



HAL
open science

Faisabilité et réalisation d'un détecteur silicium/électrode diamant CVD pour la spectrométrie alpha en milieu liquide

Nicolas Schmitt

► **To cite this version:**

Nicolas Schmitt. Faisabilité et réalisation d'un détecteur silicium/électrode diamant CVD pour la spectrométrie alpha en milieu liquide. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCD054 . tel-03359428

HAL Id: tel-03359428

<https://theses.hal.science/tel-03359428>

Submitted on 30 Sep 2021

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.

Thèse de Doctorat de l'établissement Université
Bourgogne Franche-Comté
Préparé à l'UFR des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

École doctorale n° 553 : Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie

par
M. Nicolas SCHMITT

**Faisabilité et réalisation d'un détecteur
silicium/électrode diamant CVD pour
la spectrométrie α en milieu liquide**

Thèse présentée et soutenue publiquement le 10 décembre 2019, à l'Université de Franche-Comté,

Laboratoire Chrono-Environnement
UMR 6249, CNRS - UFC - CEA, 16 route de Gray, 25030 Besançon, France

Composition du Jury :

M. Hubert PERROT,	Directeur de Recherche, LISE	Président
M. Jean AUPIAIS,	Directeur de Recherche, DASE CEA	Rapporteur
M. Gilles MONTAVON,	Directeur Recherche, SUBATECH Nantes	Rapporteur
M. Sébastien COLAS,	Ingénieur, CEA	Examineur
M. Jean-Emmanuel GROETZ,	Maître de conférence, UBFC	Directeur de thèse
M. Bruno VUILLEMIN,	Professeur, ICB - UBFC	Codirecteur de thèse
M. Nicolas SAUREL,	Directeur de laboratoire, CEA	Invité

Remerciements

Le présent manuscrit achève mes études universitaires après dix ans de labeur, d'apprentissage, d'échecs et de réussites, mais aussi de découvertes, de rencontres et de passion comme seules les sciences peuvent en apporter.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et contribué, chacune à leur niveau, à l'achèvement de cette thèse. Naturellement, mes tout premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse, Jean-Emmanuel GROETZ et Bruno VUILLEMIN. Je tiens à leur exprimer ma plus profonde gratitude pour leurs conseils et la confiance sans failles qu'ils m'ont accordé. Je tiens aussi à les remercier pour les connaissances, les savoir-faire et savoir être qu'ils m'ont transmis et la pédagogie dont ils ont fait preuve à mon égard.

J'aimerais maintenant remercier les membres de mon Jury de thèse qui ont accepté d'évaluer mon travail de recherche. Ainsi, je souhaite dire un grand merci au Pr. Hubert Perrot de m'avoir fait l'honneur présider mon Jury. Je souhaiterais aussi remercier mes deux rapporteurs, messieurs Gilles Montavon et Jean Aupiais. En particulier, je souhaite adresser un immense merci au Pr. Jean Aupiais qui, en plus d'avoir été un excellent enseignant, a fait le déplacement depuis Paris pour être présent à ma soutenance.

Je souhaite également remercier les différents acteurs institutionnels et industriels de ma thèse. Tout d'abord, je souhaite remercier la région Bourgogne Franche-Comté et le CEA de Valduc. J'adresse mes remerciements au Dr. Nicolas SAUREL, à Sébastien COLAS, et au Dr. Sophie BEDNARCZIK du CEA de Valduc. Je remercie M. Brice GOURIER de l'atelier de l'ICB. Je remercie également messieurs Christophe PROVENT et David RATS de NeoCoat. Je souhaite aussi remercier Olivier Kirchenbaum de Mirion Technologies Canberra pour avoir été présent lors de la mise en route de la chaîne de spectrométrie alpha.

Je souhaite remercier le Dr. Florent Bassignot, de Femto-Engineering, pour sa contribution significative à ce grand projet scientifique.

Naturellement, j'aimerais remercier tous les membres du laboratoire ChronoEnvironnement et des laboratoires extérieurs avec lesquels j'ai pu échanger au cours de cette thèse. Merci à Manuel GRIVET pour nos discussions, les moments musicaux et les moments sportifs passés ensemble. Je souhaite également remercier Christophe RAMSEYER, Christophe MAVON, Michel FROMM, Sarah FOLEY, Freddy TORREALBA ANZOLA, Bruno CARDEY et Ana AVILES pour les discussions, leur bienveillance et les nombreux moments de convivialité qui ont ponctué cette thèse. J'espère n'avoir oublié personne.

Maintenant, j'aimerais remercier tous les doctorants et postdoc que j'ai pu côtoyer dans un style un peu moins formel. Attention, il n'y aura pas que des heureux. Merci à Saad, Antoine, Bastien (dit le Comtois), Nasello (dit le Communiste), Maxence, Celestin,

d'Jo', Tim aka Captainterroire, Thibault, Mariia et enfin Noran.

N'oublions pas le meilleur pour la fin, je souhaite adresser un merci du fond du coeur à Vincent Pecheur que ce soit pour son amitié comme son soutien dans les moments difficiles, mais aussi pour tous les moments formidables que nous avons passés ensemble. Merci pour m'avoir aidé à relâcher la pression doctorale quand le besoin se faisait sentir.

Enfin, je souhaite remercier mes proches, à savoir ma sœur, et ma belle-mère, (vous avez assuré pour le pôt de thèse!) sans oublier mon papa qui malheureusement n'a pu être présent ce jour là.

Cette expérience dans la recherche m'a fait prendre conscience du travail de fourmi quotidien nécessaire à la progression de notre compréhension du monde et son amélioration. On ne compte pas nos heures, toujours l'esprit occupé ou des réflexions en arrière-plan et parfois besoin de faire sa bulle pour travailler. Mais contrairement au mythe de Nicholas Tesla, je ne pense que le scientifique puisse véritablement s'épanouir en étant isolé. Sans soutien, ni échappatoire, où trouver la force de surmonter le doute? Les difficultés? Les échecs? Ou encore la charge de travail sans tomber dans l'épuisement? Me concernant, sans le soutien de mes proches, cette thèse aurait très différente. Sans ma compagne et son soutien indéfectible, ses remontrances et son amour, les derniers mois auraient eu une saveur plus amère sans doute. Tout naturellement, je souhaite donc conclure par ma compagne. Caroline, je t'aime et te remercie pour tout.

*"Ceux qui sont férus de pratique
sans posséder la science sont
comme le pilote qui
s'embarquerait sans timon ni
boussole, et ne saurait jamais avec
certitude où il va."*

Leonard de Vinci (1452-1519)

Table des matières

Table des matières	vii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	1
1 La radioactivité α, sa mesure et son instrumentation	5
1.1 Introduction : le rayonnement α	7
1.2 Radioactivité α	8
1.3 La mesure de l'activité α	14
1.4 Les détecteurs semi-conducteurs en spectrométrie α	20
1.5 Le diamant dans la mesure nucléaire	32
1.6 Bilan	37
1.7 Références	38
2 Les sources α et la chimie des actinides	41
2.1 Introduction	43
2.2 Les sources radiologiques α	43
2.3 Chimie des actinides en solution aqueuse	47
2.4 Solubilité et hydrolyse des cations actinides	55
2.5 Électroprécipitation des actinides	65
2.6 Bilan	77
2.7 Références	78
3 Développement d'un détecteur silicium blindé diamant pour la mesure radiologique directe en solution aqueuse	83
3.1 Introduction	85
3.2 Conception d'un détecteur blindé	85
3.3 Simulation Monte-Carlo pour le transport des particules α	91
3.4 Étude de l'influence des couches de liaison, isolation et blindage sur les propriétés de détection du détecteur par simulation Monte-Carlo	95
3.5 Assemblage d'un détecteur blindé	101
3.6 Essais de qualification du prototype au moyen d'une source de ^{239}Pu dans l'air	109
3.7 Bilan	115
3.8 Références	117

4 Développement d'une cellule électrochimique pour la mesure in situ assistée par électroprécipitation	119
4.1 Introduction	121
4.2 Dispositif expérimental : Cellule électrochimique à écoulement laminaire	121
4.3 Développement du mode opératoire pour l'électroprécipitation de cations dans la cellule	126
4.4 Électro-précipitation du thorium sur électrode de diamant en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$	142
4.5 Estimation de l'activité des dépôts de thorium sur électrodes diamant et sur acier inox par spectrométrie γ	144
4.6 Intégration du prototype de détecteur blindé dans la cellule électrochimique	148
4.7 Bilan	150
4.8 Références	152
Conclusion générale	155
A Annexes	I
A.1 Figures annexes	I
B Liste des acronymes	III
C Liste des symboles	V
D Glossaire	IX

Liste des figures

1	Système de mesure directe in situ du rayonnement α d'après le brevet CEA 2965937.	3
1.1	Schéma de l'expérience de Rutherford. Un faisceau de particules α est envoyé au travers d'une feuille d'or. L'écran placé tout autour permet d'observer que les paricules α ont été déviée par la feuille d'or.	7
1.2	Carte des radionucléides connues et de leurs mode de désintégration	9
1.3	Pouvoir d'arrêt des α dans l'eau et le silicium	12
1.4	Parcours des α dans l'eau, le silicium, la silice et l'or	13
1.5	Schéma d'une chaîne de mesure en spectrométrie α constitué d'une chambre de mesure, d'une chaîne d'acquisition et d'un ordinateur pour visualiser et traiter les acquisitions.	16
1.6	Allure d'un spectre alpha mono énergétique présentant le phénomène de traîne (straggling) pouvant être modélisé par une une demie gaussienne de centroïde σ et de trois traines de pentes τ_1 , τ_2 et τ_3 respectivement [6].	18
1.7	Schéma des trois types de matériau.	21
1.8	Dopage N par excès d'électrons avec le phosphore, et dopage P par excès de trous avec l'aluminium	22
1.9	Procédé de fabrication simplifié d'un détecteur silicium à barrière de surface [9, 14]	29
1.10	Schéma de la géométrie utilisée par Egorov et al. [15].	30
1.11	Réponses spectrales pour un émetteur α (A) et β/γ (B) obtenus par Egorov [15]	30
1.12	Résultats obtenus par Addleman et al. avec leur dispositif[17].	31
1.13	Schéma de la maille cubique à faces centrées du diamant	33
2.1	Schéma simplifié d'un procédé de mesure par spectrométrie α	44
2.2	Observation d'une source d'uranium 238 par autoradiographie, (DLU/mm ² : Digital Light Units per area) [3].	45
2.3	Diagramme des potentiels standards de réduction des actinides (valeurs en V/ENH), ^a indique que le solvant est HClO ₄ à 1 mol.L ⁻¹ [9].	52
2.4	Diagramme des potentiels de réduction de l'uranium, du neptunium et du plutonium pour HClO ₄ 1 M, pH = 8 et NaOH 1 M.	53
2.5	Simulation PHREEQC de la spéciation de l'américium III en fonction du pH à E = 0 V, en l'absence de complexant.	57
2.6	Simulation PHREEQC de la spéciation du thorium (1 mM) en fonction du pH à E = 0 V, en l'absence de complexant.	60
2.7	Conversion de Pu(OH) ₄ amorphe en PuO ₂ cristallin par perte d'H ₂ O [9].	61
2.8	Schéma de la constitution de la couche de diffusion lors d'une électroprécipitation.	66

2.9	Schéma de la configuration utilisée pour modéliser l'électroprécipitation de traces d'actinides	69
2.10	Schéma de la géométrie du domaine modélisé.	70
2.11	Simulation du gradient de pH en fonction de la distance à la cathode au sein de la couche de diffusion pour une densité de courant cathodique de -18 mA.cm^{-2} et différentes valeurs de pH d'électrolyte	73
2.12	Simulation du gradient de concentration de l'américium au sein de la couche de diffusion pour une solution à pH 7	74
2.13	Profil de l'indice de saturation de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ au sein de la couche de diffusion simulée pour différents pH.	75
2.14	Indice de saturation de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ en fonction du pH pour différentes valeurs de $[\text{Am}]$ en milieu Na_2SO_4 à $E = 0 \text{ V}$	76
3.1	Exemple de chaîne de spectrométrie α compacte	85
3.2	Fonctions requises pour un détecteur immergeable.	87
3.3	Schéma du procédé de fabrication des PIPS® développé par F. Amoudry et al.[12].	88
3.4	Schéma de principe du procédé de dépôt chimique en phase vapeur.	89
3.5	Images MEB de la structure d'un détecteur hybride Si - Diamant de 3 ^{ème} génération [14].	90
3.6	Organigramme de l'histoire d'une particule par la méthode Monte-Carlo.	92
3.7	Schéma du détecteur simulé, les épaisseurs des différentes couches ne sont pas à l'échelle.	96
3.8	Représentation graphique des simulations MCNP6 pour l'influence de l'épaisseur du diamant sur la mesure d'une source de ^{241}Am	97
3.9	Variation de l'énergie de la centroïde selon l'épaisseur de diamant Déposition chimique phase vapeur (CVD), données extraites de la figure 3.8.	98
3.10	Représentation graphique des simulations MCNP6 de l'influence des différentes couches selon la figure 3.7 pour une source de ^{241}Am , d'épaisseur 100 nm, en solution dans l'eau ($\rho=1,00 \text{ g.cm}^{-3}$).	98
3.11	Représentation graphique des simulation MCNP6 de l'influence de l'épaisseur de la source sur la spectre α mesuré par un détecteur-électrode tel que décrit en section 3.4.1.	100
3.12	Simulation MCNP6 de l'impact de l'épaisseur de la source sur la spectre α mesuré par un détecteur-électrode tel que décrit en section 3.4.1. La simulation a été réalisée pour une source α contenant ^{241}Am (5,49 MeV), ^{239}Pu (5,16 MeV) and ^{235}U (4,40 MeV).	101
3.13	Étapes de fabrication d'un détecteur blindé par collage par thermocompression or-or à température ambiante.	102
3.14	État de surface d'une plaque BDD obtenu par profilomètre mécanique, les courbes en bleu et violet correspondent à la surface du BDD et la courbe en rouge correspond à la ligne de base.	103
3.15	État de surface d'une diode PIPS® obtenu par profilomètre mécanique, les courbes en bleu et violet correspondent à la surface du BDD et la courbe en rouge correspond à la ligne de base.	103
3.16	Exemple de détecteur PIPS® démonté.	104
3.17	Électrode en diamant assemblée au dessus d'une plaquette de silicium (à gauche) et plaquette de silicium assemblée au dessus du détecteur (à droite).	104

