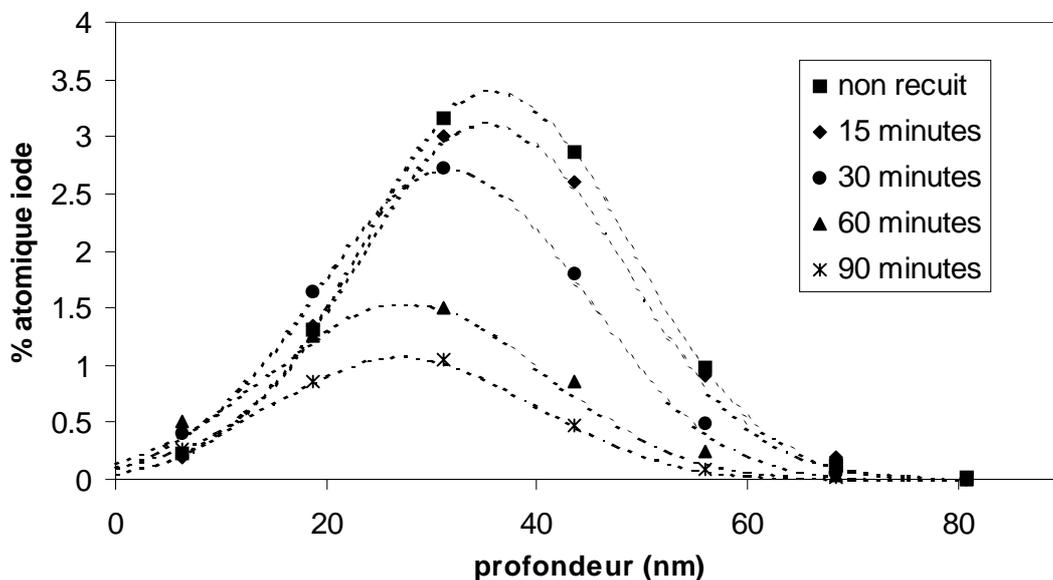


Figure 78 : Ajustement des profils expérimentaux (points) par simulation numérique (pointillées) à 550°C

Le phénomène prédominant est la force de transport. Nous nous plaçons donc dans le cas où nous devons fixer  $\alpha=1$ , ce qui veut dire que  $\tau = \frac{\sigma}{U}$ . Dans ce cas,  $A = 0$  (pas de diffusion) et  $B = \frac{k \cdot \sigma}{U}$ .

Nous allons déduire, pour chaque temps de recuit les valeurs de  $k$ , elles sont reportées dans le tableau suivant (tableau 30). Les valeurs moyennes de  $k$  ont été calculées à partir des pentes des droites  $kt = f(t)$ , représentées sur la figure 79.

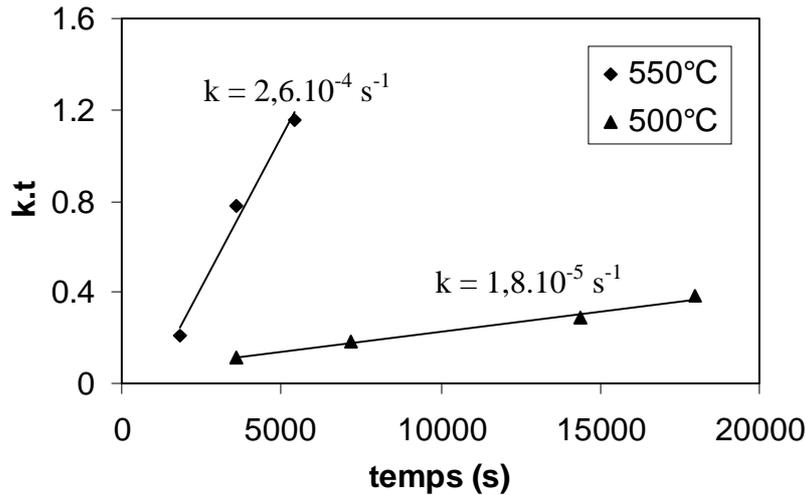


Figure 79 : Représentation du produit  $k.t$  en fonction du temps  $t$  pour différentes températures.

Tableau 30 : Calcul numérique des constantes de vitesse  $k$  de l'iode dans l'hydroxyapatite

Température (°C)	Temps de recuit (minutes)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$k$ moyen ( $s^{-1}$ )
500	30	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	60	$3,2 \cdot 10^{-5}$	
	120	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
550	30	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	60	$2,2 \cdot 10^{-4}$	
	90	$2,1 \cdot 10^{-4}$	

## 2) Ajustement des pertes

Afin d'interpréter les résultats obtenus en iode radioactif, nous ne disposerons que des pourcentages de perte. Il est donc nécessaire d'évaluer si la détermination des constantes de vitesse à partir des pertes donne des résultats identiques à ceux obtenus par ajustement des profils de distribution expérimentaux.

Nous allons donc déterminer  $k$  en nous plaçant dans le cas où le comportement de l'iode est seulement dicté par une perte de matière. Soit  $B=1$ , ce qui revient à poser  $\tau = \frac{1}{k}$ . Dans ce cas,  $A=0$  et  $\alpha = 0$ . De plus, le profil initial est celui donné par SRIM ( $R_p = 38$  nm et  $\sigma = 10$  nm).

Les résultats obtenus par cette méthode numérique sont reportés dans le tableau 31. Nous avons également reporté les résultats obtenus par l'ajustement des profils, à titre de comparaison. Nous remarquons le bon accord obtenu entre ces valeurs. Cela signifie que la force de transport n'engendre qu'une perte négligeable d'iode, comparée à la volatilisation.

Tableau 31 : Comparaison des valeurs de  $k$  obtenues numériquement par l'ajustement des profils de distribution d'iode et par l'ajustement des pourcentages de perte.

Température (°C)	Temps de recuit (min)	Ajustement des % de perte		Ajustement des profils
		$k$ (s <sup>-1</sup> )	$k$ moyen (s <sup>-1</sup> )	
500	30	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	60	$2,3 \cdot 10^{-5}$		
	120	$2,0 \cdot 10^{-5}$		
550	30	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
	60	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
	90	$2,1 \cdot 10^{-4}$		

Nous pouvons également calculer les constantes de vitesse de perte d'iode par une méthode analytique, c'est à dire en traçant les droites  $\ln \Phi$  en fonction du temps de recuit.  $\Phi$  est la dose d'iode présent dans l'échantillon après chaque recuit, elle est obtenue par l'intégration des profils. Les pentes de ces droites nous donnent directement  $k$ . Les valeurs ainsi obtenues sont données dans le tableau 32, où elles sont comparées à celles obtenues par l'ajustement numérique des pourcentages de perte.

Tableau 32 : Comparaison des constantes de vitesse de perte d'iode obtenues à partir des droites  $\ln \Phi = f(t)$ , et par méthode numérique.

Température (°C)	Méthode analytique	Méthode numérique
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$k$ moyen (s <sup>-1</sup> )
500	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
550	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Nous remarquons une légère différence entre les valeurs de  $k$  trouvées numériquement et celles trouvées par le tracé des droites  $\ln \Phi = f(t)$ . Afin d'évaluer cette erreur, calculons  $t_{1/2}$ , correspondant au temps au bout duquel la moitié de l'iode implanté aura été relâchée de l'échantillon (tableau 33).

Tableau 33 : Valeurs de  $t_{1/2}$  par simulation numérique et analytique, à partir des % de pertes d'iode stable.

Température (°C)	$t_{1/2}$ (sec) par méthode numérique	$t_{1/2}$ (sec) par méthode analytique
500	30 100	33 000
550	2700	3300

L'écart entre les temps est inférieur à 20%, ce qui est satisfaisant pour des résultats obtenus par deux méthodes différentes.

Au vu de ces résultats, nous allons utiliser la méthode analytique afin d'exploiter les pertes d'iode 131 dans la phase rapide.

## II. Analyse du relâchement d'iode 131 dans l'apatite

Notre étude avec l'iode 131 s'est effectuée dans de la fluoroapatite et dans de l'hydroxyapatite. Le suivi de l'évolution des pourcentages de perte d'iode, obtenus par spectrométrie gamma, nous a permis de caractériser à la fois la diffusion de l'iode et sa volatilisation.

### A) Etude de la perte en iode 131 dans la phase rapide

Nous allons étudier la phase rapide de relâchement d'iode 131 en terme de perte de matière. Pour cela, nous allons déterminer les valeurs de  $k$  en traçant les droites  $\ln \Phi$  en fonction du temps de recuit,  $\Phi$  étant la dose d'iode 131 présente dans l'échantillon après chaque recuit. Elles sont représentées sur la figure 80. Dans le cas de l'apatite frittée recuite à 400°C, la phase rapide est trop faible pour pouvoir en déduire une constante de vitesse de relâchement. Les valeurs de  $k$  déduites des pentes de ces droites sont données dans le tableau 34.