3.18	Photo d'un assemblage diode PIPS®-électrode diamant par collage par thermocompression or-or à température ambiante.	105
3.19	Assemblage diode PIPS®-électrode diamant par collage par thermocompression or-or à température ambiante, (a) : après gravure mécanique, (b) : après gravure avec KOH et (c) : après gravure avec HF-HNO ₃	106
3.20	Schéma de principe du procédé de gravure ionique réactive profonde (en anglais Deep Reactive Ion Etching DRIE).	106
3.21	(a) : photo du prototype avant passage en DRIE, (b) : photo du prototype après passage en DRIE.	107
3.22	Photo du prototype après enlèvement de la couche silicium.	107
3.23	Photo du prototype après passage en Gravure ionique réactive (en anglais Reactive-Ion Etching RIE).	107
3.24	Observation au microscope de la surface du prototype, l'hexagone central est la surface du diamant, les taches noires correspondent aux défauts de surface du diamant.	108
3.25	Schéma du boîtier d'intégration du prototype	109
3.26	Mesure d'une résistance électrique aux bornes du prototype	109
3.27	Signal mesuré en sortie d'amplificateur avec une polarisation à +40 V.	110
3.28	Moyennes sur quatre acquisitions du signal en sortie d'amplificateur, pour différentes tensions de polarisation du détecteur prototype.	111
3.29	Acquisitions réalisées avec le prototype pour différentes tensions de polarisation	112
3.30	Densités de probabilité selon une loi log-normale pour différentes valeurs de σ	113
3.31	Spectre α de ²³⁹ Pu obtenu avec le prototype en un temps d'acquisition de 400 seconde	114
3.32	Spectre α de ²³⁹ Pu obtenu avec une diode PIPS® CAM900 de Mirion Technologies sur une source de ²³⁹ Pu en un temps d'acquisition de 5 heures.	114
3.33	Spectre α de ²³⁹ Pu obtenu avec le prototype en un temps d'acquisition de 60 heures.	115
4.1	Schéma de la cellule électrochimique à écoulement laminaire.	122
4.2	Cartographie en tranche de la vitesse (a), (b) et des lignes de champ de vitesse de l'eau circulant dans la cellule d'écoulement avec une électrode tubulaire, vitesse de rotation de l'hélice : 600 rpm (rotations par minutes)	124
4.3	Cartographie en tranche de la vitesse (a), (b) et des lignes de champ de vitesse de l'eau circulant dans la cellule d'écoulement avec une électrode grille, vitesse de rotation de l'hélice : 600 rpm (rotations par minutes)	125
4.4	Représentation du maillage de la cellule avec électrode tubulaire (a) : vue globale, (b) : vue localisée au voisinage de la cathode.	125
4.5	Schéma de principe du dispositif de spectroscopie d'impédance électrochimique	127
4.6	Schéma des principaux processus à l'interface électrode/électrolyte.	128
4.7	(a) : Circuit équivalent dit de Randles simple et (b) : Impédance du circuit électrique équivalent de Randles représentée dans le plan complexe (simulé avec $R_s = 18 \Omega$, $C_{dl} = 100 \mu F$, $R_{ct} = 300 \Omega$).	129

4.8	(a) : Circuit équivalent dit de Randles avec élément de Warburg et (b) : Impédance du circuit électrique équivalent de Randles avec élément de Warburg représentée dans le plan complexe (simulé avec $R_s = 18 \Omega$, $C_{dl} = 100 \mu F$, $R_{ct} = 300 \Omega$ et $W = 10 \Omega \cdot s^{-\frac{1}{2}}$).	130
4.9	Observations MEB de la surface d'une électrode d'inox en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) : après une heure de polarisation à $-0,55 V_{/ECS}$ et pH 2,00, (b) après une heure de polarisation à $-1,00 V_{/ECS}$ et pH 5,3	132
4.10	Courbes voltampérométriques en présence de cérium (III) en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3 sur électrode d'inox, balayage : $0,01 \text{ Vps}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	133
4.11	Suivis chronoampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3 sur électrode d'inox, avec et sans cérium (III), polarisation cathodique $V=-0,9 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 Rpm.	133
4.12	Diagrammes de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de cérium (III) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V=-0,90 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm	134
4.13	Diagrammes de Nyquist expérimental et modélisé en présence d'une solution de cérium (III) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V=-0,90 V_{/ECS}$ pendant 31 minutes, vitesse d'agitation 600 rpm,	135
4.14	Évolution de R_{ct} en fonction du temps de polarisation, cérium $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V=-0,90 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm	135
4.15	Observations MEB de la surface d'un disque inox après une heure de polarisation à $-1,00 V_{/ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3.	136
4.16	Observation MEB de la surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{/ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	137
4.17	Observation MEB d'un copeau de dépôt à la surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{/ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	137
4.18	Courbes voltampérométriques en présence de thorium (IV) en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode d'inox, balayage : $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	139
4.19	Suivis chronoampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode d'inox en présence de Thorium (IV), polarisation cathodique $V=-1,0 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	139
4.20	Diagramme de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de thorium (IV) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4, polarisation cathodique $V=-1,0 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	140
4.21	Diagramme de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de thorium (IV) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4, polarisation cathodique $V=-1,0 V_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	141
4.22	Variation de R_{ct} en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de thorium au cours de la polarisation cathodique, $V=-1,0 V_{/ECS}$	141
4.23	Courbes voltampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode de diamant dopé bore pour différentes vitesses d'agitation, balayage : $0,01 \text{ V.s}^{-1}$	143

4.24	Courbes voltampérométriques en présence de thorium (IV) en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode de diamant dopé bore, balayage : $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	143
4.25	Suivis chronoampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode diamant, avec et sans Thorium (IV), polarisation cathodique $V=-1,2 \text{ V}_{\text{ECS}}$, vitesse d'agitation 600 rpm.	144
4.26	Chaîne de décroissance du thorium 232 (famille $4n+0$) [12]	145
4.27	Spectre γ d'un dépôt de thorium en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur électrode en inox, polarisation cathodique $V=-0,9 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pendant 20 H, vitesse d'agitation 600 rpm.	147
4.28	Schéma du dispositif expérimental complet utilisé pour cette étude.	148
4.29	Spectre de ^{239}Pu obtenu avec le détecteur après 6 heures d'immersion en milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2, temps d'acquisition : 12 heures	149
4.30	Acquisitions obtenues avec le détecteur directement au contact d'une solution étalon thorium ICP-MS de $300 \mu\text{L}$ et après rinçage à l'eau distillée. Coarse gain : 200.	150
4.31	Schéma de principe d'un détecteur pour la mesure du rayonnement α doté d'une cellule microfluidique.	157
A.1	Bruits obtenues avec le détecteur immergé en milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2, pour une durée de 400 s, (a) : Détecteur prototype + milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2, (b) : Détecteur prototype + milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2 + électrodes de platine et au calomel saturé, potentiostat non branché. I	
A.2	Acquisitions obtenues avec le détecteur immergé en milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2 pour une durée de 400 s, (a) Hélice à l'arrêt, (b) agitation de 100 Rpm. II	

Liste des tableaux

1.1	Propriétés intrinsèques du silicium	26
1.2	Comparaison des propriétés du diamant et du silicium	34
2.1	Parcours des α et distance entre ionisations primaires dans un matériau de masse volumique 1 g.cm^{-3}	44
2.2	Potentiels standards des principaux actinides [4–7].	46
2.3	Présentation des actinides	48
2.4	États d'oxydation connus des actinides en solution aqueuse. En rouge est noté l'état d'oxydation le plus stable de chaque actinide.	51
2.5	Constantes de solubilité et de complexation de $\text{An}(\text{OH})_x$ à 298, 15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN pour les réactions (2.36) et (2.37) [7]	57
2.6	Constantes d'hydrolyse/complexation à 298, 15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN (a : espèce majoritaire, b : valeur sélectionnée pour la modélisation géologique, c : recalculée à partir des données $\beta_{q,m}^\circ$ estimées par l'OCDE-AEN, d : recalculée à partir de β_m° sélectionnée par l'OCDE-AEN) [7, 31]	62
2.7	Constantes de solubilité et de complexation de $\text{An}(\text{OH})_x$ à 298, 15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN [7]	63
2.8	Constantes d'hydrolyses $\log^* \beta_{n,q}$ des actinides hexavalents, NpO_2^{2+} et PuO_2^{2+} dans NaClO_4 à $T = 25^\circ\text{C}$	63
2.9	Constantes d'hydrolyse/complexation des $\text{An}(\text{VI})$ à 298, 15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN [7]	64
2.10	Modélisation de l'hydrolyse de l'américium dans une couche d'hydroxyde formée par la réduction de l'oxygène dissous. Sous-domaine (1) : cathode, sous-domaine (2) la couche de diffusion, sous-domaine (3) la solution.	72
3.1	Principales caractéristiques des méthodes de dépôts CVD.	88
3.2	<i>Macrobody</i> utilisé dans la création de nos géométries sous MCNP6.	93
3.3	Données des résultats MCNP6 extraites de la figure 3.10.	99
3.4	Données extraites de la figure 3.11.	99
3.5	Réglages de l'amplificateur de la chaîne de spectrométrie α	110
4.1	Constantes de complexation de l'américium et du cérium [4–6]	131
4.2	Analyse MEB EDS des zones d'intérêt de la surface du disque inox, après une nuit de polarisation à $-0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, présenté en figure 4.16. Résultats en fraction atomique.	137
4.3	Analyse MEB EDS d'un copeau en surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	138

4.4	Caractéristiques des électrodes en diamant polycristallin dopé bore (Données par NeoCoat).	142
4.5	Principaux pics d'émission γ caractéristiques du thorium 232 d'après [13] .	145
4.6	Activités des échantillons mesurées par spectrométrie γ et rendement de dépôt calculés selon (4.16).	147

Introduction générale

Dans le domaine de la mesure nucléaire, la spectrométrie α est une technique d'analyse radiologique couramment utilisée. Les principales raisons à cela sont sa sensibilité et sa polyvalence en matière de gamme de radionucléides et de types d'échantillons pouvant être analysés. De plus la possibilité d'utiliser un isotope émetteur alpha de l'élément d'intérêt comme traceur interne en fait une technique fiable. Cet outil analytique a trouvé des applications dans nombre de domaines, allant de l'analyse des radionucléides émetteurs alpha dans les matériaux nucléaires aux échantillons environnementaux de faible et très faible activité.

Dans un contexte d'analyse environnementale, elle est utilisée pour étudier les phénomènes d'érosion et de sédimentation par mesure indirecte du ^{210}Pb , via la mesure du ^{210}Po contenu dans des échantillons de sols ou de sédiments. Elle est aussi utilisée pour mesurer la teneur en uranium et en radium des eaux souterraines, de surface ou encore le traitement de l'eau de mer. La spectrométrie α est aussi couramment utilisée dans le cadre du cycle du combustible nucléaire. En particulier, elle est employée pour déterminer la teneur en radionucléides dans les sols en aval des opérations d'extraction de l'uranium et dans le cadre de la gestion des effluents. Pour le suivi des travailleurs du nucléaire face au risque radiologique (irradiation et contamination), elle est utilisée à des fins sanitaires pour les analyses d'échantillons biologiques tels que les urines, des frottis ou des prélèvements nasaux ainsi que par le port de dispositifs de mesure dosimétrique. Enfin, les laboratoires de surveillance environnementale l'emploient dans le cadre de leur mission pour s'assurer de l'absence d'impact des activités nucléaires sur l'environnement. La spectrométrie α y est ainsi utilisée pour le suivi de la qualité de l'air, par exemple pour le comptage du radon sur filtre et d'échantillons environnementaux liquides comme solides.

En raison du très faible parcours des particules α dans la matière, une des méthodes conventionnelles d'analyse des radionucléides émetteurs α implique la séparation matricielle par extraction par solvant, résine échangeuse d'ions, et extraction par chromatographie préférentielle des éléments d'intérêt. Après séparation, l'électrodéposition de l'échantillon ou l'évaporation de son solvant est réalisée. L'activité déposée sur un disque métallique est ensuite mesurée en spectrométrie α . La nécessité d'altérer l'échantillon pour les besoins de la mesure fait de la spectrométrie α une technique destructive et longue à mettre en œuvre.

Les activités des effluents analysés peuvent varier de moins de 0,10 Bq.L⁻¹ pour le contrôle sanitaire des eaux jusqu'à la dizaine de kilobecquerels par litre suivant le type d'effluents. Le processus de mesure le plus utilisé est basé sur un prélèvement en flacon de 500 mL, et d'une préparation de source α sur disque pour passage en chambre à grille. Le recours à la spectrométrie α n'est véritablement indispensable que pour des activités d'effluents ne dépassant pas un kBq.L⁻¹. Au-delà de ce seuil, une mesure d'activité par spectrométrie γ est préférée.

Faire passer la méthode de spectrométrie α ex situ destructive utilisée actuellement à une méthode in situ et non destructive permettrait un gain sur la durée de mise en œuvre (en moyenne d'une semaine), une meilleure représentativité de la mesure (plus d'échantillonnage) et de couvrir une plus grande gamme d'activités (figure 1). Cela limiterait par ailleurs la génération de déchets mais également l'exposition des opérateurs aux risques radiologiques et chimiques.

Cependant, les différentes familles de systèmes de détection de rayonnement α ne sont pas compatibles avec une immersion dans une solution contenant par exemple des actinides. Comme l'ont démontré plusieurs équipes de recherche, le contact prolongé avec un milieu liquide suffit à causer des dommages irréversibles pouvant détruire le détecteur. Ainsi, le développement d'un détecteur blindé immergeable en solution se révèle être une voie de recherche tout à fait pertinente pour faire de la spectrométrie α un outil de contrôle in situ.

Les principaux verrous technologiques au développement d'un tel détecteur sont essentiellement liés au très faible parcours des particules α dans la matière (de l'ordre de la dizaine de micromètres) et également à la sensibilité thermique et chimique des matériaux constituant les détecteurs disponibles. Pour remédier à cela, il est nécessaire de développer une nouvelle classe de détecteurs pouvant résister à des environnements agressifs.

Doter ce nouveau type de détecteur d'une fonction préconcentration d'actinides en surface permettra l'amélioration des performances de mesure et l'identification des émetteurs α présents dans les effluents contrôlés. Le champ d'application d'une telle technologie s'étend du cycle du combustible (radioprotection, gestion des déchets, suivi de décontamination et déclasséement de sites) à la mesure environnementale (contrôle qualité de l'eau et des effluents, géologie /minéralogie ...).

L'originalité de ce travail de thèse repose sur le développement d'un procédé de fabrication de détecteur blindé au moyen de technique de micro-fabrication en salle blanche. Plusieurs questions se sont donc posées pour sélectionner une technologie de détecteur améliorable et y coupler un procédé de formation de source compatible avec la mesure in situ. Dans ce contexte, un prototype de détecteur et de chambre de mesure seront réalisés afin de confronter les choix technologiques.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres.

Après avoir rappelé les notions de base en spectrométrie α , le premier chapitre présen-

tera les détecteurs semi-conducteurs utilisés en spectrométrie α ainsi que les principaux travaux de recherche visant à les utiliser dans le cadre d'une mesure in situ. Cette étude bibliographique permettra l'identification de la technologie de détecteurs la plus apte à répondre aux contraintes de la mesure radiologique en solution aqueuse.

Le second chapitre s'intéressera aux sources radiologiques et à la chimie des actinides mise en jeu dans leur préparation. Dans un premier temps, les principales caractéristiques des sources radiologiques α et leur préparation seront présentées. Ces méthodes faisant intervenir la chimie des actinides en solution, notamment leur hydrolyse et leur solubilité, les notions essentielles seront rappelées. Puis, nous nous intéresserons à la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la formation d'une source radiologique par électroprécipitation d'actinide au moyen d'un modèle simple conçu dans le cadre de cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré au développement d'un détecteur blindé silicium /diamant CVD pour la mesure radiologique directe en solution aqueuse. En premier lieu, le retour d'expérience de précédents travaux (CEA/DAM Valduc et CEA/DRT Saclay) permettra de définir un concept de détecteur et des contraintes de fabrication. Ensuite, des expériences numériques permettront de définir une composition optimale du détecteur et des contraintes sur la géométrie de mesure. Puis, le procédé de fabrication développé en collaboration avec FEMTO-Engineering sera présenté. Ce chapitre s'achèvera par la présentation des premières mesures réalisées avec un prototype de détecteur blindé.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'intégration du détecteur blindé dans une cellule de mesure. Dans un premier temps, nous présenterons la conception de la cellule de mesure à partir d'une cellule d'écoulement de l'Institut Carnot de Bourgogne. Ensuite, nous utiliserons des méthodes électroanalytiques pour suivre l'électroprécipitation de cations dans la cellule et étudier les phénomènes se produisant en surface de l'électrode de travail. Les résultats obtenus lors des essais de qualification de la cellule seront ensuite exposés. Finalement, l'intégration d'un prototype dans la cellule conclura ce chapitre.