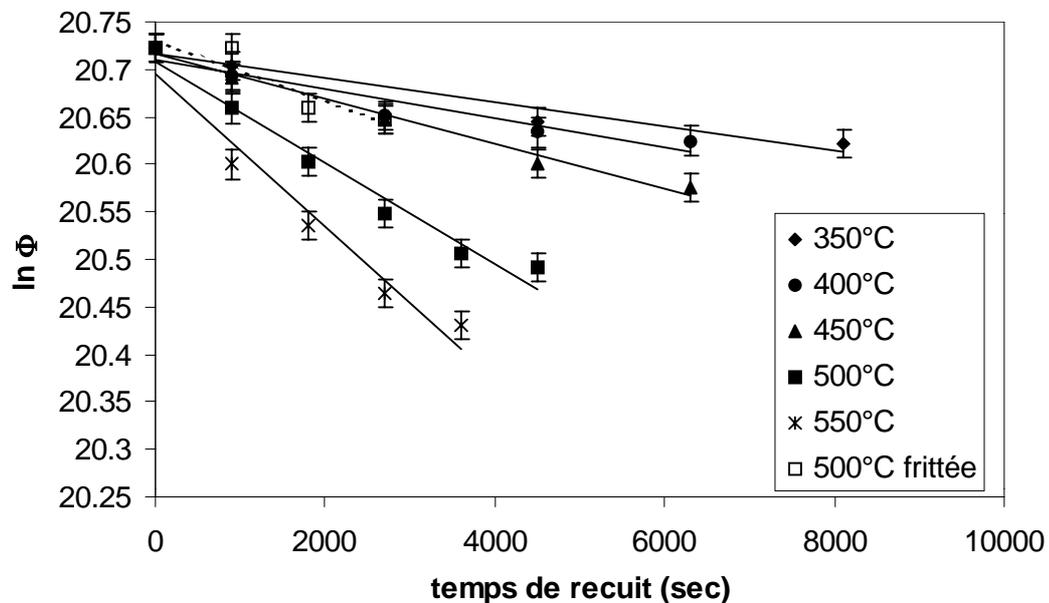


Figure 80 : Droites  $\ln \Phi$  en fonction du temps de recuit, pour l'iode 131 implanté dans l'hydroxyapatite

Tableau 34 : valeurs de  $k$  et  $t^{1/2}$  pour l'iode 131 dans l'hydroxyapatite

Température (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (secondes)
350	$1,3 \cdot 10^{-5}$	53300
400	$1,5 \cdot 10^{-5}$	46200
450	$2,3 \cdot 10^{-5}$	30100
500	$5,3 \cdot 10^{-5}$	13100
550	$8,0 \cdot 10^{-5}$	8700
500 (frittée)	$3,2 \cdot 10^{-5}$	21700

La diminution de la perte d'iode observée dans une apatite frittée par rapport à une apatite pastillée se traduit par une constante de vitesse de perte et un temps  $t_{1/2}$  quasiment deux fois plus faibles dans la frittée que dans la pastillée à 500°C.

Les constantes de vitesse  $k$  suivent une loi d'Arrhénius. Nous avons représenté sur la figure suivante le diagramme d'Arrhénius obtenu à partir des valeurs de  $k$  trouvées précédemment. L'énergie d'activation de perte d'iode 131 dans l'hydroxyapatite pastillée est de 0,4 eV.

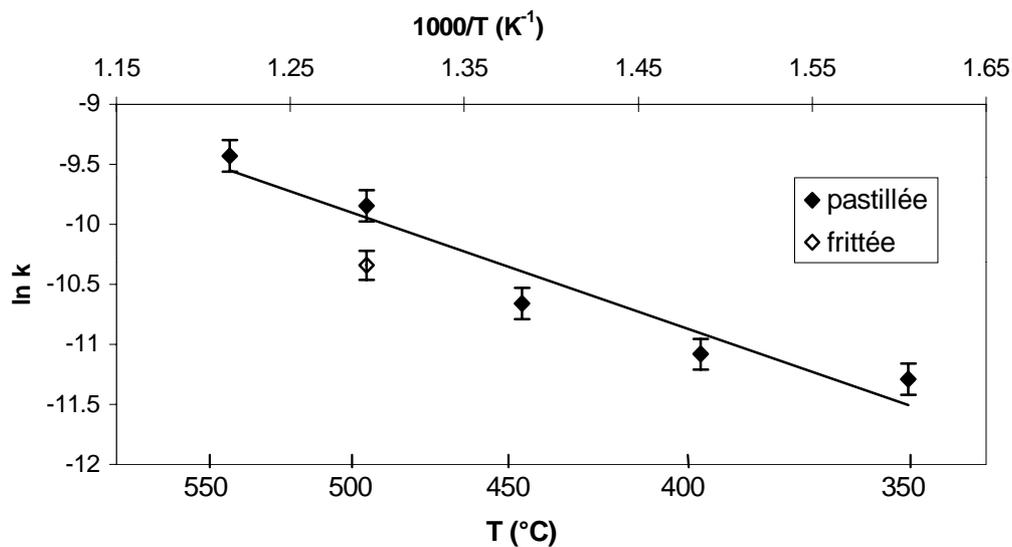


Figure 81 : Droite d'Arrhénius de perte d'iode implanté dans l'hydroxyapatite

## B) Etude de la diffusion de l'iode 131

Nous avons utilisé le modèle de diffusion développé dans le chapitre 2, et nous nous sommes placés dans le cas d'une diffusion pure, soit :

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = A \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \alpha \cdot \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} - B \cdot \bar{C} \quad \text{avec : } \bar{t} = \frac{t}{\tau} \quad (48)$$

$$\text{et } \tau = \frac{\sigma^2}{D} \text{ et } A = 1, \text{ alpha} = 0 \text{ et } B = 0.$$

Nous avons procédé par l'ajustement des pourcentages de pertes expérimentaux et calculés. La distribution initiale choisie est celle donnée par la simulation SRIM, soit une gaussienne caractérisée par un parcours projeté de 38 nm et un écart type de 10 nm.

### 1) Dans la fluoroapatite

Nous allons calculer les coefficients de diffusion de l'iode dans la phase linéaire de perte. Pour cela, nous allons procéder de la même manière que pour le molybdène 99, c'est à dire en utilisant les pourcentages de perte. Les résultats sont donnés sur le graphe suivant (figure 82). Les coefficients de diffusion obtenus sont présentés dans le tableau 35. Les valeurs moyennes de D ont été calculées à partir des pentes des droite  $D.t = f(t)$ .

Tableau 35 : Coefficients de diffusion de l'iode 131 dans la fluoroapatite

Température (°C)	Temps de recuit (minutes)	D (cm <sup>2</sup> /s)	D moyen (cm <sup>2</sup> /s)
550	20	5,9.10 <sup>-16</sup>	(2,0 ± 0,9).10 <sup>-17</sup>
	75	2,4.10 <sup>-16</sup>	
	140	1,1.10 <sup>-16</sup>	
	220	9,3.10 <sup>-17</sup>	
	320	7,3.10 <sup>-17</sup>	
	440	4,9.10 <sup>-17</sup>	
600	15	8,0.10 <sup>-16</sup>	(9,7 ± 2,3).10 <sup>-17</sup>
	30	6,0.10 <sup>-16</sup>	
	60	4,3.10 <sup>-16</sup>	
	120	2,5.10 <sup>-16</sup>	
	250	1,7.10 <sup>-16</sup>	
	345	1,4.10 <sup>-16</sup>	
700	15	1,2.10 <sup>-15</sup>	(2,7 ± 0,6).10 <sup>-16</sup>
	30	6,7.10 <sup>-16</sup>	
	60	6,1.10 <sup>-16</sup>	
	90	4,3.10 <sup>-16</sup>	
	115	3,9.10 <sup>-16</sup>	
	185	3,4.10 <sup>-16</sup>	

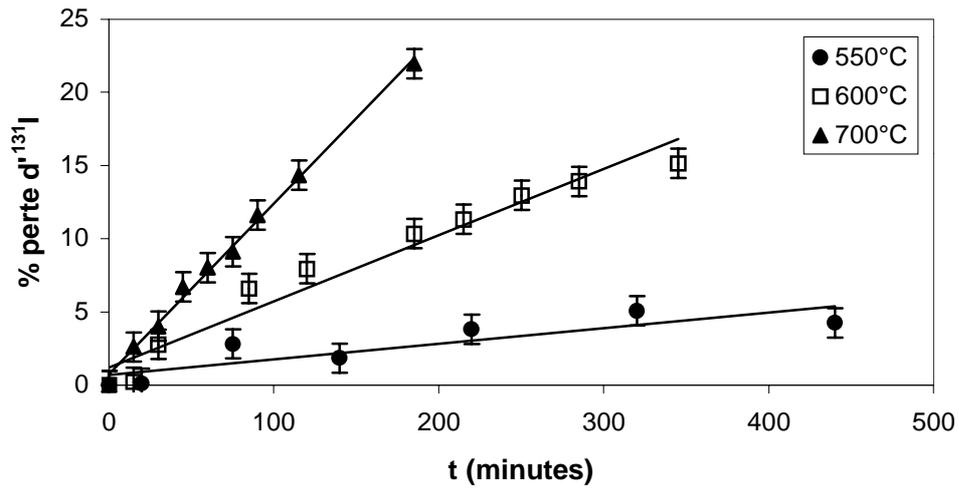


Figure 82 : Perte d'iode 131 dans la fluoroapatite lors de recuits sous air

## 2) Diffusion de l'iode 131 dans l'hydroxyapatite

Nous analyserons en terme de diffusion la phase lente de relâchement d'iode 131 observée dans l'hydroxyapatite. Pour cela, nous prenons comme condition initiale la quantité d'iode présente dans l'échantillon à la fin de la phase rapide. A partir de ce point, correspondant à un temps de recuit  $t_0$ , nous recalculons les pourcentages de perte d'iode de la phase lente pour les temps de recuit  $t_d = t - t_0$  (figure 83). Nous calculons les coefficients de diffusion à partir de ces pourcentages de perte calculés. Les résultats sont donnés dans le tableau 36 pour l'hydroxyapatite pastillée et pour l'hydroxyapatite frittée.