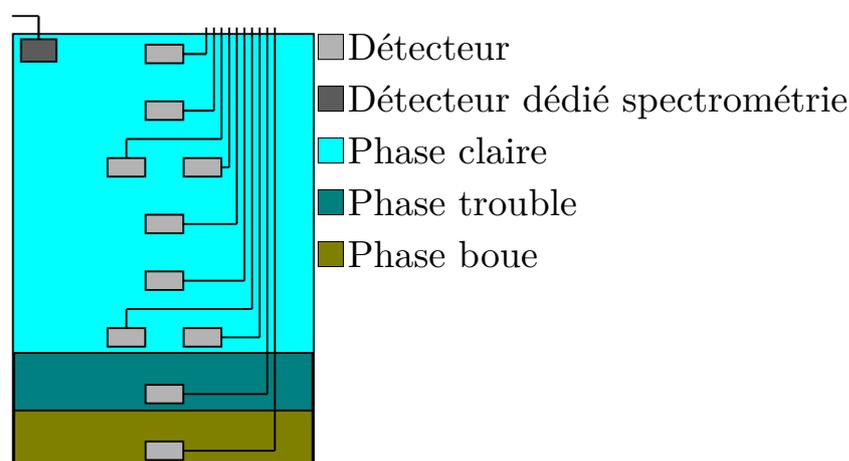


FIGURE 1 – Système de mesure directe in situ du rayonnement α d'après le brevet CEA 2965937.

Chapitre 1

La radioactivité α , sa mesure et son instrumentation

Sommaire

1.1 Introduction : le rayonnement α	7
1.2 Radioactivité α	8
1.2.1 Principe théorique de l'émission α	8
1.2.2 Réaction de désintégration α	8
1.2.3 Interaction des rayonnements α avec la matière	10
Pouvoir d'arrêt	10
Parcours dans la matière	12
1.3 La mesure de l'activité α	14
1.3.1 Comptage α total	14
1.3.2 Généralités sur l'outil analytique	14
Critère 1 : La résolution spectrale	15
Critère 2 : Le rendement de détection	15
1.3.3 Constitution de la chaîne de spectrométrie α	16
1.3.4 Le spectre d'acquisition	17
1.4 Les détecteurs semi-conducteurs en spectrométrie α	20
1.4.1 Généralités et principe	20
Nature d'un semi-conducteur	20
Électrons et trous	21
Réalisation d'un matériau pour les détecteurs	22
Création des porteurs de charge	23
L'énergie d'ionisation d'un semi-conducteur	23
1.4.2 Caractéristiques des semi-conducteurs	24
Propriétés	24
Le temps de vie des porteurs de charge	25

1.4.3	Les détecteurs silicium	26
	Principe de fonctionnement	26
	Précautions d'usage	27
	Avantages et inconvénients	27
1.4.4	Les détecteurs à barrière de surface	28
1.4.5	Les diodes PIPS®	28
	Les premiers essais de mesure directe	29
	Sensibilité aux émetteurs β et γ :	30
	Affranchissement des interférences :	31
1.5	Le diamant dans la mesure nucléaire	32
1.5.1	Généralités	32
	Intérêt historique	32
	La fabrication des diamants CVD	32
	Propriétés physiques	33
1.5.2	Champs d'application	34
	Le diamant sous irradiation	35
	Le diamant polycristallin	35
	Le diamant monocristallin	36
1.6	Bilan	37
1.7	Références	38

1.1 Introduction : le rayonnement α

La radioactivité fut découverte par Henri Becquerel le 26 février 1896. Il recevra le Prix Nobel de Physique au côté de Pierre et Marie Curie pour la découverte de la radioactivité naturelle de l'uranium et du thorium [1]. Les physiciens de cette époque ont observé que différents types de rayonnement étaient émis par les minerais radioactifs. La première radioactivité découverte fut nommée radioactivité α , plus tard les radioactivité β et γ furent mises en évidence. Depuis, plus de 3386 radionucléides ont été découverts [2] (figure 1.2), comprenant les isotopes stables et instables des éléments chimiques connus.

En 1909, l'étude de la trajectoire des particules α dans un champ électrique permit à Ernest Rutherford de comprendre que le rayonnement α possédait une masse comparable à celle de l'atome d'hélium et qu'il possédait une charge électrique égale à deux charges élémentaires. Antérieurement à cette expérience, l'atome était représenté selon le modèle de Thomson : une "pâte" positive avec des inclusions négatives. Plus tard, en 1911, la diffusion des rayonnements α au travers d'une feuille d'or mince montra qu'une partie des particules α sont déviées, mettant ainsi en évidence l'existence du noyau atomique. Rutherford en conclut que le rayonnement α était en réalité une particule de même nature que celle d'un noyau d'hélium. (figure 1.1).

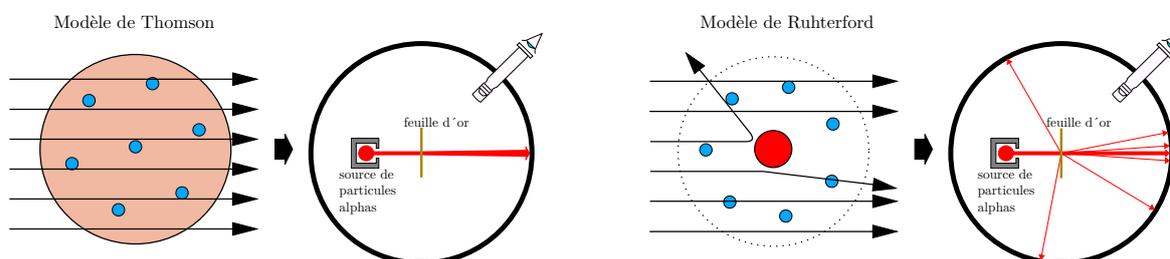


FIGURE 1.1 – Schéma de l'expérience de Rutherford. Un faisceau de particules α est envoyé au travers d'une feuille d'or. L'écran placé tout autour permet d'observer que les particules α ont été déviées par la feuille d'or.

L'étude des rayonnements α s'est poursuivie avec les premières réactions nucléaires et la recherche des constituants du noyau. Ces expériences aboutirent à la conclusion que le noyau atomique est constitué d'une particule élémentaire de charge $+e$, de masse égale à celle du noyau d'un atome d'hydrogène : le **proton**. La collision de particules α sur des noyaux légers permit à James Chadwick de mettre en évidence les **neutrons** (1932[3]) puis à Irène et Frédéric Joliot de découvrir la radioactivité artificielle (1934[4]).

Depuis, il est établi que les rayonnements α sont constitués de deux **protons** et de deux **neutrons** avec une énergie généralement comprise entre 2 et 9 MeV pour les désintégrations naturelles.

Ce travail étant dédié exclusivement à la mesure de la radioactivité α , les radioactivités β et γ ne seront pas traitées.

1.2 Radioactivité α

1.2.1 Principe théorique de l'émission α

L'émission α est due au phénomène de répulsion des constituants du noyau. Plus le nombre de **nucléons** du noyau est élevé plus ce phénomène est prononcé (figure 1.2). La force d'interaction coulombienne croît avec le carré du nombre de **protons** tandis que les forces de liaisons dues à l'interaction forte augmentent proportionnellement au nombre de **nucléons**. La force de répulsion électrostatique, en surpassant l'interaction forte, entraîne l'émission de particules α . La désintégration α est prédominante pour les noyaux lourds, noyaux dont le nombre de masse A est supérieur à 200, ainsi que pour quelques noyaux plus légers (Sm et Nd par exemple). Pour que la désintégration spontanée d'un noyau se produise, il faut que sa masse initiale soit plus grande que la somme des masses des noyaux fils produits. L'émission d'une particule α est alors le seul assemblage de **nucléons** produisant un bilan d'énergie positif parmi les petits noyaux ($Z < 4$). Ceci est vrai pour la plupart des émetteurs α . L'importante force de cohésion au sein de la particule α explique la particularité de ce mode de désintégration.

Néanmoins, le fait que la transmutation soit énergétiquement possible n'implique pas qu'un noyau soit un émetteur α , il faut aussi que sa constante de désintégration ne soit pas trop petite. Pour des périodes radioactives très grandes, supérieures à 10^{16} années, le phénomène de désintégration est tellement rare qu'il ne peut être détecté dans des conditions expérimentales courantes. De plus, pour un radio-émetteur α / β , l'émission α peut être masquée par une probabilité d'émission β plus forte.

1.2.2 Réaction de désintégration α

La désintégration α est un phénomène spontané d'émission d'un atome d'hélium ${}^4_2\text{He}^{2+}$, appelé particule α , par un noyau lourd. Après décroissance, le nombre de masse A et le numéro atomique Z du nouveau noyau sont diminués respectivement de 4 et 2 :



Le noyau X est le "noyau père" ou "émetteur" et le noyau Y est le "noyau fils". En raison du défaut de masse des noyaux, la désintégration α libère de l'énergie se distribuant sous forme d'énergie cinétique. Les particules α émises par un radioélément donné n'ont pas toutes la même énergie. En effet, un même radioélément peut émettre plusieurs rayonnements alpha d'énergies différentes. Cette différence dans l'émission α est appelée **structure fine** de l'émission α et est due à la formation d'états excités du noyau résiduel issu lors de la désintégration. Pour une désintégration α donnée, l'énergie cinétique émise peut être calculée à partir de la formule suivante, basée sur la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement pour une particule non relativiste :

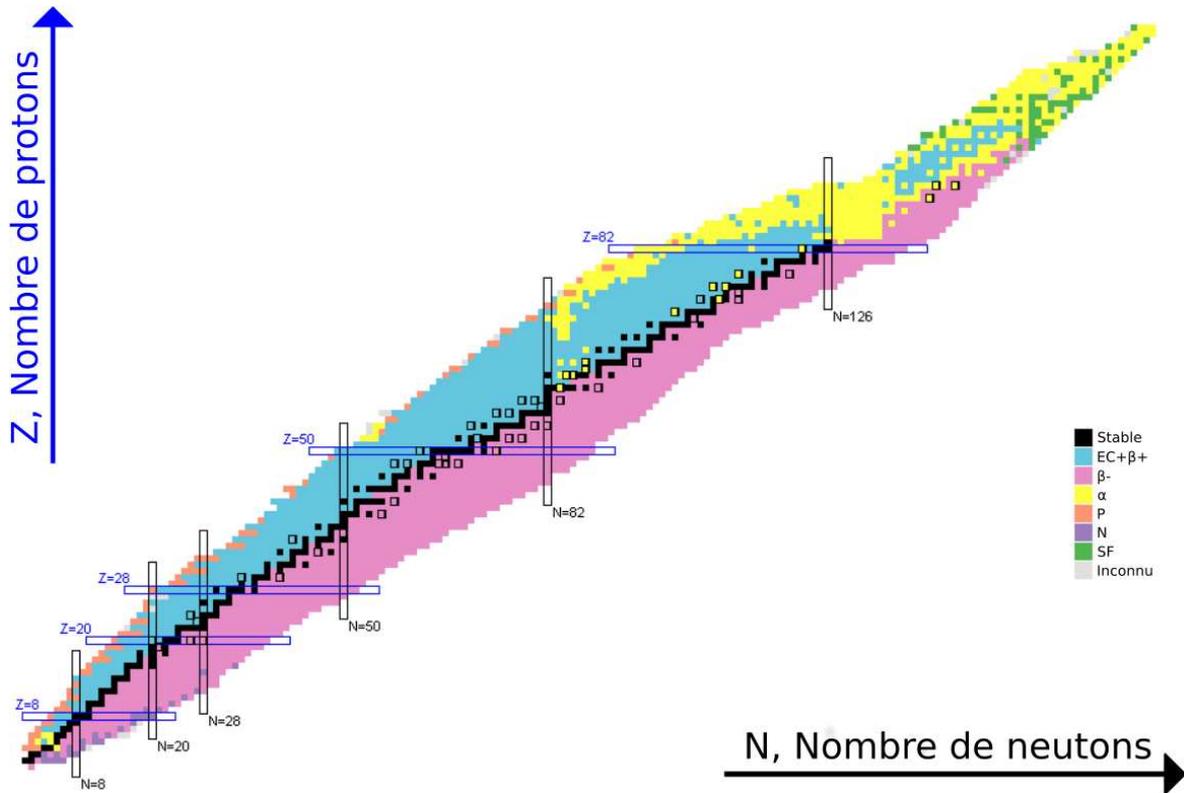


FIGURE 1.2 – Carte des radionucléides connues et de leurs mode de désintégration

$$E_{\alpha,i} = \frac{m_{\text{fils}}}{m_{\text{fils}} + m_{\alpha}} (Q_{\alpha} - E_i^*) \quad (1.2)$$

avec :

- $E_{\alpha,i}$: l'énergie cinétique de la particule α émise,
- m_{fils} : la masse du noyau produit après l'émission de la particule α (aussi nommé noyau de recul),
- m_{α} : la masse de la particule alpha,
- Q_{α} : le bilan énergétique de la désintégration,
- E_i^* : l'énergie d'excitation du noyau produit après l'émission de la particule α .

Une propriété intéressante du phénomène de décroissance α est la forte corrélation entre l'énergie de la particule α et le temps de demi-vie du noyau père. Les isotopes émettant l'énergie α la plus élevée ont le temps de demi-vie le plus court (ou la constante de décroissance la plus élevée). Par exemple, dans la série de ^{232}Th , ^{230}Th et ^{228}Th , la demi-vie se réduit de 10^{10} années à près de 2 ans pendant que l'énergie de la particule α augmente de 4 MeV à 5,4 MeV. Cette propriété fut mise en lumière par Geiger et Nuttall dès 1911 [5].

Au cours de leurs études sur les différents émetteurs alpha des familles radioactives naturelles, ils remarquèrent que le parcours P d'une particule α dans un gaz à pression et température constante était lié à la constante de désintégration du noyau étudié de manière exponentiellement décroissante :

$$\log \lambda = a + b \times \log P \quad (1.3)$$

où a et b sont des constantes.

En outre, Geiger a aussi observé expérimentalement que le parcours de la particule est relié à l'énergie cinétique E du rayonnement par la relation :

$$P = k \times E^{\frac{3}{2}} \quad (1.4)$$

Cette relation a permis de relier la constante de désintégration et la période radioactive à l'énergie de désintégration. Une formulation moderne de la loi de Geiger-Nuttall en a été déduite :

$$\log \lambda = a - b \frac{Z}{\sqrt{Q_\alpha}} \quad (1.5)$$

Où :

- λ est la constante de désintégration,
- Z est le numéro atomique,
- Q_α est le bilan en énergie de la désintégration,
- a et b sont des constantes.

Ce phénomène observé par Geiger et Nuttall, inexplicable par la mécanique classique, restera une énigme pendant deux décennies. En 1929 G. Gamow proposa d'utiliser la mécanique quantique, dont le formalisme se met en place à la même époque, pour expliquer le phénomène d'émission des particules α par effet tunnel. La confrontation entre les prédictions de la théorie de Gamow de la désintégration *alpha* et les observations expérimentales furent le premier grand succès de la mécanique.