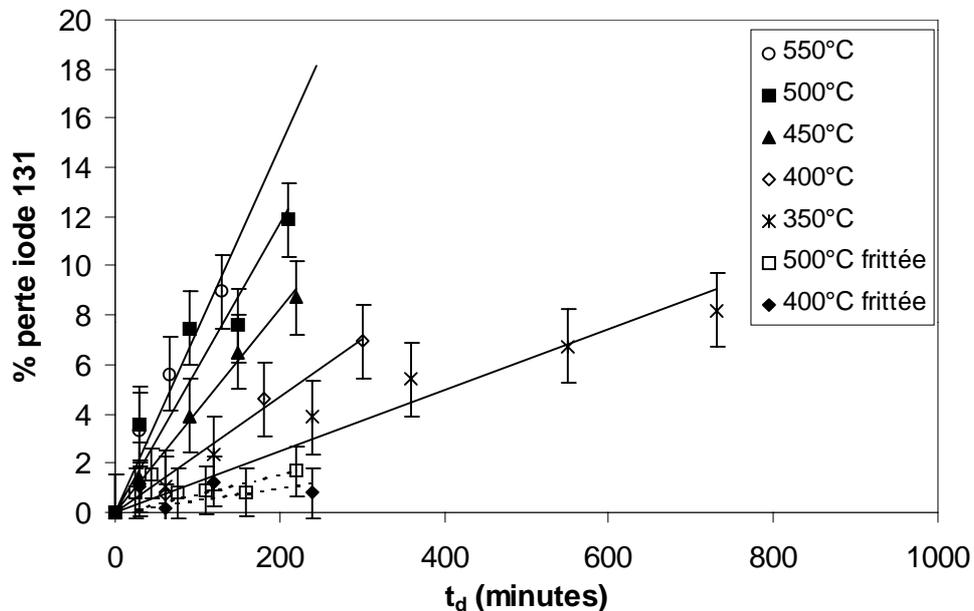


Figure 83 : Perte d'iode en fonction du temps  $t_d$  pour des échantillons d'hydroxyapatite pastillée et frittée

Tableau 36 : Coefficients de diffusion de l'iode 131 dans l'hydroxyapatite

Type d'apatite	Température (°C)	T <sub>d</sub> (minutes)	D (cm <sup>2</sup> /s)	D moyen (cm <sup>2</sup> /s)
pastillée	350	60	2,3.10 <sup>-16</sup>	(2,5 ± 1,1).10 <sup>-17</sup>
		240	7,5.10 <sup>-17</sup>	
		360	6,7.10 <sup>-17</sup>	
		550	5,0.10 <sup>-17</sup>	
		730	4,2.10 <sup>-17</sup>	
	400	60	1,8.10 <sup>-16</sup>	(7,1 ± 1,9).10 <sup>-17</sup>
		180	1,2.10 <sup>-16</sup>	
		300	9,3.10 <sup>-17</sup>	
	450	30	4,0.10 <sup>-16</sup>	(1,0 ± 0,2).10 <sup>-16</sup>
		90	2,2.10 <sup>-16</sup>	
		150	1,8.10 <sup>-16</sup>	
		220	1,5.10 <sup>-16</sup>	
	500	30	6,1.10 <sup>-16</sup>	(1,3 ± 0,3).10 <sup>-16</sup>
		90	3,7.10 <sup>-16</sup>	
		150	2,0.10 <sup>-16</sup>	
210		1,9.10 <sup>-16</sup>		
550	30	5,0.10 <sup>-16</sup>	(1,7 ± 0,3).10 <sup>-16</sup>	
	65	3,5.10 <sup>-16</sup>		
	130	2,5.10 <sup>-16</sup>		
frittée	400	30	4,7.10 <sup>-16</sup>	(1,6 ± 0,4).10 <sup>-18</sup>
		120	1,2.10 <sup>-16</sup>	
		240	5,6.10 <sup>-17</sup>	
	500	25	5,4.10 <sup>-16</sup>	(9,4 ± 3,0).10 <sup>-18</sup>
		75	1,8.10 <sup>-16</sup>	
		160	8,5.10 <sup>-17</sup>	
220		7,1.10 <sup>-17</sup>		

Nous pouvons remarquer l'influence du conditionnement du matériau sur la diffusion de l'iode 131. En effet, le frittage entraîne une diminution du coefficient de diffusion. Par exemple à 500°C, il y a plus d'un ordre de grandeur entre celui obtenu dans l'apatite pastillée et celui obtenu dans l'apatite frittée.

### 3) Diagramme d'Arrhénius

Nous traçons alors le diagramme d'Arrhénius grâce aux coefficients de diffusion trouvés pour la fluoroapatite et pour l'hydroxyapatite (figure 84).

L'énergie d'activation de diffusion calculée est de **0,4 ± 0,1** eV pour l'hydroxyapatite pastillée, de **0,8 ± 0,2** eV pour l'hydroxyapatite frittée et de **1,1 ± 0,2** eV pour la fluoroapatite. Ainsi, l'énergie d'activation de diffusion de l'iode augmente quand la densité de joints de grains diminue dans le matériau. Nous pouvons en déduire que la diffusion mesurée dans l'hydroxyapatite est caractéristique d'une diffusion aux joints de grain du matériau.

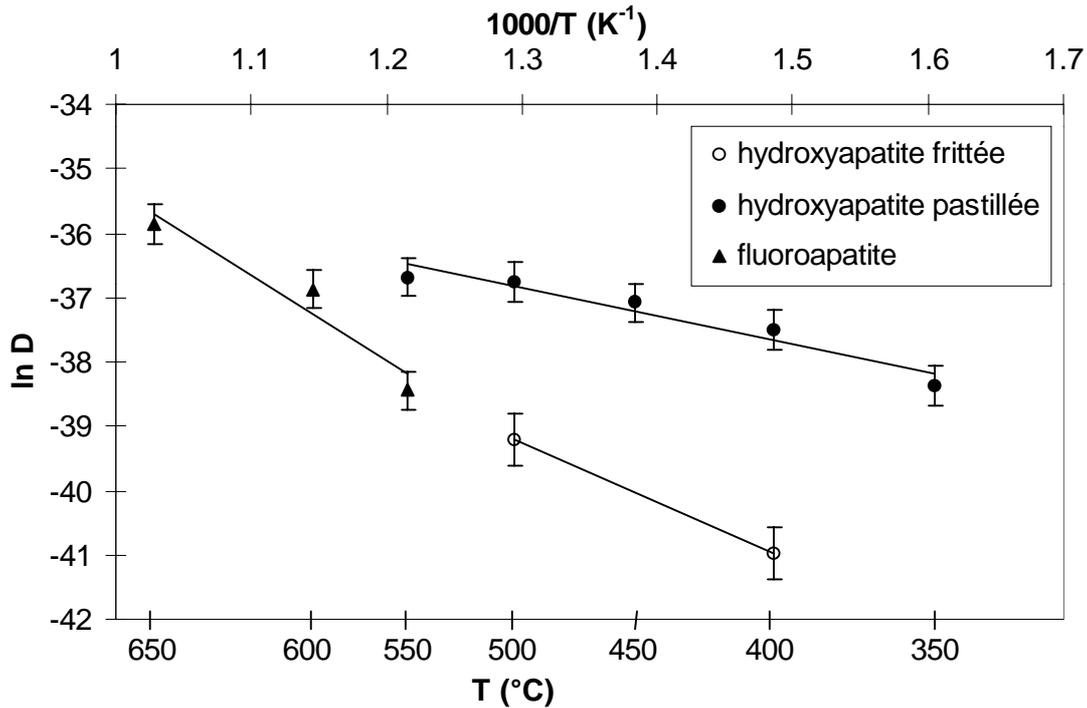


Figure 84 : Diagramme d'Arrhénius de diffusion de l'iode 131 dans l'apatite : fluoroapatite, hydroxyapatite frittée et hydroxyapatite pastillée.

Si on extrapole le coefficient de diffusion de l'iode 131 dans la fluoroapatite à 500°C, il est égal à  $9,1 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s. Celui dans l'hydroxyapatite frittée est de  $9,4 \cdot 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>/s à cette température. Ces valeurs sont quasiment identiques, ce qui signifie que le comportement de l'iode dans la frittée est très proche de celui dans le monocristal.

### III. Synthèse des résultats

Nous avons étudié le comportement thermique de l'iode dans l'apatite à partir de l'implantation d'iode 131 à l'état de trace dans nos matériaux. Nous avons alors montré que l'évolution de l'iode est guidée par la nature du matériau. Elle est caractérisée par deux phases successives : une volatilisation et une diffusion.