1.2.3 Interaction des rayonnements α avec la matière

Lors d'une ionisation élémentaire, la particule α ne cède qu'une petite partie de son énergie (de l'ordre de l'eV). Au cours de son parcours dans la matière, elle cède son énergie par un grand nombre d'interactions puis, lorsque l'épaisseur de matière est suffisante, finit par s'arrêter. La caractérisation du parcours des particules α dans la matière se fait grâce aux notions de pouvoir d'arrêt et parcours dans la matière (équations (1.6) et (1.10)) [6, 7].

Pouvoir d'arrêt

Pendant son parcours dans la matière, la particule α interagit avec des électrons ou des noyaux. À chaque interaction, la particule α subit une diffusion et perd de l'énergie

cinétique en excitant ou ionisant l'atome. Ce phénomène se produit jusqu'à perte totale de son énergie initiale.

Le pouvoir d'arrêt est la grandeur représentant la perte d'énergie moyenne par unité de longueur d'une particule α traversant un milieu donné (figure 1.3) :

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (1.6)$$

S exprimé en MeV.cm^{-1}

et est la somme des pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire (équations (1.7) et (1.8)) :

$$F(E) = F_{\text{électronique}}(E) + F_{\text{nucléaire}}(E) \quad (1.7)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} \quad (1.8)$$

L'expression théorique simplifiée du pouvoir des particules chargées fut élaborée à partir des travaux de Bethe et de Bloch[6, 8].

$$S = \left[\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right]^2 \cdot \frac{4\pi z^2 e^4}{m_e v^2} nZ \left[\ln\left(\frac{2m_e v^2}{\bar{I}}\right) - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 \right] \quad (1.9)$$

où

ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 \simeq 8,85 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$),

z est le nombre de charge de la particule incidente et Z celui du matériau traversé,

e est la charge élémentaire de l'électron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$),

m_e est la masse au repos de l'électron ($m_e = 9,2 \cdot 10^{-31} \text{kg}$),

v est la vitesse de la particule α incidente ($\beta = \frac{v}{c}$ en m.s^{-1}),

n est le nombre d'atomes par unité de volume (densité atomique en at.cm^{-3}) du matériau parcouru,

\bar{I} est le potentiel d'excitation du matériau parcouru (en eV).

Remarque : Pour un matériau, on parle de pouvoir d'arrêt restreint :

$$S = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}$$

Ce dernier traduit la capacité du matériau à ralentir une particule.

Le potentiel d'excitation, ou énergie moyenne d'ionisation, \bar{I} , est une grandeur différente de l'énergie moyenne nécessaire à la création d'une paire d'ions. Sa valeur est de 85,7 eV pour l'air, 81 eV pour le graphite et 78 eV pour l'eau. Pour le calculer, les formules de Sternheimer, bien qu'empiriques, peuvent se révéler d'une grande aide.

— Si $Z < 13$

$$\bar{I} = \left(12 + \frac{7}{Z}\right) Z$$

— Si $Z > 13$

$$\bar{I} = (9,76 + 58,8.Z^{-1,19}) Z$$

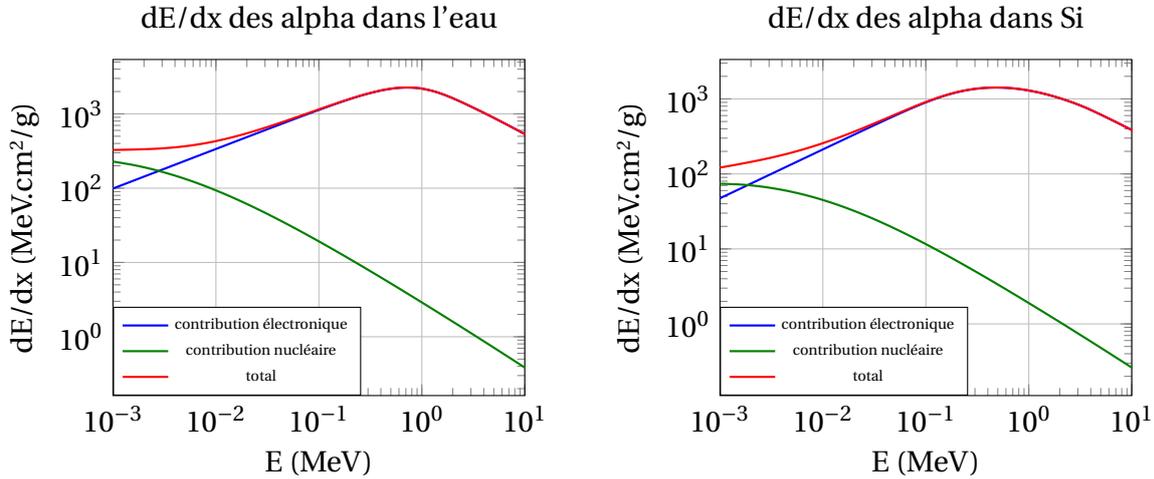


FIGURE 1.3 – Pouvoir d'arrêt des α dans l'eau et le silicium

Parcours dans la matière

La profondeur de pénétration d'une particule α dans un matériau donné, possédant un pouvoir d'arrêt donné est le parcours P . Il est possible de déterminer l'épaisseur minimale d'écran permettant d'absorber tous les rayonnements, indépendamment de la trajectoire des particules (rectiligne ou non), en calculant leur parcours moyen selon l'expression :

$$P = \int_{E_{max}}^0 -\frac{dE}{S} \quad (1.10)$$

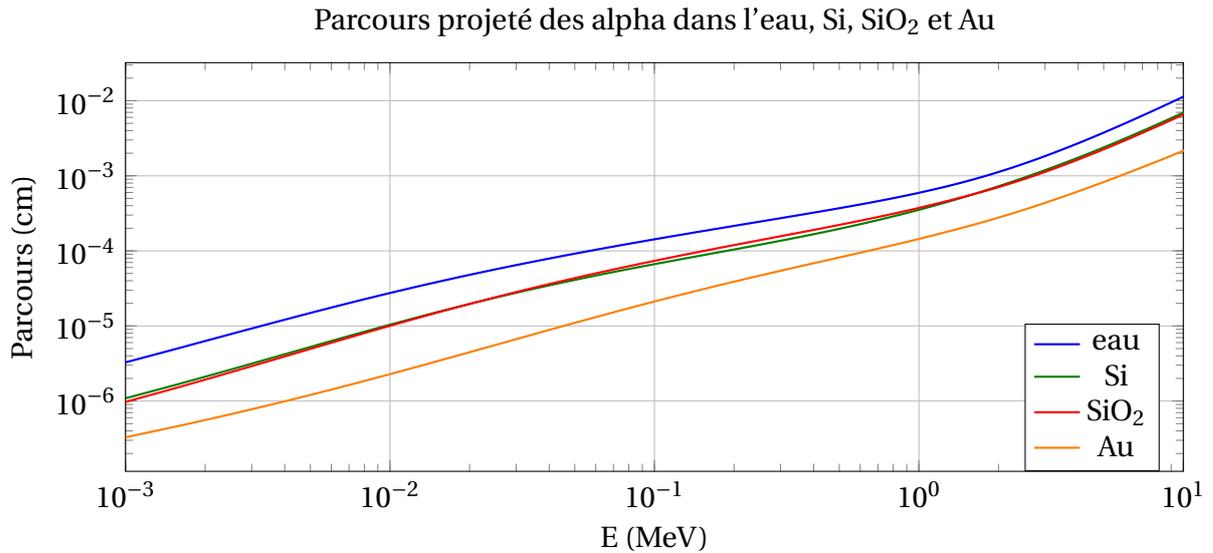
où

E est l'énergie de la particule α en MeV,

S est le pouvoir d'arrêt exprimé en MeV.cm^{-1}

Remarque : Généralement, le parcours P est exprimé en unité de masse surfacique (ou "épaisseur massique") : g.cm^{-2} . Cette expression permet de comparer le parcours d'une particule dans différents milieux indépendamment de leur masse volumique.

En raison de l'importante différence de masse entre les particules α et les électrons, aucune déviation angulaire significative des particules α n'est engendrée lors des collisions. Leur trajectoire est donc considérée rectiligne.


 FIGURE 1.4 – Parcours des α dans l'eau, le silicium, la silice et l'or

Le pouvoir d'arrêt est plus important pour de basses énergies, le parcours des particules lourdes dans la matière est ainsi très limité. Ce faible parcours présente l'inconvénient de rendre la détection des particules α difficiles. Pour illustrer, le parcours des rayonnements α dans l'air est limité à quelques centimètres, il n'est que de quelques dizaines de micromètres dans la matière condensée (figure 1.4).

En reprenant la formule de Geiger-Nuttall, une bonne approximation (à 10% près) du parcours P dans l'air des particules α possédant une énergie comprise entre 4 et 10 MeV est :

$$P = 0,32 \times E^{\frac{3}{2}} \quad (1.11)$$

où

E est l'énergie de la particule alpha exprimé en MeV,

P est le parcours déterminé en cm.

À partir du parcours d'une particule α dans l'air, il est facile de déduire son parcours dans un autre matériau en utilisant la relation empirique établie par Bragg et Kleeman et dérivée de la formule de Bethe [6, 9] :

$$P_b = P_a \frac{\rho_a}{\rho_b} \sqrt{\frac{A_b}{A_a}} \quad (1.12)$$

où

P_a est le parcours d'une particule α dans le milieu a de masse volumique ρ_a et de masse atomique A_a ,

P_b est le parcours d'une particule α dans le milieu a de masse volumique ρ_b et de masse atomique A_b .

Remarque : Comme nous le présenterons plus loin dans ce manuscrit, au cours de son parcours dans la matière, la perte d'énergie de la particule α se traduit par l'apparition d'une traîne vers les basses énergies sur le spectre d'acquisition. On nomme ce phénomène le "straggling" <.

1.3 La mesure de l'activité α

L'analyse des émetteurs α se fait par des techniques dites radiométriques exploitant la détection du rayonnement α . Le choix de l'instrumentation dépend de l'information recherchée vis à vis de l'identification, de la quantification, de la limite de détection ou du délai de rendu de résultat. La détection des rayonnements α peut se faire :

- pour déterminer la radioactivité globale d'un échantillon, on parle alors de comptage α total;
- pour connaître l'énergie de la particule α et identifier et quantifier précisément l'activité des émetteurs α présents, on parle alors de spectrométrie α .

Dans des conditions optimales, il est possible de séparer les différents éléments, notamment les radionucléides U, Th, Am, Cm, Pu... et de mesurer leur concentration. Pour cela, une préparation préalable de l'échantillon est requise et on parle de préparation de source α [10, 11].

1.3.1 Comptage α total

Le comptage global des rayonnements α s'effectue par scintillation liquide, compteur proportionnel ou par détecteur au sulfure de zinc. Il est employé dans le cadre des activités de contrôle de contamination par des radionucléides émetteurs α . Ces contrôles sont réalisés sur des prélèvements atmosphériques (via des filtres), liquides ou surfaciques (via des frottis). Cette méthode ne permet pas de discriminer les différents radionucléides émetteurs α . Un radionucléide de référence est utilisé pour déterminer le rendement de détection de l'appareil et donc la mesure d'activité globale. L'isotope le plus souvent utilisé est le plutonium 239. Il est admis que l'on mesure "un indice de l'activité α équivalent à du ^{239}Pu " ¹. La mise en œuvre de cette technique de mesure, mais aussi des autres méthodes, nécessite une bonne appréhension du phénomène d'auto-absorption des particules α dans l'échantillon.

1.3.2 Généralités sur l'outil analytique

La mesure de la radioactivité α se fait principalement par l'utilisation de la spectrométrie α . Il s'agit de la méthode d'analyse des émetteurs α la plus répandue en laboratoire.

1. Voir Arrêté du 19 octobre 2017 relatif aux méthodes d'analyse utilisées dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux et la norme NF ISO 10704

Les chaînes de spectrométrie α permettent la mesure d'activités très faibles, inférieures au millibecquerel par litre. Dans le cadre des bilans matière, la sensibilité de cet outil analytique permet de détecter des activités massiques correspondant à des masses allant du nanogramme au femtogramme.

La chaîne de mesure α étant moins onéreuse qu'un spectromètre de masse, cette technique est préférée dans le cadre d'analyses de routine. Elle peut être réalisée soit avec une chambre d'ionisation dotée d'une grille de potentiel, ce que l'on nomme chambre à grille, soit en utilisant un détecteur à semi-conducteur (jonction Si : détecteur à barrière de surface ou diode PIPS®) placé en chambre à vide.

La contrainte principale est due aux caractéristiques du rayonnement α : très faible parcours dans la matière et augmentation de la dispersion d'énergie avec l'épaisseur de matière traversée. Par cela, l'énergie mesurée n'est pas centrée sur l'énergie théorique d'émission mais est décalée vers des valeurs plus faibles. Ce phénomène engendre une traîne du pic vers les basses énergies, on parle "d'auto-absorption". Afin de limiter ce phénomène, il est nécessaire de réaliser des sources constituées de couches minces (idéalement d'épaisseur nulle) les plus uniformes possible².

Le résultat d'acquisition par spectrométrie α est un spectre constitué de pics enveloppant les différentes raies d'émission des radionucléides de l'échantillon mesuré. La qualité du spectre est ainsi directement impactée par celle de la source et par les performances du détecteur utilisé.

Critère 1 : La résolution spectrale

Le premier critère de performance en spectrométrie est la résolution spectrale. Elle permet de caractériser la capacité de discrimination des différents pics d'émission des radionucléides mesurés pour pouvoir mieux quantifier leurs aires. La qualité du détecteur, l'angle d'incidence et la variation d'énergie de la particule α lors de son émission par la source impactent fortement ce critère. Avec des résolutions comprises entre 10 et 30 keV contre 30 à 50 keV, les détecteurs à jonction Si ont de meilleures performances que la chambre à grille α .

Critère 2 : Le rendement de détection

Le second critère à prendre en considération est le rendement de détection, à savoir le rapport entre le nombre de particule α détectées et celui émis, indispensable pour l'analyse de traces (concentration en radionucléides inférieure à 10^{-8} M et/ou activité inférieure au seuil d'exclusion des effluents, entre 5 et 10 Bq/L). Les chambres à grille présentent l'avantage d'avoir un rendement de détection plus élevé. Cependant, rapprocher

2. La fabrication de source et la problématique de l'auto-absorption sont approfondis dans les chapitres 2 et 3

un détecteur silicium de la source permet d'améliorer son rendement de détection au détriment de sa résolution.

1.3.3 Constitution de la chaîne de spectrométrie α

Le but de la spectrométrie est donc l'identification des composants constitutifs d'un mélange radioactif. Cette identification se fait en mesurant l'énergie spécifique de chaque rayonnement émis par un composant afin de déterminer la **structure fine** de son spectre α et son activité : on parle de discrimination en énergie.

Dans un premier temps, il est nécessaire de mesurer l'énergie émise lors des désintégrations. Pour être mesurée, une particule doit donc céder toute son énergie dans le détecteur utilisé.

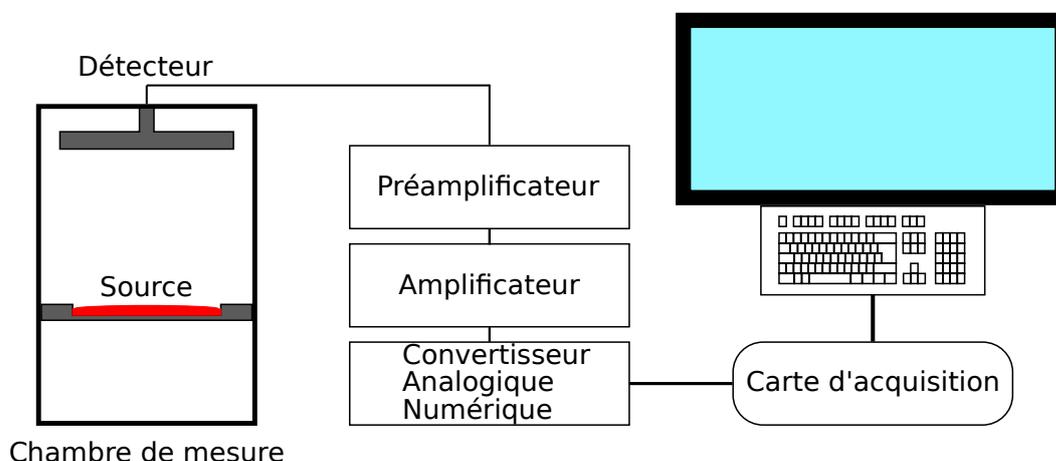


FIGURE 1.5 – Schéma d'une chaîne de mesure en spectrométrie α constitué d'une chambre de mesure, d'une chaîne d'acquisition et d'un ordinateur pour visualiser et traiter les acquisitions.

La chaîne de spectrométrie se compose comme suit :

- le détecteur : absorbe l'énergie de la particule α incidente et la convertit en charges électriques³,
- le générateur de tension de polarisation : alimentation continue dotée de très bonnes performances en matière de stabilité. Doté d'un "bruit" très faible, il ne superpose au signal principal qu'un signal parasite négligeable,
- la pompe à vide : utilisée en spectrométrie à semi-conducteur, elle sert à créer un vide primaire dans la chambre de mesure afin d'éviter la perte d'énergie des particules α au contact avec les molécules présentes dans l'air. Utilisée en chambre à grille, elle permet le dégazage de la chambre,
- le préamplificateur : il convertit les très faibles courants générés dans le détecteur en signal électrique plus important.

3. La conversion de l'énergie d'une particule α incidente en charges électriques se fait par la création de porteurs de charge et est explicité, pour le cas des détecteurs silicium, dans la partie concernée

- l'amplificateur : il amplifie le signal et le met en forme pour optimiser le taux de comptage sans dégradation de la résolution. En outre, il l'adapte aux caractéristiques du codeur,
- le codeur : convertit l'amplitude du signal analogique en signal numérique et le classe dans des canaux,
- la mémoire d'acquisition : incrémente le contenu de la mémoire correspondant à l'adresse correspondante donnée par le codeur, à savoir le numéro de canal,
- l'ordinateur : contient le logiciel de représentation et traitement du spectre sur l'écran. Généralement, l'énergie est représentée sur l'axe des X tandis que l'axe des Y représente le nombre de coups cumulés au cours du comptage. Un logiciel d'analyse permet le dépouillement complet du spectre grâce à l'interprétation de l'utilisateur.

1.3.4 Le spectre d'acquisition

Précédemment, nous avons vu que l'émission d'une particule α est l'expulsion spontanée d'un noyau d'hélium (^4He) par un noyau lourd. Ces particules dotées d'une masse importante et dites "chargée lourdes", pénètrent faiblement dans la matière et sont fortement ionisantes. Ainsi, il est nécessaire d'utiliser des détecteur minces doté de haute résolution pour le comptage. La désintégration α se traduit par un spectre de raies d'émissions spécifiques de l'émetteur considéré. Ce spectre d'émission contient plusieurs raies mono-énergétiques que l'on nomme "[structure fine](#)".

Le spectre d'acquisition est obtenu en analysant l'amplitude du spectre d'impulsion délivré par le détecteur et l'électronique associée (la chaîne de spectrométrie α). L'élaboration du signal se fait à partir du nombre de porteurs de charge créés lors des interactions entre les particules α et le détecteur. Quand une particule α pénètre dans le détecteur, elle produit de manière directe ou indirecte des porteurs de charge. Ces porteurs de charge sont des atomes ou molécules de gaz ionisés dans la chambre d'ionisation ou les paires électron-trou dans les détecteurs semi-conducteurs. La collection de ces porteurs de charge aux électrodes génère un courant transitoire qui circule au travers d'une résistance aux bornes de laquelle une impulsion de tension est mesurée.

Pour un radionucléide émetteur α mono-énergétique, le spectre α présentera un pic, que l'on peut représenter par une courbe de Voigt suivie d'une traîne plus ou moins intense pouvant s'étendre jusqu'à 0 eV (figure 1.6). En raison des interactions entre la particule α et la matière, ce pic n'est pas centré sur l'énergie théorique de la particule, mais est sensiblement décalé vers les plus basses énergies.

L'allure du spectre α peut être perturbée par trois types de phénomènes. Ces derniers dépendent du détecteur, de la qualité de la source et de la géométrie de détection. La particule ne perd pas la totalité de son énergie sous forme d'ionisations dans la zone utile du détecteur :

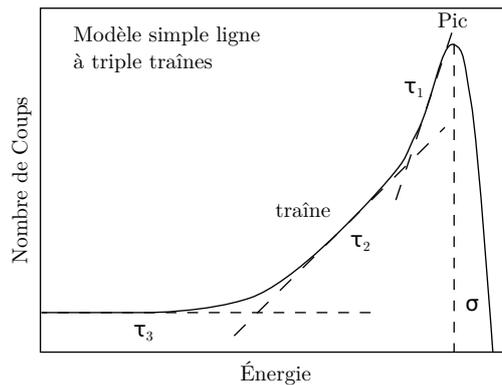


FIGURE 1.6 – Allure d'un spectre alpha mono énergétique présentant le phénomène de traîne (straggling) pouvant être modélisé par une demie gaussienne de centroïde σ et de trois traînes de pentes τ_1 , τ_2 et τ_3 respectivement [6].

Qualité de la source : La source n'étant jamais "idéale" (sans matière), la particule va perdre une partie de son énergie au cours de son parcours dans la matière. En raison du grand pouvoir d'arrêt des matériaux sur les particules α , la préparation de la source est une étape très importante de la spectrométrie α

Géométrie de détection : Les collisions élastiques (diffusion de Rutherford) sur les noyaux, peu fréquentes, ne sont pas négligeables surtout en fin de parcours. Il s'en suit une perte d'énergie sans création de charge.

Constitution du détecteur : Pour les détecteurs semi-conducteurs, la particule doit traverser la diffusion métallique servant d'électrode, inévitable zone morte, avant d'arriver dans la zone de déplétion.

Ces phénomènes sont à l'origine d'un décalage de la centroïde du pic vers les plus faibles énergies. Pour une géométrie de détection donnée, la perte d'énergie d'une particule alpha incidente par auto-atténuation dépend de son énergie initiale. Pour ces raisons, l'étalonnage de la chaîne de spectrométrie sur une grande plage d'énergie nécessite la prise en compte de facteurs de correction.

Les pertes d'énergie engendrées sont des valeurs moyennes se traduisant par des fluctuations plus ou moins marquées ou de straggling. Le phénomène de straggling va élargir le pic du spectre α et définir la résolution spectrale finale.

Il y a donc une fluctuation statistique du nombre de porteurs de charge. Le nombre de porteurs, des N paires électron-trou dans les semi-conducteurs ou des N électrons dans les tubes photo-multiplicateurs pour la scintillation, est toujours un nombre entier et est soumis à des fluctuations aléatoires d'un événement à un autre.

Il est possible d'estimer ces fluctuations en faisant l'hypothèse que la formation des porteurs de charge obéisse à une distribution type loi de Poisson. En accord avec cette hypothèse, l'écart-type $\sigma = \sqrt{N}$ doit être trouvé, cela conduit au calcul d'une résolution

relative théorique limite égale à $R = \frac{2,35}{\sqrt{N}}$.

Pour cela, le facteur de Fano F [12] a été introduit dans le but de déterminer l'écart par rapport aux fluctuations statistiques et est défini comme suit :

$$F = \frac{\text{Variance expérimentale de } N}{\text{Variance prédite en considérant une loi de Poisson}(\sigma^2 = N)} \quad (1.13)$$

La résolution statistique limite est alors :

$$R = 2,35 \times \frac{F}{N} \quad (1.14)$$

La résolution est un pourcentage d'élargissement en fonction de l'énergie du rayonnement, cependant, en spectrométrie α la largeur totale à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum ou **FWHM**) est utilisée. Cette grandeur s'exprime dans l'unité de l'énergie. La composante statistique du nombre de porteurs de charge s'exprime ainsi :

$$FWHM_{stat} = 2,35 \times \frac{F \times \bar{I}}{E} \quad (1.15)$$

où

\bar{I} : est l'énergie moyenne d'ionisation,

E : est l'énergie maximale du pic de l'émetteur α .

Pour les semi-conducteurs et les compteurs proportionnels, le facteur de Fano est beaucoup plus petit que 1. En revanche, il est très proche de 1 pour les compteurs à scintillation et dans ce cas là, la résolution limite est bien décrite par une statistique de Poisson.

En réalité, la résolution est dégradée par plusieurs phénomènes :

- le stragglings sur la perte d'énergie lors de la traversée de la source ΔS ,
- le stragglings sur l'énergie perdue par collisions élastiques sur les noyaux ΔC ,
- le stragglings sur la perte d'énergie pendant la traversée de l'électrode collectrice et de la zone morte à l'entrée du détecteur (pour les semi-conducteurs) ΔF ,
- les fluctuations sur la probabilité de piégeage ou de recombinaison des porteurs au cours de la collection de charge ΔP ,
- l'élargissement causé par le "bruit" électronique ΔE .

Ces différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, leurs contributions respectives se somment de manière quadratique pour obtenir la résolution finale ΔR du spectre dans l'unité d'énergie :

$$\Delta R = 2,35 \times \sqrt{\Delta I^2 + \Delta S^2 + \Delta C^2 + \Delta P^2 + \Delta F^2 + \Delta E^2} \quad (1.16)$$

où

$$\Delta I = \frac{FWHM_{stat}}{2,35} \times \frac{F}{E}$$

Les épaisseurs traversées, source et zone morte, dépendent de l'angle d'incidence de la particule α . Dans le cadre d'une géométrie sur 2π Sr, type chambre d'ionisation, ces épaisseurs varient beaucoup. La même chose est observée avec les semi-conducteurs lorsque l'échantillon est placé au plus près du détecteur. En outre, les particules α émises en direction du support peuvent subir une diffusion de Rutherford et ressortir de la source avec une énergie beaucoup plus faible. Ce genre de phénomène est présent en chambre d'ionisation, mais est quasiment exclu avec l'utilisation des semi-conducteurs.

De plus, dans les zones de faible champ électrique ou en raison de défauts dans le détecteur, des zones de captures plus ou moins importantes des porteurs de charge peuvent être présentes. Ces phénomènes sont à l'origine d'une traîne vers les basses énergies visible sur le spectre d'acquisition.

1.4 Les détecteurs semi-conducteurs en spectrométrie α

1.4.1 Généralités et principe

Nature d'un semi-conducteur

Au sein d'un atome libre, non lié, les électrons sont localisés sur des niveaux d'énergie discrets. Dans un matériau, les atomes ne sont pas libres. Les électrons ne sont plus disposés en niveaux d'énergie discrets mais à l'intérieur de bandes d'énergie, chaque bande contenant un certain nombre d'électrons. Il existe entre ces bandes des régions d'énergie interdite aux électrons. La bande d'énergie occupée la plus élevée est appelée "bande de valence", les électrons responsables des réactions chimiques y sont localisés. Le déplacement des électrons entre les atomes constituant le matériau se fait en passant d'un état d'énergie à un autre. Dans le cas où des électrons peuvent atteindre certains niveaux d'énergie, l'application d'un champ électrique sur le matériau permettra la création d'un courant d'électrons.

Il existe trois types de matériau (figure 1.7) :

- les isolants,
- les conducteurs,
- les semi-conducteurs,

Au sein d'un isolant, la bande de valence est pleine, les énergies disponibles sont dans une bande de plus haute énergie que l'on nomme "bande de conduction". Entre la bande de valence et la bande de conduction se trouve une bande interdite appelée "gap". Cette énergie de gap est de l'ordre de 10 eV pour les isolants[13]. Comme l'énergie d'excitation thermique est très inférieure à l'énergie de gap, la probabilité pour qu'un électron atteigne

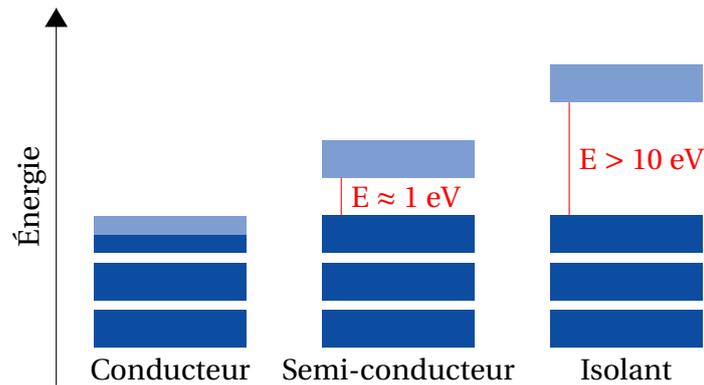


FIGURE 1.7 – Schéma des trois types de matériau.

la bande de conduction est très faible. Les électrons sont alors immobiles et aucun courant électrique ne peut être produit sans application d'un champ électrique extrêmement fort.

Dans un métal, les bandes de valence ne sont pas pleines, il n'existe donc pas de bande interdite entre les bandes de valence et les bandes de conduction. En raison de l'excitation thermique, la bande de conduction est toujours en partie remplie, l'application d'un champ électrique, même très faible, engendre un courant électrique. Ce genre de matériau n'est pas utilisable pour la construction d'un détecteur : les charges supplémentaires générées par l'absorption d'un photon seraient noyées dans le bruit de fond du courant permanent.

Pour les semi-conducteurs, la structure de bande est semblable à celle d'un isolant : sans excitation thermique, la bande de valence est pleine et la bande de conduction est totalement vide. Cependant, l'énergie de gap n'est pas de 10 eV mais de l'ordre de 1 eV. L'excitation thermique peut fournir à un électron une énergie du même ordre de grandeur, il y a donc une population d'électrons dans la bande de conduction qui confère au matériau une conductivité non nulle.

Électrons et trous

Le processus d'excitation se traduit par le déplacement d'un électron de sa bande d'origine vers la bande de conduction. Il y a donc formation d'une lacune dans sa bande d'origine, cette vacance est chargée positivement et est nommée "trou". Un électron de la bande de valence peut remplacer celui qui est monté dans la bande de conduction et combler la vacance. En conséquence, il y a création d'une nouvelle lacune, et cela revient à considérer que le trou a été déplacé, on parle alors de "mobilité de trou". L'application d'un champ électrique externe peut permettre le déplacement du trou vers la cathode.

Les trous et les électrons sont des porteurs de charge et contribuent à la conductivité du matériau.

Réalisation d'un matériau pour les détecteurs

Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour la spectrométrie α ont un niveau d'impureté contrôlé. Ce niveau d'impureté détermine leur conductivité. En fonction du type d'impureté, amenant soit un excès d'électrons soit de trous, les niveaux d'énergie occupés seront situés dans le gap, c'est-à-dire juste au dessus de la bande de valence ou juste en dessous de la bande de conduction.

Un semi-conducteur est dit de type N lorsque le gap est situé juste au dessous de la bande de conduction et de type P lorsque qu'il est situé juste au dessus de la bande de valence. De nos jours, il est tout à fait possible de faire un matériau contenant les deux types d'impureté.