- Première phase de relâchement : la volatilisation de l'iode

Nous ne l'avons pas observée dans la fluoroapatite. Elle est très faible dans l'hydroxyapatite frittée et augmente considérablement dans l'hydroxyapatite pastillée. Il s'agit donc d'une volatilisation dans les joints de grain. L'énergie d'activation de la volatilisation dans l'hydroxyapatite pastillée est de 0,4 eV. Elle est très faible, ce qui peut s'expliquer par la nature très volatile de l'iode. De plus, l'atmosphère de recuit, et notamment la quantité d'oxygène présent, n'a aucune influence sur cette phase. Cela signifie que la volatilisation de

l'iode n'est pas liée à une éventuelle évolution chimique de cet élément, contrairement à ce que nous avons observé dans la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$ .

- Deuxième phase de relâchement : la diffusion

C'est l'unique phase observée dans la fluoroapatite. L'énergie d'activation obtenue est de 1,1 eV, ce qui est plutôt faible pour un monocristal. Dans l'hydroxyapatite frittée, l'énergie d'activation est quasiment identique, elle est de 0,8 eV. Les coefficients de diffusion apparents mesurés dans ce matériau sont très proches de ceux obtenus dans la fluoroapatite, à température égale. Quant à l'hydroxyapatite pastillée, nous obtenons une énergie d'activation très faible, de 0,4 eV.

Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence de joints de grains dans le matériau. En effet, il peut dans ce cas exister deux régimes de diffusion simultanés : une diffusion en volume et une diffusion dans les joints de grains. Le coefficient de diffusion mesuré est apparent, il est donné par la loi de Hart [71] :

$$D_{app} = (1-f).D + f.D' \quad (49)$$

Où :

f est la fraction volumique de sites cristallins situés dans les joints de grains,

D est le coefficient de diffusion en volume (dans les grains),

D' est le coefficient de diffusion dans les joints de grains.

Lors de nos analyses dans la fluoroapatite, nous sommes dans le cas de figure où  $f = 0$ . Le coefficient de diffusion que nous avons mesuré est D, caractéristique d'une diffusion en volume. Dans l'hydroxyapatite, polycristalline, nous avons mesuré un coefficient de diffusion apparent. L'hydroxyapatite frittée est dense à 96 %. Cela signifie que f est proche de zéro, donc le terme  $f.D'$  est très faible. Cela explique la similitude des coefficients de diffusion obtenus dans la fluoroapatite et dans l'hydroxyapatite frittée.

Au contraire, dans l'apatite pastillée, il y a une forte densité de joints de grains. Le terme  $f.D'$  n'est plus négligeable, entraînant une augmentation des coefficients de diffusion apparents.

Ainsi, dans l'apatite, le relâchement de l'iode est contrôlé par une diffusion aux joints de grains. Le même comportement a été observé dans le dioxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  polycristallin [69].

Il faut noter que dans notre étude, l'iode 131 est bien présent à l'état de traces, mais son implantation se fait conjointement à celle de xénon 131, dont la dose finale dans nos échantillons est de  $10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>. Aussi nous pouvons nous demander quelle est l'éventuelle influence de la présence de ce gaz sur le comportement de l'iode. Dans le dioxyde d'uranium, le xénon est connu pour former des bulles dans les joints de grains du matériau avant de se volatiliser. Prussin *et al.* [26] ont étudié la diffusion de l'iode en présence de gaz de fission, notamment de xénon, dans l' $\text{UO}_2$  polycristallin. Ils trouvent une énergie d'activation de 5,3 eV pour l'iode. Les auteurs expliquent cette forte valeur par la présence des défauts d'irradiation, jouant un rôle de piège. De plus, les coefficients de diffusion du xénon trouvés par ces auteurs sont d'un ordre de grandeur plus faible que ceux de l'iode. Ils attribuent ce phénomène au piégeage des bulles de xénon dans les défauts créés par l'irradiation. Cependant, ils n'ont montré aucune influence du xénon dans le comportement de l'iode.

En conclusion, le comportement de l'iode dans l'apatite est lié à la présence de joints de grains. Cette étude montre l'importance du conditionnement du matériau, notamment pour son utilisation dans les sites de stockage. En effet, la diminution de la densité de joints de grains permet de minimiser le relâchement de l'iode, tant par volatilisation que par diffusion.

## Conclusion

Nous nous sommes intéressés à la migration des produits de fission, molybdène, technétium et iode dans l'apatite. Par l'utilisation conjointe de fluoroapatite et d'hydroxyapatite, nous avons montré que le comportement thermique de ces éléments est lié à deux mécanismes : une volatilisation et une diffusion. La volatilisation est inhérente à la présence de joints de grains dans le matériau et dépend fortement du conditionnement des échantillons. Sa grandeur caractéristique est une vitesse de perte, qui suit une loi d'Arrhénius. Quant aux mécanismes de diffusion dans la masse, ils ont été mis en évidence par RBS dans des échantillons de fluoroapatite.

Le comportement de la filiation  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$  est tributaire de l'évolution chimique de ces éléments dans l'hydroxyapatite. En effet, nous avons montré une absence de relâchement lors de recuits sous atmosphère raréfiée en oxygène. Les analyses couplées XPS et SAX nous ont permis de mettre en évidence une oxydation du molybdène lors des recuits sous air. La même observation a été faite lors d'analyses XANES sur le rhénium, homologue chimique du technétium. Des études complémentaires en XPS et en XANES sont menées actuellement afin de confirmer ce résultat. Les oxydes formés, dont les formes hydratées sont très volatiles, sont responsables du relâchement observé. Il semblerait également qu'ils soient responsables de l'absence de diffusion des éléments dans l'hydroxyapatite. De plus, lors de nos expériences avec la filiation implantée à l'état de trace, nous n'avons pas pu mesurer de perte de radioéléments lors de recuits sous air. Un mécanisme de piégeage dans les défauts du réseau cristallin est fortement soupçonné d'en être responsable.

Nos observations sur l'iode 131 dans les pastilles d'hydroxyapatite montrent également une phase de volatilisation des espèces aux joints de grains du matériau et une phase de diffusion. Ces résultats ont pu être rapprochés des travaux consacrés à la modélisation du relâchement de l'iode dans le combustible nucléaire. Le comportement de l'iode n'est pas tributaire d'une évolution chimique, l'atmosphère de recuit n'ayant aucune influence.

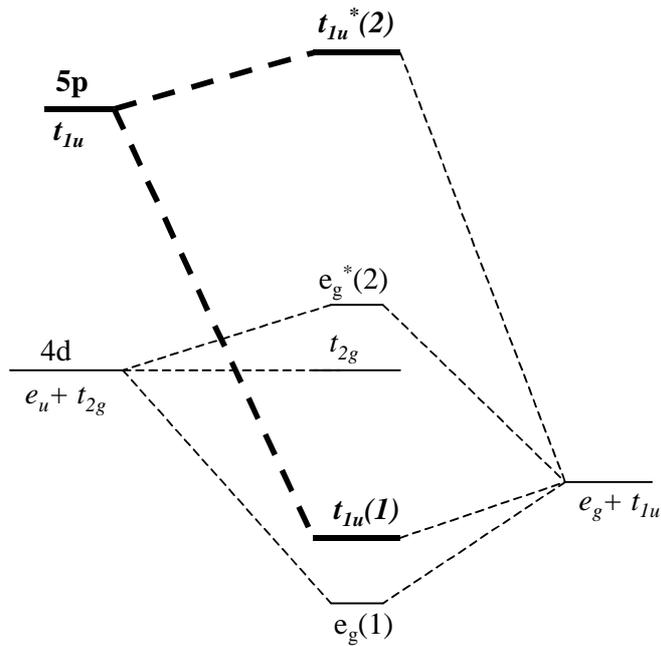
L'ensemble de ces résultats a conduit à la modélisation du comportement des produits de fission molybdène, technétium et iode dans l'apatite. Ils montrent notamment que le mécanisme pénalisant dans le cas d'une utilisation des apatites dans les barrières de stockage ne sera pas la diffusion des éléments, mais leur volatilisation. Ce phénomène étant fortement lié à la présence de joints de grains, nous voyons là l'importance du conditionnement de l'apatite. De plus, nous avons montré l'importance de la teneur en oxygène dans l'atmosphère de recuit sur la volatilisation, cette dernière étant très faible en l'absence d'oxygène. Ce résultat est à rapprocher des conditions dans lesquels les containers de déchets seront stockés. En effet, l'atmosphère dans les sites de stockage sera confinée, ce qui veut dire que l'apport en oxygène sera limité. Aussi, l'ampleur de la volatilisation des produits de fission, notamment du molybdène et du technétium, sera limitée.

Ce travail montre que l'utilisation des apatites à des fins de stockage des déchets nucléaires de haute activité et longue période est envisageable. Il montre également l'importance du conditionnement de ce matériau. Aussi, une des perspectives de notre laboratoire est de mener une étude complémentaire sur de l'hydroxyapatite frittée.

# Annexe 1

Métal O.A.

Ligands O.M.