Semi-conducteur de type N [13] : Au sein d'un cristal de silicium tétravalent, chacun des atomes établit 4 liaisons avec les atomes de Si qui l'entourent. Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction consiste à rompre une de ces liaisons. L'introduction d'impuretés pentavalentes dans le cristal, par exemple du phosphore (figure 1.8), conduit à un électron supplémentaire pour chaque atome de phosphore qui pourra être délogé avec un minimum d'énergie. Ces impuretés donnent un niveau donneur proche du niveau de conduction mais situé dans la zone normalement interdite.

Semi-conducteur de type P [13] : De façon similaire, un semi-conducteur de type P est créé en dopant du silicium avec une impureté trivalente telle que l'aluminium (figure 1.8). Il y a défaut d'un électron de valence. Cette vacance peut être un trou pouvant regagner la bande de valence, mais aussi un électron excité pouvant atteindre la bande de conduction mais avec une énergie différente.

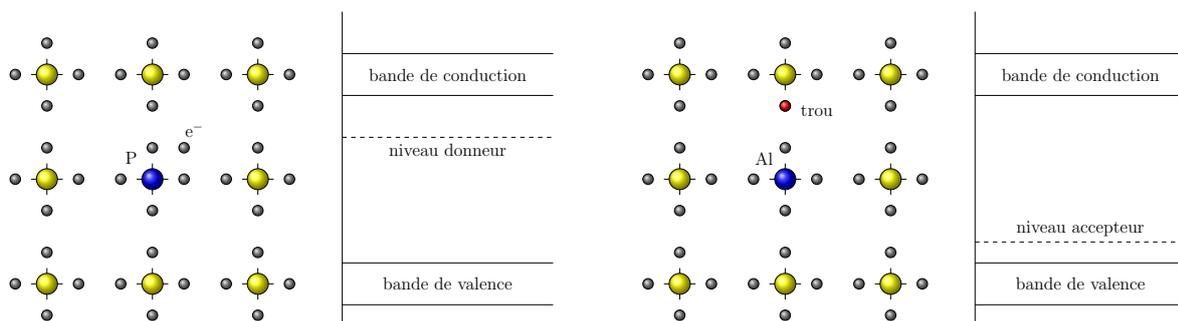


FIGURE 1.8 – Dopage N par excès d'électrons avec le phosphore, et dopage P par excès de trous avec l'aluminium

Les détecteurs à jonction PN La jonction PN est la zone de contact entre une région de type N et une région de type P. Cette jonction n'est pas formée par une simple liaison mécanique entre deux semi-conducteurs de types N et P : les défauts de contact seraient grands devant les espaces inter atomiques. En raison de cela, on utilise un cristal unique

sur lequel les impuretés d'une face sont changées via un procédé de diffusion et d'implantation. Ce procédé a pour effet de créer au voisinage direct de la surface une jonction appelée "barrière de surface".

Création des porteurs de charge

Au sein d'un semi-conducteur, les interactions "rayonnement-matière" produisent des électrons primaires dont l'énergie est supérieure à l'énergie thermique de plusieurs ordres de grandeur. Les interactions de ces électrons permettent à des électrons appartenant à des bandes d'énergies profondes d'atteindre des niveaux élevés de la bande de conduction. Les trous formés migrent jusqu'à atteindre le haut de la bande de valence tandis que les électrons excités se redistribuent pour atteindre le bas de la bande de conduction.

Ces électrons peuvent eux aussi créer des paires électron-trou quand ils sont suffisamment excités. Ainsi, l'interaction d'un électron primaire entraîne une cascade de paires électron-trou. En l'absence d'un champ électrique externe, les électrons déplacés à la base de la bande de conduction auront tendance à retomber dans la bande de valence et laisser la bande de conduction occupée par une population imposée par l'énergie thermique. En revanche, lorsqu'un champ électrique extérieur est présent, les porteurs de charge migrent selon le gradient du champ pour les électrons et en sens inverse pour les trous.

Quand une particule α pénètre dans le détecteur, elle interagit immédiatement avec les électrons des atomes constituant le matériau du détecteur. Les principaux résultats de cette interaction sont une excitation et une ionisation et en dernier cas, la formation de paires électron-trou. Pendant son parcours dans le détecteur, la particule α de quelques MeV à l'origine crée un grand nombre (N) de paires électron-trou, ce nombre est directement relié à l'énergie de ce rayonnement absorbé et peut être exprimé comme suit :

$$N = \frac{E_{\alpha}}{\bar{I}} \quad (1.17)$$

où E_{α} est l'énergie absorbée du rayonnement α et \bar{I} est l'énergie nécessaire à la formation de la paire électron-trou.

La collection de la totalité des charges créées par le dépôt d'énergie du rayonnement α permet la génération du spectre d'acquisition (section 1.3.4).

L'énergie d'ionisation d'un semi-conducteur

Considérons un cristal de silicium à température ambiante, l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou est de 3,6 eV. Ainsi, une particule α d'énergie 5 MeV le

pénétrant créera un nombre de porteurs de charge de :

$$\frac{5 \cdot 10^6}{3,61} = 1,39 \cdot 10^6 \text{ porteurs dans le silicium} \quad (1.18)$$

L'énergie d'ionisation dans les solides est bien plus faible que dans les gaz (26,4 eV dans l'argon). Une particule α d'une énergie donnée créera ainsi 10 fois plus de porteurs de charge dans un semi-conducteur que dans un gaz. Cette différence est le principal avantage des semi-conducteurs en spectrométrie α .

1.4.2 Caractéristiques des semi-conducteurs

Un semi-conducteur se compose d'un cristal semi-conducteur de type N,P, NP, PN, placé entre deux électrodes reliées à une source de tension V_0 . Lorsqu'une particule pénètre dans la zone désertée, elle crée des porteurs de charge (électron-trou). Sous l'action du champ électrique régnant dans cette région, ces charges sont dirigées vers une électrode ou l'autre selon leur nature. Le travail du champ sur ces porteurs de charge délivre aux bornes de la résistance R une impulsion. L'amplitude de l'impulsion est proportionnelle à l'énergie du rayonnement incident.

Propriétés

La qualité d'un semi-conducteur est déterminée selon quatre paramètres :

- le cristal de silicium doit être très pur pour obtenir une résistivité minimale,
- la zone utile : profondeur de la zone désertée dans laquelle le champ électrique doit être constant,
- la capacité de la jonction : elle détermine le bruit de fond électronique,
- le courant inverse.

La profondeur de la zone désertée est calculée comme suit [6, 9] :

$$d = \left(\frac{2\epsilon V_0}{n_e N} \right)^{\frac{1}{2}} = (2\epsilon V_0 \mu \rho_{Si})^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

où

- V_0 est la tension inverse,
- n_e est le nombre d'électron,
- N est le nombre d'atomes dopeurs contenus dans le cristal de base,
- ϵ est la permittivité du matériau;
- ρ_{Si} est la résistivité du silicium,
- μ est la mobilité des porteurs de charge majoritaires.

La capacité de la jonction PN est exprimée comme suit :

$$C = \frac{1}{2} \left(\frac{2\epsilon n_e N}{V_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

Le courant inverse se calcule selon la formule :

$$I = K \left(\frac{\rho}{p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

où

- K est une constante,
- τ est la durée de vie des porteurs de charge.

Tous les atomes de la zone désertée sont ionisés. Lors de l'application d'une différence de potentiel (DDP, qui s'ajoute à la barrière de potentiel créée par la jonction), la zone désertée est élargie dans la zone la plus faible. L'augmentation de la DDP jusqu'à dépasser la limite d'élargissement de la zone utile conduit à l'obtention d'un champ électrique constant dans tout le cristal, le détecteur est alors "totalement déserté".

Grâce à cela, la hauteur d'impulsion est identique quelle que soit l'orientation de la trajectoire de la particule dans le détecteur. L'augmentation du champ ainsi obtenu permet de diminuer la capacité de la jonction et donc le bruit électronique. La grande pureté du cristal de silicium permet une zone désertée maximale et donc un courant inverse faible. Cependant, en dépit de l'utilisation de champs électriques élevés, une couche de silicium inactive subsiste à la limite extérieure de la zone utile. Cette couche inactive est appelée "zone morte".

Le temps de vie des porteurs de charge

Les impuretés présentes dans le réseau cristallin forment des pièges pour les porteurs de charge créés lors des interactions rayonnement-matière. Pour s'affranchir de cela, leur temps de parcours jusqu'à l'électrode collectrice doit être très court par rapport à leur temps de vie dans le milieu. Il est possible d'estimer le temps de parcours avec l'expression :

$$t = \frac{d}{\mu E} \quad (1.22)$$

avec

- μ la mobilité des électrons,
- E le champ électrique,
- t le temps de parcours,
- d la profondeur de la zone désertée.

Le temps de vie étant alors :

$$\tau = \frac{1}{N\sigma v_t} \quad (1.23)$$

avec

- v_t la vitesse thermique,
- N la densité des centres de recombinaison,
- σ la section efficace de capture.

1.4.3 Les détecteurs silicium

TABLEAU 1.1 – Propriétés intrinsèques du silicium

	Si
Numéro atomique	14
Masse atomique (u)	28,09
Isotopes stables	28-29-30
Masse volumique (à 300 K, en g.cm ⁻³)	2,33
Atomes par cm ³	4,96 × 10 ²²
Constante diélectrique (relative au vide)	12
Énergie de bande interdite à 300 K (en eV)	1,115
Énergie de bande interdite à 0 K (en eV)	1,165
Densité de porteur de charge intrinsèque à 300 K (par cm ³)	1,5 × 10 ¹⁰
Résistivité intrinsèque à 300 K (en Ω .cm)	2,3 × 10 ⁵
Mobilité des électrons à 300 K (cm ² /V.s)	1350
Mobilité des trous à 300 K (cm ² /V.s)	480
Mobilité des électrons à 77 K (cm ² /V.s)	2,1.10 ⁴
Mobilité des trous à 77 K (cm ² /V.s)	1,1.10 ⁴
Énergie pour la création d'une paire électron-trou à 300 K (eV)	3,62
Énergie pour la création d'une paire électron-trou à 77 K (eV)	3,76
Facteur de Fano à 77 K	≈ 1 ⁴

Principe de fonctionnement

Les détecteurs silicium utilisés en mesure nucléaire sont des semi-conducteurs réalisés à partir d'un cristal de silicium pur auquel on a conféré des propriétés telles qu'un domaine de charge d'espace apparaisse à la surface du cristal lorsqu'une tension électrique lui est appliquée. Les principaux types de détecteur utilisés en spectrométrie α sont :

- les détecteurs à barrière de surface,
- les détecteurs à jonction passivée implantée.

Tous deux sont des détecteurs à jonction PN. De part et d'autre de la jonction se développe une zone de charge d'espace, ou zone désertée, aux bornes de laquelle se trouve la tension inverse de collection des porteurs.

Remarque : Comme tout outil d'analyse, un réglage minutieux de chaque élément constitutif de la chaîne de spectrométrie est indispensable à l'obtention de résultats de qualité et exploitables. La métrologie associée à la spectrométrie α n'étant pas l'objet de ce travail de thèse, elle ne sera pas traitée, cependant on pourra consulter le dossier de recommandation pour l'optimisation des mesures du rayonnement de la CETAMA et l'ouvrage de G. Knoll [6, 9].

Précautions d'usage

La performance de la spectrométrie peut être impactée par la présence de contamination. Pour atteindre les meilleures performances de mesure, il convient de faire attention à différents phénomènes :

L'adhérence du dépôt : La préparation de la source nécessite la plus grande attention : si le dépôt n'adhère pas bien au support, il peut entraîner la pollution de la chambre de mesure pendant l'acquisition. Généralement, les dépôts sont calcinés afin d'éliminer toute matière volatile avant mesure.

Sublimation de certains éléments : Il est possible que certains éléments, comme le polonium, se subliment sous l'action du vide et contaminent la chambre. Afin de palier à cela, certains détecteurs peuvent être munis d'une mince feuille de carbone ou de Mylar[®] dont la fonction est de stopper les ions et atomes lourds et de laisser passer les particules α avec une faible perte d'énergie.

La contamination de la face intérieure du support : En cas de contamination, la face intérieure du support de l'échantillon ou de la source peut engendrer la pollution de la chambre de mesure. Un contrôle de non-contamination avant la mesure doit être assurée à l'aide d'une sonde α .

L'énergie de recul : Lors de la désintégration α , l'énergie de la particule est distribuée sous forme d'énergie cinétique entre le noyau fils et la particule α , on nomme cela "énergie de recul". De manière très rare, l'énergie de recul du noyau fils peut permettre l'expulsion de ce dernier et contaminer la chambre.

En cas de pollution, la décontamination de la chambre de mesure se fait en nettoyant les parties contaminées à l'aide d'alcool ou d'acide nitrique.

Avantages et inconvénients

La résolution intrinsèque d'un semi-conducteur peut atteindre 10 keV (le facteur de Fano du silicium est de l'ordre de 0,11[9]). Avec une telle résolution, il est possible d'étudier la [structure fine](#) des différents radionucléides, de calculer leur activité à différentes

énergies mais aussi de déterminer la composition isotopique de certains éléments comme le plutonium. La spectrométrie par semi-conducteur présente aussi l'avantage de ne pas entraîner l'utilisation de consommables tels que des gaz.

Le principal inconvénient vient de l'étalonnage de l'appareil. En effet, l'étalonnage en géométrie ne donne que peu de liberté quant à la réalisation de sources : la taille du dépôt et la distance source-détecteur sont déterminantes vis à vis de l'efficacité.

1.4.4 Les détecteurs à barrière de surface

Comme nous venons de le voir, la spectrométrie α à semi-conducteur fait intervenir des détecteur constitués de silicium. Historiquement, ces premiers détecteurs utilisés étaient constitués d'un cristal de silicium de haute pureté⁵.

Les premiers détecteurs silicium à barrière de surface pour la spectrométrie des particules chargées furent introduits par ORTEC au début des années 60 [14].

Leur procédé de fabrication est assez simple et consiste en un dépôt par évaporation d'une fine couche d'or (pour les semi-conducteurs de type N) ou d'aluminium (pour les semi-conducteurs de type P) en surface de détecteur (figure 1.9). Habituellement, la couche métallique déposée est d'une épaisseur d'environ 20 nm⁶ tandis que la zone de déplétion, située sur les cotés du détecteur, peut avoir une épaisseur de l'ordre de 5 mm. Les détecteurs à barrière de surface sont bien adaptés pour la mesure d'énergie en raison de leur épaisse zone de déplétion et de leur faible épaisseur de zone morte. En contrepartie, ils sont très sensibles à la contamination. La fine couche de métal déposée en surface de détecteur n'obstrue pas la lumière, ils doivent donc être maintenus dans l'obscurité lors de leur utilisation[9].

1.4.5 Les diodes PIPS®

De nos jours, les diodes PIPS® (Passivated ion Implanted Planar Silicon) ont remplacé les détecteurs à barrière de surface en silicium et ceux à jonction de surface dans la plupart des applications des détecteurs semi-conducteurs.

Les diodes PIPS® fournissent ainsi de nombreux avantages en matière de stabilité et de robustesse, dus à la surface passivée SiO₂ et à la jonction ionique implantée à l'intérieur. Il est possible de nettoyer la surface de la diode et sous certaines conditions de la mettre en contact avec des liquides sans dégradation des performances. Des diodes PIPS® CAM ont été spécialement développé dans cette optique.

La détermination de l'activité en solution est requise pour les activités de surveillance radiologique environnementale et de traitement des effluents au sein des sites d'exploitation nucléaire. La méthode de mesure classique requiert des étapes de préparations

5. Le silicium de qualité détecteur atteint la limite de purification : 10¹⁰ impuretés par cm⁻³ ou encore 10⁻⁶ppm

6. De l'ordre de 40 µg/cm²

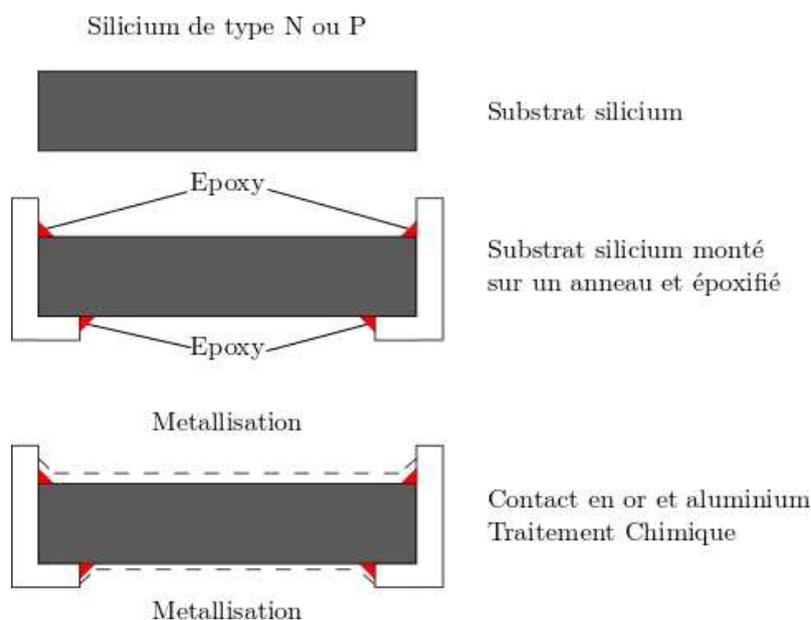


FIGURE 1.9 – Procédé de fabrication simplifié d'un détecteur silicium à barrière de surface [9, 14]

impactant fortement le délai de rendu du résultat et nécessitant l'exposition des opérateurs. La plus grande résistance de la surface des diodes PIPS® a ainsi ouvert un nouveau champ à la spectrométrie α : la mesure au contact. Le procédé de fabrication et les propriétés des diodes PIPS® seront développés par la suite (Chapitre 3 section 3.2.2).

Les premiers essais de mesure directe

Avant de changer le procédé de mesure, des études préliminaires ont dû être réalisées. Ainsi, dans ses travaux de 2004 [15], Egorov a mis en avant que les détecteurs PIPS® avaient remplacé les détecteurs à barrière de surface dans la plupart des applications des détecteurs à semi-conducteur. Cependant, l'utilisation des PIPS® pour la quantification des émetteurs α en milieu liquide n'avait pas reçu beaucoup d'attention.

Il commença par mettre le détecteur PIPS® à proximité de la surface de l'échantillon liquide (figure 1.10). Les principaux paramètres étudiés furent l'échantillon, la géométrie du détecteur, l'énergie de la particule α , la densité de la solution et les interférences entre les émetteurs β et γ dans un contexte de mesure d'activité totale ⁷.

Le choix de placer la diode PIPS® à proximité de l'échantillon liquide a permis d'éviter les problèmes dus à l'exposition directe du détecteur avec la matrice corrosive qu'est l'échantillon.

Principaux résultats obtenus : Les résultats expérimentaux ont mis en évidence que les détecteurs permettaient l'obtention de spectres possédant une bonne définition des énergies de bord équivalentes à des sources α infiniment fines et homogènes. En effet,

7. Les détecteurs silicium sont aussi sensibles aux rayonnements β et γ , en raison de cela la présence d'émetteurs β et γ au sein de la source provoque des perturbations sur la mesure

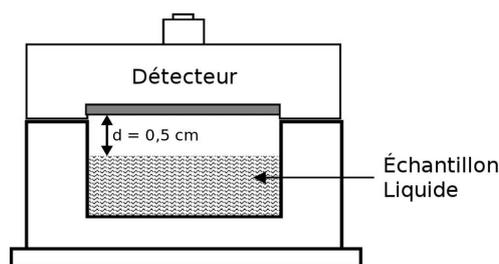


FIGURE 1.10 – Schéma de la géométrie utilisée par Egorov et al. [15].

l'activité des principaux émetteurs α a pu être mesurée et leurs énergies déterminées (^{230}Th , $E_\alpha = 4,688$ MeV; ^{233}U , $E_\alpha = 4,821$ MeV; ^{239}Pu , $E_\alpha = 5,157$ MeV; ^{241}Am , $E_\alpha = 5,486$ MeV; ^{244}Cm , $E_\alpha = 5,806$ MeV). Il est important de mentionner que les spectres obtenus par O.B. Egorov et al [15] pour ^{239}Pu et ^{241}Am sont suffisamment bien résolus pour déterminer l'énergie de la particule α mesurée et identifier le radionucléide présent dans l'échantillon liquide (figure 1.11).

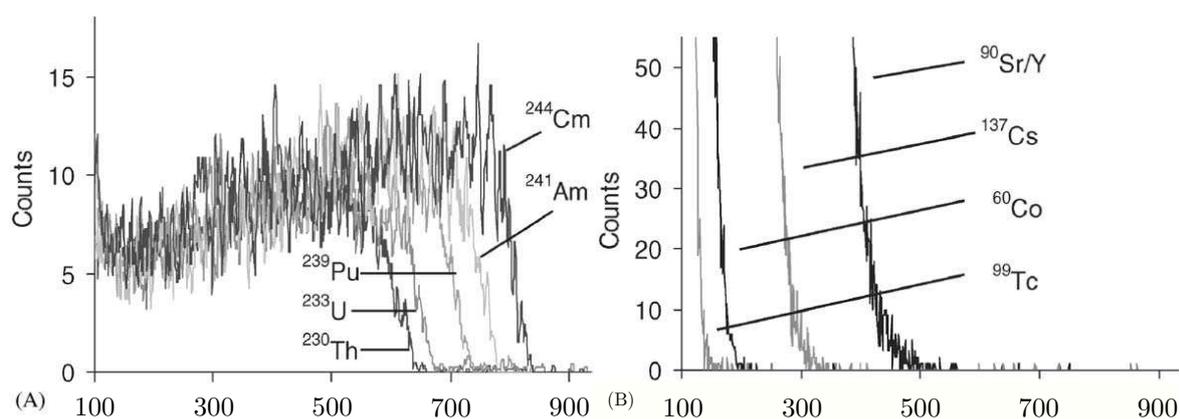


FIGURE 1.11 – Réponses spectrales pour un émetteur α (A) et β/γ (B) obtenus par Egorov [15]

Sensibilité aux émetteurs β et γ :

La faible profondeur de déplétion⁸ des détecteurs à diodes PIPS® leur procure une sensibilité limitée aux rayonnements β et γ . La gamme d'énergie des particules α est comprise entre 2 et 10 MeV, des signaux β et γ parasites sont présents et doivent être discriminés de ceux des α [16]. Cependant, la contribution des rayonnements γ et surtout des β peut être importante dans les échantillons contenant une forte abondance en produits de fission et d'activation émetteurs β/γ , comme dans les effluents de traitement du combustible irradié. Lors d'une mesure directe en échantillon liquide, le spectre énergétique des particules α s'étend jusqu'aux basses énergies. Les rayonnements β/γ peuvent contribuer au signal mesuré et constituent un problème majeur pour la mesure α directe en milieu

8. 120-325 μm pour des tensions de polarisation comprises entre 10 et 90 V d'après <http://www.canberra.com> : the Continuous Air Monitoring (CAM) PIPS® Detector , Properties and Applications

liquide (figure 1.11).

Ainsi, les produits de fission et d'activation courant ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$), ^{137}Cs , ^{60}Co et ^{99}Tc présents dans les déchets nucléaires âgés peuvent impacter la mesure des α réalisée avec une diode PIPS®. Par ce fait, l'efficacité de détection observée pour $^{90}\text{Sr} / ^{90}\text{Y}$ et ^{137}Cs lors de l'utilisation de toute la fenêtre du détecteur peut impliquer de fortes interférences avec ces radionucléides et des erreurs sur le rendu de la mesure [15].

Affranchissement des interférences :

Pour minimiser l'impact de ces interférences, il est nécessaire de réduire le volume d'échantillon à analyser. Pour cela, des membranes PVC/HDEHP⁹[17] sélectives ont été greffées sur la surface des détecteurs PIPS® (figure 1.12). De par leur sélectivité envers les actinides, ces membranes permettent de piéger les actinides en surface de détecteur. La membrane faisant office de source, il est possible d'atteindre les conditions d'une source fine en utilisant une membrane de faible épaisseur. Une membrane polymère sélective d'une épaisseur de 5 μm offre une résolution de 520 keV, tandis qu'une membrane de 0,25 μm permet d'atteindre 35 keV. Cependant un équilibre doit être trouvé entre l'épaisseur de la membrane (la résolution visée) et l'efficacité de cette dernière.

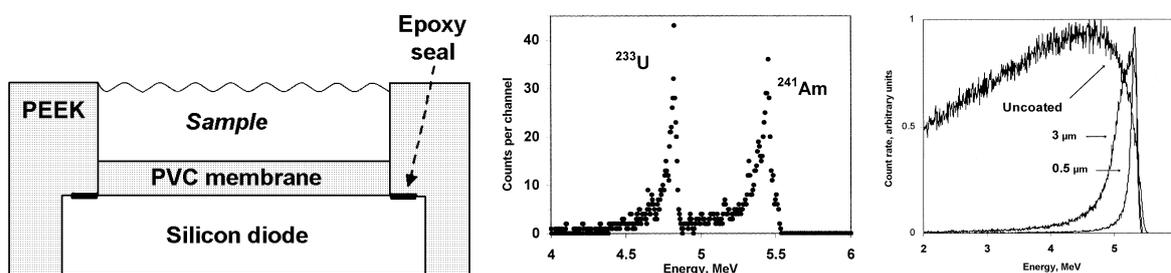


FIGURE 1.12 – Résultats obtenus par Addleman et al. avec leur dispositif[17].

Malgré les avancées dans l'utilisation de membranes sélectives, la mesure directe d'activité α in situ n'est pas encore très répandue. En effet, le polymère de surface peut présenter des défauts ou s'abîmer et mettre en contact direct la surface du détecteur avec le milieu effluent. Les effluents constituent un milieu très agressif pouvant endommager voire détruire le détecteur en cas de contact direct.

Mesures directe à l'air libre : Le gain de performance obtenu avec les diodes PIPS® fut exploité pour le développement de détecteurs fonctionnant à l'air libre. Ces détecteurs sont dotés d'une fine fenêtre (la documentation de CANBERRA indique que le matériau de cette fenêtre, l'aluminium, et son épaisseur, 0,5 μm , ont un effet d'atténuation inférieur à celui d'un revêtement silicium d'épaisseur 1,5 μm ¹⁰) de protection opaque à la lumière

9. membranes chlorure de polyvinyle/acide diéthylhexylphosphorique

10. Pour plus d'informations voir : The Continuous Air Monitoring (CAM) PIPS® ® Detector Properties and Applications

généralement constituée d'aluminium. et permettant le nettoyage de la surface sans endommager le détecteur. Ce type de détecteur est notamment utilisé pour le comptage de filtres dans le cadre du suivi du ^{222}Rn .

Les progrès dans le domaine des semi-conducteurs ont permis l'avènement de détecteurs PIPS® pouvant réaliser une analyse spectrométrique fiable. Cependant, les diodes PIPS® (standard et CAM) ne peuvent pas être mises directement en contact prolongé avec un milieu liquide à analyser. Leur immersion dans un tel environnement entraînerait leur destruction. L'utilisation d'un matériau suffisamment résistant devrait permettre de protéger le détecteur de toute agression par le milieu d'immersion. Le diamant semble être le matériau idéal pour parvenir à cette fin.

1.5 Le diamant dans la mesure nucléaire

1.5.1 Généralités

Intérêt historique

Dès la fin du XX^{ème} siècle, le diamant obtenu par **déposition chimique phase vapeur (CVD)** a été envisagé pour la détection des rayonnements ionisants dans les domaines de la physique des particules et de la physique nucléaire. Le principal intérêt du diamant est sa **résistance au rayonnement**. Cette propriété, d'abord supposée puis vérifiée, est notamment requise pour les détecteurs de vertex du Grand Collisionneur de Hadrons ¹¹ du CERN. Il a été reconnu depuis que les détecteurs diamant sont d'un intérêt particulier dans une myriade de domaines d'application en sciences et technologie.

La fabrication des diamants CVD

La reproduction de la structure cristalline homogène des diamants naturels est au cœur des problématique de R&D des procédés de fabrication de diamant CVD à haute température. De nombreuses entreprises dans le monde se sont spécialisées dans la production et la recherche sur le diamant CVD de très haute qualité (CEA/LIST, NEOCOAT, Diamond Materials, Institut für Angewandte Festkörperforschung, Franhauser Institut...) pour différents types d'applications.

Procédé de dépôt chimique en phase vapeur Les diamants CVD sont synthétisés en chambre réacteur où un mélange de gaz consistant en 98 à 99% d'hydrogène et 1 à 2% de méthane s'écoule à la surface d'un substrat fixé au bas du réacteur. Le flux de gaz est activé par excitation micro-onde. Pendant son écoulement en surface du substrat, des réactions chimiques complexes se font et produisent des radicaux méthyl, du carbone atomique et de l'hydrogène atomique. Différentes phases carbone croissent en surface du substrat,

11. Large Hadron Collider : LHC

notamment le graphite et en faible proportion le diamant. Pendant le processus de croissance, un plasma à température et pression stables est maintenu en surface du substrat afin de favoriser la croissance de la phase diamant au détriment des autres phases du carbone.

Propriétés physiques

Les cristaux de type diamant sont une forme dérivée des **Cubiques à Faces Centrées (CFC)**. La structure cristalline de type diamant est constituée comme suit (figure 1.13) : les atomes de carbone occupent les noeuds d'un réseau CFC ainsi que la moitié des sites tétraédriques de ce réseau. La structure compte 8 atomes pour la maille alors que les structures de type cubique faces centrées classiques en comptent 4 et possède un paramètre de maille $a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$ (où R est le rayon atomique).

La forte compacité de la structure du diamant¹² a deux conséquences importantes : les liaisons covalentes sont probablement la source de la forte résistance aux radiations observées pour le diamant, ainsi que la large bande interdite présageant d'un très faible courant d'obscurité sans avoir recours à une jonction PN ni au refroidissement.

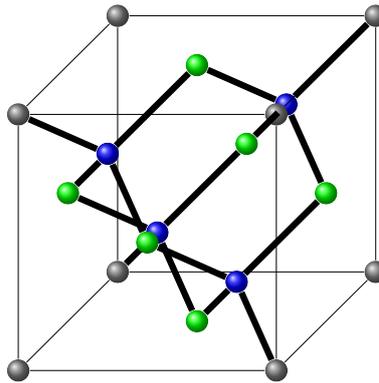


FIGURE 1.13 – Schéma de la maille cubique à faces centrées du diamant

Le diamant est doté d'une bande interdite bien supérieure à celle du silicium pur ($E_g^{\text{Dia}} = 5,46 \text{ eV}^{T=300\text{K}}$ contre $E_g^{\text{Si}} = 1,12 \text{ eV}^{T=300\text{K}}$) et peut être utilisé à de très fortes températures. En comparaison du silicium, il possède de plus fortes valeurs de résistivité ($> 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), de mobilité des porteurs de charge ($\mu^e = 1900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\mu^t = 2300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (tableau 1.2), une faible constante diélectrique $\epsilon = 5,7$ et une énorme valeur de coupure de champ : ($10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$). Les pics thermiques sont limités en raison d'une conductivité thermique six fois plus grande que celle du cuivre ($20 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Collection de charges La distance de collection de charges et l'efficacité de collection de charges (**Efficacité de collection de charge (CCE)**) sont les grandeurs généralement utilisées pour caractériser les détecteur diamant.