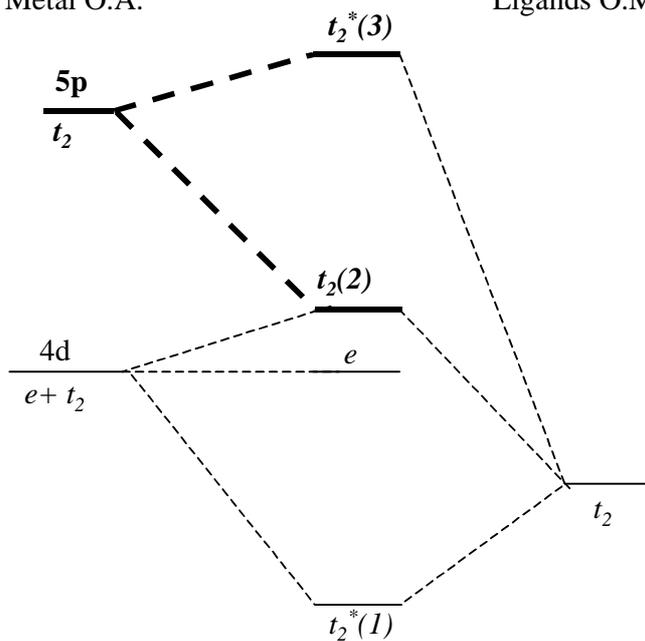


**O<sub>h</sub>**

Au seuil K, la première transition autorisée est la  $1s \rightarrow 5p$  ( $\Delta l = +1$ ). Dans ce cas, elle se fera vers l'orbitale  $t_{1u}$ , c'est le seuil. La règle de sélection  $\Delta L = \pm 1$  interdit la transition vers la couche d ( $\Delta l = +2$ ).

Métal O.A.

Ligands O.M.



**T<sub>d</sub>**

La participation de la couche 5p à la formation de l'orbitale  $t_2$  autorise la transition vers ce niveau  $t_2$ . C'est le pré-seuil, correspondant à la transition  $1s \rightarrow 4d$ .



## Annexe 2

Données thermodynamiques pour le calcul des énergies de réaction

	$\Delta H_{298}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )		$\Delta S_{298}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
	réaction	composé	réaction	composé
O <sub>2</sub>				204,97 <sup>a</sup>
Mo				28,57 <sup>b</sup>
MoO <sub>2</sub>	-581245 <sup>b</sup>		-172,81 <sup>b</sup>	-46,28 <sup>a</sup>
MoO <sub>3</sub>		-754500 <sup>b</sup>		78,16 <sup>b</sup>
Re				41,84 <sup>b</sup>
ReO <sub>2</sub>	-445594 <sup>b</sup>		186,35 <sup>b</sup>	
ReO <sub>3</sub>	-136914 <sup>b</sup>		73,62 <sup>b</sup>	
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		-1241000 <sup>c</sup>		439,3 <sup>c</sup>

Soit la réaction :  $A + B \rightarrow C$

⇒ Energie libre de la réaction à la température T :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$$

où :

- $\Delta H_{298}^0$  est l'enthalpie de la réaction à 298 K
- $\Delta S_{298}^0$  est l'entropie de la réaction à 298 K.

⇒ l'énergie de la réaction à la température T est :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT(\ln(a_C) - \ln(a_A) - \ln(a_B))$$

où :

- $\Delta G_T^0$  est l'énergie libre de la réaction à la température T,
- $a$  est l'activité du composé,
- R est la constante des gaz parfaits
- T est la température en Kelvin.

L'activité est égale à 1 dans le cas d'éléments simples (Mo, Re) et si A, B et C forment une phase distincte.

Dans le cas d'un gaz (comme O<sub>2</sub>) :  $a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_0}$  avec  $P_0 = 1 \text{ atm}$

- a) P.Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", 1976.
- b) Handbook of chemistry, 1994.
- c) J.G. Darab, P.A. Smith, Chem. Mater. 1996, vol.8, pp.1004-1021.

## Références bibliographiques

- [1] « *Les déchets nucléaires, un dossier* », Editeur R.Turlay, Les Editions de Physique, 1997.
- [2] **O. Ménard**, « *Partage des terres rares et des actinides entre solution et produits d'altération du verre nucléaire type R7T7 en fonction des conditions de stockage* », thèse de l'Université d'Aix-Marseille, 1995.
- [3] Loi Bataille du 30 décembre 1991.
- [4] **R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard**, « *Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste* », Progress in Nuclear Energy, 1995, vol.29, n°2, pp 63-127.
- [5] « *Les déchets nucléaires* », collection CEA, 1986.
- [6] **P. Martin**, « *Etude des mécanismes de diffusion thermique et de diffusion sous irradiation alpha des terres rares dans les apatites* », thèse de l'Université Lyon 1, 1999.
- [7] **R. Hagemann**, « *Les réacteurs naturels d'Oklo – Réaction nucléaire spontanée et enfouissement naturel* », RGN, 1993, n°2, pp. 122-126.
- [8] **J. Carpena, J-L. Lacout**, « *Des apatites naturelles aux apatites synthétiques* », L'Actualité Chimique, 1997, vol.2, pp. 3-9.
- [9] **M.E. Fleet, Y. Pan**, « *Site preference of Nd in fluoroapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$*  », J. of Solid State Chemistry, 1994, vol. 112, pp. 78-81.
- [10] **J.S. Tooms, P. Summerhayes, D.S. Cronan**, « *Geochemistry of marine phosphate and manganese deposits* », Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev., 1969, vol.7, pp. 49-100.
- [11] **K. Ouzegane, S. Fourcade, J.R. Kienast, M. Javoy**, « *New carbonatites complexes in the Archean in Ouzzal nucleus (Algeria): mineralogical and geochemical data* », Contrib. Miner. Petrol., 1988, 98, pp. 277
- [12] **E. Bertel, W. Ritter, E. Bertagnolli, T.D. Märk**, « *Fission-damage-induced color centers in apatite* », Phys. Review B, 1983, vol. 27, n° 6, pp. 3730-3734.
- [13] **F. Villa**, « *Etude de l'évolution structurale des traces latentes de fission dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en œuvre d'une simulation de la révélation chimique* », thèse de l'Université de Franche-Comté, 1997.
- [14] **P.F Green, I.R. Duddy, J.W. Gleadow, P.R. Tingate, G.M. Laslett**, « *Fission-track annealing in apatite : track length measurements and the form of the Arrhenius plot* », Nucl. Tracks, 1985, vol. 10, n° 3, pp. 323-328.
- [15] **W. Ritter, T.D. Märk**, « *Radiation damage and its annealing in apatite* », Nucl. Instr. And Methods in Physics Research B14, 1986, pp. 314-322.
- [16] **I.R. Duddy, P.F Green, G.M. Laslett**, « *Thermal annealing of fission tracks in apatite* », Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1988, 73, pp. 25-38.
- [17] **W.J. Weber**, « *Radiation damage in a rare-earth silicate with the apatite structure* », J. of the American Ceramic Society, 1982, vol. 65, n°11, pp. 544-548.
- [18] **L. Boyer, J. Carpena, J.L. Lacout**, « *Synthesis of phosphate-silicate apatites at atmospheric pressure* », Solid State Ionics, 1997, 95, pp. 121-129.
- [19] **J. Carpena, J.L. Lacout**, « *Procédé de conditionnement de déchets radioactifs utilisant des apatites silicatées comme matrice de confinement* », brevet français n° 93 18676.
- [20] **F. Audubert**, « *Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129* », thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995.

- [21] **J. Carpena, J.L. Lacout**, « *Procédé de traitement d'apatites naturelles en vue de les utiliser pour le stockage d'éléments combustibles irradiés* », brevet français n° 93-07265.
- [22] **E. Revertegat, G. Moine**, « *Treatment and conditioning of radioactive incinerator ashes* », Edition Elsevier Applied Science London and New York, 1991, pp. 62-71.
- [23] **S. Sala**, « *Réduction de la radiotoxicité des déchets nucléaires à vie longue : études théoriques et stratégies de la transmutation des actinides mineurs et des produits de fission dans les réacteurs électronucléaires* », thèse de l'Université d'Aix-Marseille I, 1995.
- [24] **I. Sato, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Arima, K. Yamamoto, M. Kajitani**, « *Distribution of molybdenum in FBR fuel irradiated to high burnup* », J. of Nuclear Materials, 1997, 247, pp.46-49.
- [25] **H. Bailly, D. Ménessier, C. Prunier**, « *Le combustible nucléaire des réacteurs à eau sous pression et des réacteurs à neutrons rapides* », Collection CEA, 1996.
- [26] **S.G. Prussin, D.R. Olander, W.K. Lau, L. Hansson**, « *Release of fission products from polycrystalline  $UO_2$*  », J. of Nuclear Materials, 1988, 154, pp.25-37.
- [27] **H. Kleykamp**, « *The chemical state of fission products in oxide fuels* », J. of Nuclear Materials, 1985, 131, pp.221-246.
- [28] **C. Madic**, Réunion GDR PRACTIS, Nantes, 1998.
- [29] **C. Maillard**, Réunion GDR PRACTIS, Nantes, 1998.
- [30] **E.J. Young, A.T. Munson, E.L. Conklin**, « *Mineralogy and geochemistry of fluoroapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico* », US Geological Survey Professional Paper, 1969, vol. 650-D, pp. D84-D93.
- [31] **J. Jeanjean, U. Vincent, M. Fedoroff**, « *Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions* », J. of Solid State Chemistry, 1994, vol. 108, pp. 68-72.
- [32] **K. Kndori, A. Yasukawa, T. Ishikawa**, « *Preparation and characterization of spherical calcium hydroxyapatite* », Chem. Mater., vol.7, 1995, pp. 26-32.
- [33] **A. Ebrahimpour, M. Johnson, C.F. Richardson, G.H. Nancollas**, « *Characterization of hydroxyapatite* », J. of Colloid and Interface Science, vol. 159, 1993, pp. 158-163.
- [34] **J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark**, « *The stopping and range of ions in solids* », Pergamon Press, New York, 1985.
- [35] **R. Somatri-Bouamrane**, « *Caractérisation des éléments carbone, azote, oxygène et métal réfractaire dans des dépôts binaires et ternaires à base de silicium par méthodes d'analyse utilisant les faisceaux d'ions* », thèse de l'université Claude Bernard, Lyon 1, 1996.
- [36] **J. Philibert**, « *Diffusion et transport de matière dans les solides* », Les Editions de Physique, 1985.
- [37] **I. Peeters, A.W. Denier van der Gon, M.A. Reijme, P.J. Kooyman, A.M. de Jong, J. van Grondelle, H.H. Brongersma, R.A. van Santen**, « *Structure-activity relationships in the ammoxidation of ethylene in the absence of molecular oxygen over  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -supported molybdenum oxide catalysts* », J. of Catalysis, 1998, vol. 173, pp.28-42.
- [38] **E. De Vito**, « *Etude par spectroscopie XPS et électrochimie de la passivation et de la corrosion localisée d'aciers inoxydables austénitiques par implantation ionique de molybdène* », thèse de l'université Paris 6, 1992.
- [39] « *Introduction aux techniques de spectrométrie d'absorption X* », INSTN 1999.
- [40] **D.J. Cherniak, W.A. Lanford, F.J. Ryerson**, « *Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford backscattering spectroscopy* », Geochimica and Cosmochimica Acta, 1991, vol.55, pp. 1663-1673.

- [41] **D.J. Cherniak, F.J. Ryerson**, « *A study of strontium diffusion in apatite and zircon using Rutherford backscattering spectroscopy and ion implantation* », *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1993, vol.57, pp. 4653-4662.
- [42] **E.B. Watson, T.M. Harrison, F.M. Ryerson**, « *Diffusion of Sm, Sr, and Pb in fluoroapatite* », *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 1985, vol.49, pp. 1813-1823.
- [43] **T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle, R. Schlögl**, « *Time – resolved XAS investigation of the reduction/oxidation of MoO<sub>3-x</sub>* », *J. of Catalysis*, 2000, vol.191, pp.75-85.
- [44] **B. Resiak**, « *Interaction de l'oxygène avec des surfaces de molybdène polycristallin et monocristallin : de la chimisorption de l'oxygène sur la surface métallique à la croissance de la couche d'oxyde MoO<sub>3</sub>* », Thèse de l'université de Bourgogne, 1990.
- [45] **L.M Von Hippel, F. Hilbrig, H. Schmelz, B. Lengeler, H. Knözinger**, « *XANES investigation of molybdate catalysts supported on titania* », *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 1992, vol.57, pp.2465-2474.
- [46] **V. Briois, C. Cartier dit Moulin, M. Verdagner**, « *Seuils d'absorption des rayons X* », *L'actualité chimique*, mars 2000, pp.31-40.
- [47] **H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, K. Eda, N. Sotani, M. Kudo, S. Hasegawa**, « *Study of the local structure of molybdenum-magnesium binary oxides by means of Mo L<sub>3</sub>-edge XANES and UV-Vis spectroscopy* », *J. Phys. Chem.*, 1996, vol.100, pp.19495-19501.
- [48] **R.G. Leliveld, A.J. Van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger**, « *A Mo-K edge XAFS study of the metal sulfide-support interaction in (Co)Mo supported alumina and titania catalysts* », *J. of Catalysis*, 1997, vol.165, pp.184-196.
- [49] **S.R. Bare, G.E. Mitchell, J.J. Maj, G.E. Vrieland, J.L. Gland**, « *Local site symmetry of dispersed molybdenum oxide catalysts : XANES at the Mo L<sub>2,3</sub> edges* », *J. Phys. Chem.*, 1993, vol.97, pp.6048-6053.
- [50] **P. Pascal**, « *Nouveau traité de chimie minérale* », Edition Masson, 1976.
- [51] **P.A. Spevack, N.S. Mc Intyre**, « *A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. I. Calcination and reduction studies* », *J. Phys. Chem.*, 1993. Vol.97, pp.11020-11030.
- [52] **L. Bih, N. Allali, A. Yacoubi, A. Nadiri, D. Boudlich, M. Haddad, A. Levasseur**, « *Thermal, physical and spectroscopic investigations of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-A<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-A<sub>2</sub>O (A=Li, Na) glasses* », *Phys. Chem. Glasses*, 1999, vol.40 (4), pp.229-234.
- [53] **H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare**, « *Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts : characterisation by raman and Mo L<sub>3</sub>-edge XANES* », *J. Phys. Chem.*, 1995, vol.99, pp.10897-10910.
- [54] **S.R. Bare**, « *Surface structure of highly dispersed MoO<sub>3</sub> on MgO using in situ Mo L<sub>3</sub> edge XANES* », *Langmuir*, 1998, vol.14, pp.1500-1504.
- [55] **G. Mestl, T.K. Srinivasan**, « *Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts : supported molybdenum oxides* », *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1998, vol.40(4), pp.451-570.
- [56] **R. Margraf, J. Leyrer, H. Knözinger, E. Taglauer**, « *Study of molybdate dispersion on supported catalysts using ion scattering and Raman spectroscopy* », *Surface Science*, 1987, vol.189/190, pp.842-850.
- [57] **M. Gaft, I. Trabjerg, R. Reifeld, G. Panczer**, « *Absorption of molecular oxygen and water in apatite by photoacoustic spectroscopy* », *Spectrochimica Acta*, 1998, vol.54 part.A, pp.1721-1724.
- [58] **C. Gaillard, N. Chevarier, N. Millard-Pinard, P. Delichère, Ph. Sainsot**, « *Thermal diffusion of molybdenum in apatite* », *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, 2000, vol.161-163, pp.646-650.

- [59] **B.S.H. Royce**, « *The defect structure and ionic transport properties of calcium apatite* », J. De Physique, colloque, vol.C9, n° 11-12, tome 34, pp.327-331.
- [60] **J.G. Darab, P.A. Smith**, « *Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification* », Chem. Mater., 1996, vol.8, pp.1004-1021.
- [61] **K. Schochau**, « *The present status of technetium chemistry* », Radiochimica Acta, 1983, vol. 32, pp. 139-152.
- [62] **M. Fröba**, « *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Graphit-Einlagerungsverbindungen – insbesondere des Rhenium (VII)-oxids und des Rhenium(V)-chlorids - unter Anwendung der Röntgendiffraktometrie und der Röntgenabsorptionsspektroskopie* », Thèse de l'université d'Hambourg, 1993.
- [63] **A. Kuzmin, J. Purans, G. Dalba, P. Fornasini, F. Rocca**, « *A high temperature x-ray absorption spectroscopy study of  $ReO_3$*  », J. Phys. Condens. Matter, 1996, vol.8, 9083-9102.
- [64] **G. Dalba, P. Fornasini, A. Kuzmin, J. Purans, F. Rocca**, « *X-ray absorption spectroscopy study of  $ReO_3$  lattice dynamics* », J. Phys. Condens. Matter, 1995, vol.7, 1199-1213.
- [65] **A. Kuzmin, J.Purans, M. Benfatto, C.R. Natoli**, « *X-ray absorption study of rhenium  $L_3$  and  $L_1$  edges in  $ReO_3$  : multiple-scattering approach* », Physical review B, 1993, vol.47, n°5, pp. 2480-2486
- [66] **M. Fröba, K. Lochte, W. Metz**, « *XANES studies on rhenium L absorption edges of  $Re_2O_7$  graphite intercalation compounds and of other rhenium-oxygen compounds* », J. Phys. Chem. Solids, 1996, vol.57, n°5, pp.635-641.
- [67] **F. Brossard**, « *Etude de la migration de l'iode dans la zirconie : application au stockage des coques* », thèse de l'université Lyon1, 1999.
- [68] **G. Carlot**, « *Diffusion de l'iode dans le zirconium : influence des éléments d'alliage et des hydrures* », thèse de l'université Lyon1, 2000.
- [69] **R.J. White, M.O. Tucker**, « *A new fission-gas release model* », J. of Nuclear Materials, 1983, vol.118, pp.1-38.
- [70] **H. Matzke**, « *Gas release mechanisms in  $UO_2$  – a critical review* », Radiation Effects, 1980, vol.53, pp.219-242.
- [71] **E.W. Hart**, « *On the role of dislocations in bulk diffusion* », Acta Metallurgica, 1972, vol.5, p.597.

## *Liste des figures*

Figure 1 : Composition des constituants d'un combustible irradié, déchargé d'un REP de 1000 MWé [1]. .....	5
Figure 2 : Bilan des opérations de retraitement dans le procédé PUREX [1]. .....	6
Figure 3 : Représentation schématique d'un site de stockage en profondeur.....	8
Figure 4 : Projection selon l'axe c de la structure de l'apatite.....	10
Figure 5 : Projection, le long de l'axe c, de la structure de l'apatite .....	11
Figure 6 : Distribution en nombre de masse des fragments de fission induite par des neutrons thermiques pour les noyaux $^{233,235}\text{U}$ et $^{239}\text{Pu}$ . .....	16
Figure 7: Spectre de diffraction X d'une pastille d'hydroxyapatite implantée en molybdène. Les traits correspondent aux caractéristiques de l'hydroxyapatite issues des fiches ASTM. ....	23
Figure 8 : Spectre de fluorescence X d'une pastille d'hydroxyapatite .....	27
Figure 9 : Représentation schématique du développement dans l'espace et le temps de la cascade de collisions induite par la pénétration d'un ion dans une matrice. ....	28
Figure 10 : Montage utilisé pour effectuer les recuits sous air des échantillons .....	32
Figure 11 : Montage utilisé pour les recuits sous vide .....	33
Figure 12 : Représentation schématique de la diffusion élastique .....	33
Figure 13 : Représentation schématique de la perte d'énergie .....	34
Figure 14 : Spectre RBS ( $E_\alpha = 1,5 \text{ MeV}$ ) d'une pastille d'hydroxyapatite Bio-Rad implantée en molybdène (dose de $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ ) .....	36
Figure 15 : Profil de distribution gaussien d'une espèce implantée.....	36
Figure 16 : Représentation schématique du bilan de matière à travers un cylindre de longueur dx et de section dS. ....	38
Figure 17 : Représentation schématique de l'effet d'une diffusion, d'une force de transport ou d'une perte de matière sur l'allure d'une distribution gaussienne.....	41
Figure 18 : Evolution des activités de $^{99}\text{Mo}$ et $^{99\text{m}}\text{Tc}$ au cours du temps .....	44
Figure 19 : Spectre XPS d'une pastille d'hydroxyapatite implantée en molybdène à une dose de $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ à une énergie de 30 keV .....	46
Figure 20 : Spectre d'absorption X : variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie .....	48
Figure 21 : Dispositif expérimental pour les analyses XANES, en détection de fluorescence	51
Figure 22 : Schéma de la ligne de faisceau SA32 de SUPER ACO.....	51
Figure 23 : Pourcentage de perte du $^{99}\text{Mo}$ implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C. ....	55
Figure 24 : Séquences et durées des recuits subis par les échantillons de fluoroapatite, pour trois températures : a) 650°C, b) 700°C, c) 750°C. En trait plein est représentée l'activité totale en $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en fonction du temps, la décroissance du $^{99\text{m}}\text{Tc}$ après chaque recuit est en pointillés. ....	57
Figure 25 : Pourcentages de perte du $^{99\text{m}}\text{Tc}$ implanté dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à 650, 700 et 750°C.....	58

Figure 26 : Evolution des profils de concentration du molybdène dans la fluoroapatite en fonction du temps de recuit à : a) 650°C, b) 700°C et c) 750°C. ....	62
Figure 27 : Evolution de la perte de molybdène en fonction du temps de recuit .....	63
Figure 28 : Ajustement entre les points expérimentaux et les profils simulés (traits) à 650°C	64
Figure 29 : Comparaison des pertes de molybdène obtenues expérimentalement à partir des mesures de pourcentage de perte (points) et calculées par simulation numérique à partir des coefficients de diffusion moyens (pointillés). ....	65
Figure 30 : Diagramme d'Arrhénius de la diffusivité du molybdène dans la fluoroapatite entre 650 et 750°C. ....	66
Figure 31 : Diagramme d'Arrhénius du molybdène dans la fluoroapatite ; comparaison entre molybdène stable et molybdène 99.....	67
Figure 32 : Diagramme d'Arrhénius du $^{99m}\text{Tc}$ dans la fluoroapatite entre 650 et 750°C.....	70
Figure 33 : Evolution des profils de distribution du molybdène dans l'hydroxyapatite en fonction du temps de recuit à a) 550°C, b) 500°C et c) 450°C. (Les traits sont pour guider l'œil) .....	74
Figure 34 : Perte de molybdène en fonction du temps de recuit à 550, 500, 450 et 400°C .....	75
Figure 35 : Ajustement des profils expérimentaux (points) et simulés (traits plein) par simulation numérique. ....	76
Figure 36 : Diagramme d'Arrhénius du molybdène dans l'hydroxyapatite .....	77
Figure 37 : Représentation de $\ln\Phi$ en fonction du temps de recuit pour le molybdène stable dans l'hydroxyapatite .....	78
Figure 38 : Diagramme d'Arrhénius du relâchement du molybdène de l'hydroxyapatite .....	79
Figure 39 : Spectres bruts RBS du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite et recuit a) sous vide primaire ( $10^{-2}$ mbar) et b) sous vide secondaire ( $10^{-6}$ mbar) à 550°C .....	80
Figure 40 : Profil d'implantation du molybdène pour les analyses XPS. La zone en grisé représente l'épaisseur analysée en XPS. ....	82
Figure 41 : Evolution du doublet 3d du molybdène au cours de recuits à 300°C .....	82
Figure 42 : Décomposition du doublet 3d du molybdène pour deux échantillons : a) non recuit et b) recuit de 4h30 à 300°C. ....	83
Figure 43 : Spectres XANES au seuil K du molybdène de composés de référence.....	85
Figure 44 : Spectres XANES au seuil K du molybdène : comparaison entre les composés de référence et un échantillon d'apatite implanté en molybdène et recuit 5 heures à 300°C. ....	86
Figure 45 : Spectres XANES de composés de référence aux seuils $L_2$ (a) et $L_3$ (b) du molybdène.....	88
Figure 46 : Spectres XANES aux seuils $L_{2,3}$ de a) $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , b) $\text{MoO}_3$ , c) $\text{MoO}_2$ , d) recuit 300°C 5 heures en détection de fluorescence, e) 300°C 5 heures en détection d'électrons. ....	89
Figure 47 : Comparaison des spectres obtenus en détection d'électrons (pointillés) et détection de fluorescence (traits pleins) pour deux échantillons recuits : a) 13 heures à 300°C et b) 2 heures à 550°C.....	90
Figure 48 : Spectres XANES Mo $L_2$ en détection d'électrons d'échantillons recuits à 300°C sous air. La droite verticale en pointillé indique l'énergie du seuil pour les recuits de 1 et 5 heures, celle en trait plein indique le seuil du recuit de 13 heures. ....	91
Figure 49 : Simulation (points) du spectre XANES Mo $L_{2,3}$ d'un échantillon recuit 13 heures à 300°C par combinaison linéaire des spectres de $\text{MoO}_2$ (50%) et $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (50%). Le spectre expérimental est représenté par un trait plein.....	92
Figure 50 : Simulation (points) du spectre XANES Mo $L_{2,3}$ d'un échantillon recuit 13 heures à 300°C par combinaison linéaire des spectres de $\text{MoO}_3$ (40%) et $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (60%). Le spectre expérimental est en trait plein. ....	92

Figure 51 : Simulation (points) par combinaison linéaire des spectres des composés de référence $\text{MoO}_3$ (40%) et $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (60%) du spectre effectué en détection d'électrons de l'échantillon recuit 5 heures à $300^\circ\text{C}$ (trait plein : spectre expérimental). .....	93
Figure 52 : Spectres aux seuils $L_{2,3}$ d'échantillons recuits a) 2 heures à $550^\circ\text{C}$ , b) 4 heures à $500^\circ\text{C}$ , c) 6 heures à $400^\circ\text{C}$ . .....	94
Figure 53 : XANES aux seuils $L_{2,3}$ du molybdène d'échantillons recuits à $550^\circ\text{C}$ a) 4 heures sous vide primaire, b) 12 heures sous vide secondaire et c) 2 heures sous air .....	94
Figure 54 : Simulation (points) du spectre expérimental (trait plein) d'un recuit 12 heures à $550^\circ\text{C}$ sous vide secondaire par combinaison linéaire des spectres de $\text{MoO}_2$ (75%) et $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (25%). .....	95
Figure 55 : Simulation (points) du spectre expérimental (trait plein) d'un recuit 12 heures à $550^\circ\text{C}$ sous vide secondaire par combinaison linéaire des spectres de $\text{MoO}_3$ (50%) et $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ (50%). .....	95
Figure 56 : Schéma récapitulatif des résultats XPS et XANES sur l'état chimique du molybdène implanté dans l'hydroxyapatite et recuit sous air à $300^\circ\text{C}$ . .....	96
Figure 57 : Variation du $\Delta G$ des réactions de formation de $\text{MoO}_2$ (1) et $\text{MoO}_3$ (2) en fonction de la température, à pression atmosphérique.....	97
Figure 58 : Variation du $\Delta G$ des réactions de formation de $\text{MoO}_2$ (1) et $\text{MoO}_3$ (2) en fonction de la pression partielle d'oxygène, à $300^\circ\text{C}$ . .....	98
Figure 59 : Structure cristalline de $\text{MoO}_3$ . En haut : Coordination du molybdène par les atomes d'oxygènes, en bas : structure de $\text{MoO}_3$ formée par des chaînes de tétraèdres $\text{MoO}_4$ . .....	99
Figure 60 : Evolution des profils de molybdène stable implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à $550^\circ\text{C}$ sous air. ....	101
Figure 61 : Evolution des profils de distribution du rhénium dans l'hydroxyapatite au cours de recuits à 450, 500 et $550^\circ\text{C}$ .....	103
Figure 62 : Pourcentages de perte du rhénium implanté dans l'hydroxyapatite et recuit à 450, 500 et $550^\circ\text{C}$ . .....	104
Figure 63 : Diagramme d'Arrhénius de perte de rhénium dans l'hydroxyapatite, entre 450 et $550^\circ\text{C}$ . Comparaison avec le molybdène stable. ....	106
Figure 64 : Evolution des profils de concentration de rhénium implanté dans l'hydroxyapatite au cours de recuits à $550^\circ\text{C}$ a) sous vide primaire et b) sous vide secondaire. ....	107
Figure 65 : Décomposition du doublet 4f du rhénium pour deux échantillons : a) non recuit et b) recuit 1 heure à $500^\circ\text{C}$ . .....	108
Figure 66 : Spectres XANES au seuil $L_1$ du rhénium de composés de référence $\text{ReO}_2$ , $\text{ReO}_3$ et $\text{KReO}_4$ .....	109
Figure 67 : Spectres XANES au seuil $L_1$ d'échantillons d'hydroxyapatite implantés en rhénium et recuits sous air; comparaison avec les composés de référence.....	110
Figure 68 : Schéma récapitulatif des résultats XPS et XANES sur l'état chimique du rhénium implanté dans l'hydroxyapatite et recuit sous air. ....	111
Figure 69 : Influence de la température sur l'énergie de formation des oxydes $\text{ReO}_2$ (1), $\text{ReO}_3$ (2) et $\text{Re}_2\text{O}_7$ (3), à pression atmosphérique. ....	111
Figure 70 : Variation des énergies de formation de $\text{ReO}_2$ (1), $\text{ReO}_3$ (2) et $\text{Re}_2\text{O}_7$ (3) en fonction de la pression partielle d'oxygène, à $300^\circ\text{C}$ .....	112
Figure 71 : Diagramme d'Arrhénius de diffusion du molybdène stable dans la fluoroapatite et dans l'hydroxyapatite. ....	116
Figure 72: Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans l'hydroxyapatite (traits pleins) et la fluoroapatite (pointillés) après recuit à l'air. ....	120
Figure 73 : Pertes d'iode 131 calculées à partir de la fin du premier recuit, pour des recuits sous air et sous vide secondaire à $400^\circ\text{C}$ .....	121

Figure 74 : Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à 500°C sous air. Comparaison avec de l'hydroxyapatite pastillée.....	122
Figure 75 : Pourcentages de perte d'iode 131 implanté dans de l'hydroxyapatite frittée et recuit à 400°C sous air. Comparaison avec de l'hydroxyapatite pastillée.....	122
Figure 76 : Evolution des profils de distribution de l'iode dans l'hydroxyapatite à 550°C....	123
Figure 77 : Pourcentages de perte d'iode stable implanté dans l'hydroxyapatite et recuite à 500 et 550°C.....	123
Figure 78 : Ajustement des profils expérimentaux (points) par simulation numérique (pointillées) à 550°C.....	124
Figure 79 : Représentation du produit $k.t$ en fonction du temps $t$ pour différentes températures. .....	125
Figure 80 : Droites $\ln \Phi$ en fonction du temps de recuit, pour l'iode 131 implanté dans l'hydroxyapatite.....	127
Figure 81 : Droite d'Arrhénius de perte d'iode implanté dans l'hydroxyapatite .....	128
Figure 82 : Perte d'iode 131 dans la fluoroapatite lors de recuits sous air.....	130
Figure 83 : Perte d'iode en fonction du temps $t_d$ pour des échantillons d'hydroxyapatite pastillée et frittée.....	130
Figure 84 : Diagramme d'Arrhénius de diffusion de l'iode 131 dans l'apatite : fluoroapatite, hydroxyapatite frittée et hydroxyapatite pastillée.....	132

## *Liste des tableaux*

Tableau 1 : Les principales substitutions des apatites [8] .....	12
Tableau 2 : Inventaire des produits de fission à vie longue dans le combustible nucléaire utilisé de référence [1]. .....	16
Tableau 3 : Répartition selon la famille chimique des produits de fission [1]. Les masses données sont des valeurs indicatives, pour un combustible EDF enrichi, après trois ans de fonctionnement. ....	17
Tableau 4 : Pourcentages atomiques de calcium, oxygène, sodium et phosphore mesurés par fluorescence X ; comparaison avec les teneurs théoriques. 27	27
Tableau 5 : Conditions d'implantation de l'iode, du molybdène et du rhénium stables .....	30
Tableau 6 : Rendement de pulvérisation de l'iode, du molybdène et du rhénium .....	30
Tableau 7 : Conditions d'implantation de l'iode 131 et de la filiation $^{99}\text{Mo}$ - $^{99}\text{Tc}$ .....	31
Tableau 8 : Caractéristiques des raies utilisées pour la spectrométrie $\gamma$ .....	42
Tableau 9 : Energies de liaison Mo $3d_{5/2}$ du molybdène pour différentes valences et environnements chimiques [37][38].....	46
Tableau 10 : Pourcentages de perte du $^{99m}\text{Tc}$ implanté dans la fluoroapatite et recuit à 650, 700 et 750°C. ....	56
Tableau 11 : Pourcentages de perte du $^{99}\text{Mo}$ et $^{99m}\text{Tc}$ dans l'hydroxyapatite. L'erreur sur ces pourcentages est de 1 % pour $^{99}\text{Mo}$ et 3 % pour $^{99m}\text{Tc}$ . ....	58
Tableau 12 : Coefficients de diffusion déduits de l'analyse des profils de distribution du molybdène dans la fluoroapatite.....	64
Tableau 13 : Valeurs des coefficients de diffusion trouvées à partir des pourcentages de perte .....	65
Tableau 14 : Coefficients de diffusion du molybdène 99 dans la fluoroapatite. ....	67
Tableau 15 : Valeurs du rapport $R_p/\sigma$ des distributions du $^{99}\text{Mo}$ en fin de chaque recuit .....	69
Tableau 16 : Valeurs de D du $^{99m}\text{Tc}$ dans la fluoroapatite.....	69
Tableau 17 : Energies d'activation de diffusion du molybdène et du technétium dans la fluoroapatite.....	70
Tableau 18 : Energies d'activation de diffusion du plomb, du strontium et du lanthane dans la fluoroapatite.....	71
Tableau 19 : Coefficients de diffusion et constantes de vitesse du molybdène dans l'hydroxyapatite.....	76
Tableau 20 : Evolution de la constante de vitesse de relâchement du molybdène, calculées numériquement et à partir des droites $\ln \Phi = f(t)$ . ....	78
Tableau 21 : Extrapolation du coefficient de diffusion et de la constante de vitesse de perte de molybdène à 100°C, sous air. ....	81
Tableau 22 : Contribution Mo $3d_{5/2}$ ; valeurs des énergies de liaison de chaque pic du doublet et proportion de chacun .....	83
Tableau 23 : Energie du seuil K pour les composés de référence de molybdène.....	85
Tableau 24 : Positions en énergie des résonances et écart d'énergies entre elles ( $\Delta E$ ) pour les composés modèles de molybdène.....	88

Tableau 25 : Energies des résonances aux seuils $L_{2,3}$ du molybdène pour des échantillons recuits à l'air. ....	93
Tableau 26 : Constantes de vitesse $k$ et temps moitié de volatilisation du rhénium, calculés numériquement .....	105
Tableau 27 : Constantes de vitesse $k$ de relâchement du rhénium en fonction de la température, calculées analytiquement.....	105
Tableau 28 : Energie de liaison de la contribution $Re\ 4f_{7/2}$ pour les composés de référence du rhénium.....	107
Tableau 29 : Energies des seuils $L_1$ du rhénium pour des échantillons recuits sous air ; comparaison avec les composés de référence.....	109
Tableau 30 : Calcul numérique des constantes de vitesse $k$ de l'iode dans l'hydroxyapatite	125
Tableau 31 : Comparaison des valeurs de $k$ obtenues numériquement par l'ajustement des profils de distribution d'iode et par l'ajustement des pourcentages de perte. ....	126
Tableau 32 : Comparaison des constantes de vitesse de perte d'iode obtenues à partir des droites $\ln \Phi = f(t)$ , et par méthode numérique. ....	126
Tableau 33 : Valeurs de $t_{1/2}$ par simulation numérique et analytique, à partir des % de pertes d'iode stable.....	126
Tableau 34 : valeurs de $k$ et $t^{1/2}$ pour l'iode 131 dans l'hydroxyapatite .....	128
Tableau 35 : Coefficients de diffusion de l'iode 131 dans la fluoroapatite.....	129
Tableau 36 : Coefficients de diffusion de l'iode 131 dans l'hydroxyapatite.....	131