12. La compacité du diamant est d'environ 0,34 contre 0,74 pour les CFC classiques

TABLEAU 1.2 – Comparaison des propriétés du diamant et du silicium

Propriété	Diamant	Silicium
Bande interdite (eV)	5,46	1,12
Rigidité diélectrique (V/cm)	10^7	3×10^5
Résistivité intrinsèque ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$> 10^{11}$	2.3×10^5
Densité de porteurs intrinsèque (cm^{-3})	$< 10^3$	1.5×10^{10}
Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1900	1350
Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2300	480
Vitesse de saturation des e^- ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.3×10^7	1.1×10^7
Vitesse de saturation des trous ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.7×10^7	0.8×10^7
Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.52	2.33

La distance de dérive moyenne δ , aussi nommée distance de collection de charge, peut être exprimée comme suit :

$$\delta = \delta_e + \delta_t = (\mu_e \tau_e + \mu_t \tau_t) E \quad (1.24)$$

où

- δ_e et δ_t sont les distances moyennes de dérive des électrons et des trous,
- μ_e et μ_t sont les mobilités des électrons et des trous (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),
- τ_e et τ_t sont les temps de vie des électrons et trous libres,
- E est le champ électrique appliqué (en V).

Pour une particule alpha d'énergie donnée, l'**CCE** η est définie comme le rapport du nombre de charges collectées Q_c sur le nombre total de charges générées Q_0 par la particule α incidente :

$$\eta = \frac{Q_c}{Q_0} \quad (1.25)$$

où

- η est relié à δ par l'équation de Hecht :

$$\eta = \frac{\delta_t}{L} \left[1 - e^{-\frac{\chi}{\delta_t}} \right] + \frac{\delta_e}{L} \left[1 - e^{-\frac{L-\chi}{\delta_e}} \right] \quad (1.26)$$

- L est l'épaisseur du détecteur,
- χ est la profondeur des interactions radiatives mesurées depuis la cathode.

La présence de défauts ou d'impuretés dans le cristal du diamant impacte très sévèrement cette propriété et donc les performances du diamant vis à vis de la détection [18].

1.5.2 Champs d'application

La principale demande pour des détecteurs diamant **CVD**, en physique nucléaire, provient des domaines où les détecteurs classiques (germanium, silicium ...) ne sont pas ef-

ficaces. Par exemple, les expériences avec des faisceaux de haute intensité génèrent des ions lourds, causant de sérieux dommages au détecteur, les fréquences mesurées pouvant atteindre 100 MHz par canal du détecteur.

D'autre part, les activités de retraitement des déchets nucléaires génèrent des effluents, qui, par leur composition chimique, sont des milieux radiologiques et chimiquement extrêmement agressifs. Comme nous l'avons vu précédemment, il n'est pas possible de réaliser de mesure directe en solution sans endommager les détecteurs silicium classiques (barrière de surface, PIPS®...). La forte stabilité du diamant dans des milieux agressifs est un atout non négligeable en vue de la réalisation de mesures d'activité radiologiques in situ.

Le diamant sous irradiation

L'utilisation du CVD permet de faire croître des films diamant d'épaisseur contrôlée. L'implantation d'ions dans la structure cristalline du diamant peut causer des déplacements atomiques, l'amorphisation ou encore la graphitisation de ce dernier en cas d'exposition à des radiations. La principale faiblesse est donc une modification de la liaison C-C par une interaction avec une particule α . La structure des diamants CVD est différente selon le procédé de fabrication utilisé et donc de l'application visée. Sa résistance aux rayonnements dépend donc du type de film diamant.

Le diamant naturel de type IIa a une énergie de seuil de déplacement atomique de 43 eV. Cette énergie est 2,5 fois plus élevée que celle du silicium, un détecteur diamant possédera ainsi une meilleure résistance aux rayonnements que les détecteurs siliciums utilisés.

Avant de permettre la croissance de diamant mono-cristallin de dimension compatible avec une application en détection des rayonnements, la technique CVD a permis l'essor du diamant polycristallin. Ce dernier a été le premier à être utilisé pour réaliser des détecteurs semi-conducteur diamant pour la détection de particules α .

Le diamant polycristallin

Les premiers essais de détecteurs diamants CVD polycristallins (noté pcCVD) pour la mesure α directe ont vu le jour à l'aube des années 2000. Le CEA/LETI a mis au point l'un des premiers prototypes de détecteur diamant en faisant croître le diamant sur un wafer silicium en utilisant le dépôt chimique en phase vapeur par micro-onde. Historiquement, ce détecteur diamant est le premier à permettre une acquisition directement en solution [19]. En outre, la forte tension de surface du diamant le protège de la contamination.

Afin d'être utilisable comme détecteur de particule le diamant CVD doit posséder une forte capacité de transport de charges. Cependant, les défauts, tels que les impuretés et les joints de grain présents dans les structures polycristallines, dégradent les propriétés de transport de charges des détecteurs diamant en limitant la mobilité et/ou le temps de

vie des électrons et trous.

Dans leurs travaux de 2005, S. Wang et al. ont étudié les effets de la polarisation d'un détecteur diamant polycristallin sur son efficacité de collection de charge (CCE), cette dernière dépendant de la tension de polarisation appliquée. Le centroïde du pic de CCE augmente avec le champ électrique appliqué. D'autre part, la distance moyenne de dérive croît initialement de manière linéaire avant de saturer pour des champs forts pour lesquels $E > 70 \text{ kV.cm}^{-1}$ ($\sim 350 \text{ V}$). Ces phénomènes correspondent à la saturation de la longueur de dérive des électrons, causée par les pièges dans le diamant, et à la saturation de la vitesse des électrons en présence de champs électriques élevés.

Plus récemment, le diamant polycristallin a été employé avec succès pour des applications en neutronique et pour la détection de faisceau d'ions à haute intensité. De même, des détecteurs entièrement en diamant polycristallin ont été réalisés à des fins de mesure d'activité α in situ. Cependant, un problème d'inhomogénéité a été rencontré. Ce phénomène est induit par la croissance à partir de grains. Il affecte la CCE ainsi que le courant de fuite des détecteurs diamant polycristallin. Ces défauts, impactant le spectre d'acquisition final, ne permettent pas d'atteindre les performances obtenues avec les diodes PIPS® traditionnelles.

Le diamant monocristallin

L'amélioration des procédés de dépôt CVD a permis la croissance contrôlée de diamant monocristallin (noté scCVD pour single crystal CVD). Ce type de matériau présente les mêmes avantages que le diamant polycristallin sans certains de ses inconvénients. Les diamants monocristallins sont dotés d'une CCE de 100%, d'une efficacité de détection de 100% et d'une stabilité sur le long terme bien meilleure que celle des diamants polycristallins. Il a été rapporté par J.A Duenas en 2014, qu'un détecteur diamant scCVD de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur présente des propriétés de détection et un comportement similaire à un détecteur CAM PIPS® de CANBERRA vis à vis de la mesure d'une source α d'énergie 5,5 MeV [20]. En outre, le détecteur scCVD permettait d'atteindre une résolution de 80 keV pour la détection d'une source triple- α contenant ^{239}Pu , ^{241}Am et ^{244}Cm , là où le détecteur CAM PIPS® atteignait une résolution de 104 keV.

Les détecteurs scCVD réalisés par Duenas et al. ont une surface de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ ceux réalisés par Schirru et al. une de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ [21]. Ces premiers résultats publiés en 2014 sont prometteurs mais montrent les limites des procédés de croissance du diamant monocristallin actuels. Les tailles atteintes ne dépassent pas la dizaine de mm^2 , de fait, ils réduisent leur champ d'application à la recherche et développement technologique. Pour une application à visée industrielle il est nécessaire de disposer de plus grandes surfaces afin d'être le plus représentatif du milieu étudié.

1.6 Bilan

La radioactivité α peut être mesurée par différentes méthodes tels que le comptage ou la spectrométrie. Ces deux méthodes nécessitent la mise en place d'étapes de préparation des échantillons et des précautions vis à vis des risques radiologique et chimique. Cependant, seule la spectrométrie α permet l'analyse de la *structure fine* d'un spectre. Ce sont deux techniques de mesure indirecte dont l'élément principal est le détecteur. De nos jours les détecteurs PIPS® sont majoritairement employés en spectrométrie α et permettent d'atteindre une résolution aussi fine que la dizaine de keV. De plus ils sont fabriqués industriellement et donc disponibles sur le marché auprès de fournisseurs tels que Ortec ou CANBERRA. La diode PIPS® est donc le meilleur candidat pour la détection des particules α .

Une autre voie privilégiée l'utilisation de diamants CVD, en tant que semi-conducteurs, pour la détection. Ces derniers ont pu être employés avec succès dans des domaines tels que la neutronique, la détection des rayonnements β et γ ainsi que d'ions lourds. Or, leur application en spectrométrie α est limitée par le faible parcours des particules α dans la matière ainsi que les faibles résolutions obtenues avec les détecteurs diamant polycristallin. L'avènement du dépôt CVD de diamant mono cristallin a permis la réalisation de détecteurs dotés de propriété de détections voisines des détecteurs PIPS® CAM industriels. Cependant leur résolution rapportée à leur surface de détection (80 keV pour 9 mm²), la difficulté à faire croître de fines épaisseurs de diamant monocristallin sur de grandes surfaces, ainsi que les coûts de fabrication élevés repoussent au futur leur utilisation pour remplacer les détecteurs PIPS® disponibles en 2018. Néanmoins, l'excellente tenue du diamant sous rayonnement et en milieu agressif, ainsi que ses propriétés électriques avec un dopage approprié, sont des atouts pour la réalisation d'une mesure in situ.

1.7 Références

- [1] H. BECQUEREL, M. CURIE et P. CURIE : On radioactivity, a new property of matter. *Nobel lecture*, 1903. [7](#)
- [2] Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. Nudat 2 description. consulté le 22 juin 2017. [7](#)
- [3] J. CHADWICK : The existence of a neutron. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 136(830):692–708, 1932. [7](#)
- [4] I. CURIE et F. JOLIOT : I. production artificielle d'éléments radioactifs - ii. preuve chimique de la transmutation des éléments. *J. Phys. Radium*, 5(4):153–156, 1934. [7](#)
- [5] H. Geiger PH.D. et J.M. Nuttall B.SC. : Lvii. the ranges of the α particles from various radioactive substances and a relation between range and period of transformation. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 22(130):613–621, 1911. [9](#)
- [6] E. ANSOBORLO, J. AUPIAIS et N. BAGLAN : *Dossier de recommandation pour l'optimisation des mesures : Mesure du rayonnement α* . Lavoisier, 2012. [ix](#), [10](#), [11](#), [13](#), [18](#), [24](#), [27](#)
- [7] WIKIPEDIA : Pouvoir d'arrêt (rayonnement ionisant). dernière consultation le 04/12/2018. [10](#)
- [8] WIKIPEDIA : Formule de bethe. dernière consultation le 04/12/2018. [11](#)
- [9] G. F. KNOLL : *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010. [ix](#), [13](#), [24](#), [27](#), [28](#), [29](#)
- [10] H. SURBECK : Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films. *Applied Radiation and Isotopes*, 53(1–2):97 – 100, 2000. [14](#)
- [11] Y. RANEBO, N. NIAGOLOVA, N. ERDMANN, M. ERIKSSON, G. TAMBORINI et M. BETTI : Production and characterization of monodisperse plutonium, uranium, and mixed uranium plutonium particles for nuclear safeguard applications. *Analytical Chemistry*, 82(10):4055–4062, 2010. [14](#)
- [12] U. FANO : Ionization yield of radiations. ii. the fluctuations of the number of ions. *Phys. Rev.*, 72:26–29, Jul 1947. [19](#)
- [13] OPTIQUE-INGÉNIEUR : Cours sur les semis-conducteurs, 2018. dernière consultation le 29/09/2018. [20](#), [22](#)
- [14] ORTEC : *Introduction to charged particule detectors*. [ix](#), [28](#), [29](#)

- [15] O.B. EGOROV, R.S. ADDLEMAN, M.J. O'HARA, T. MARKS et J.W. GRATE : Direct measurement of alpha emitters in liquids using passivated ion implanted planar silicon (pips) diode detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 537(3):600 – 609, 2005. [ix](#), [29](#), [30](#), [31](#)
- [16] A. COURTI, F. GOUTELARD, P. BURGER et E. BLOTIN : Development of a β -spectrometer using {PIPS} technology. *Applied Radiation and Isotopes*, 53(1-2):101 – 108, 2000. [30](#)
- [17] R. S. ADDLEMAN, M. J. O'HARA, J. W. GRATE et O. B. EGOROV : Chemically enhanced alpha-energy spectroscopy in liquids. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263(2):291–294, Jan 2005. [ix](#), [31](#)
- [18] A. TARUN, S.J. LEE, C.M. YAP, K.D. FINKELSTEIN et D.S. MISRA : Impact of impurities and crystal defects on the performance of cvd diamond detectors. *Diamond and Related Materials*, 63:169–174, 2016. 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons – NDNC 2015. [34](#)
- [19] P. BERGONZO, F. FOULON, A. BRAMBILLA, D. TROMSON, C. JANY et S. HAAN : Corrosion hard cvd diamond alpha particle detectors for nuclear liquid source monitoring. *Diamond and Related Materials*, 9(3):1003 – 1007, 2000. [35](#)
- [20] J.A. DUEÑAS, J. de la TORRE PÉREZ, A.M. SÁNCHEZ et I. MARTEL : Diamond detector for alpha-particle spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 90:177 – 180, 2014. [36](#)
- [21] F. SCHIRRU, D. CHOKHELI et M. KIS : Thin single crystal diamond detectors for alpha particle detection. *Diamond and Related Materials*, 49:96 – 102, 2014. [36](#)

Chapitre 2

Les sources α et la chimie des actinides

Sommaire

2.1 Introduction	43
2.2 Les sources radiologiques α	43
2.2.1 Caractéristiques des sources	44
2.2.2 Méthodes de fabrication des sources	45
Dépôt direct par évaporation de solvant	45
Coprécipitation	46
Électrodéposition des actinides	46
Électroprécipitation des actinides	46
2.3 Chimie des actinides en solution aqueuse	47
2.3.1 Notations	48
Constantes d'équilibre de complexation	48
Constantes de solubilité	49
Équilibres Redox	49
2.3.2 Contraction actinidique	50
2.3.3 États d'oxydation des actinides en solution	50
Stabilité thermodynamique	51
Stabilité cinétique	54
Caractéristiques générales des cinétiques des réactions redox	54
Réactions entre ions d'un même élément	54
Réactions entre ions de deux actinides	55
2.4 Solubilité et hydrolyse des cations actinides	55
2.4.1 Structure de l'ion actinide aqua	56
2.4.2 Actinides trivalents	56
2.4.3 Actinides tétravalents	57
Cas du thorium	59
Cas de l'uranium	59

Cas du neptunium	60
Cas du plutonium	60
2.4.4 Actinides pentavalents	61
2.4.5 Actinides hexavalents	63
2.4.6 Élargissement aux autres réactions de complexation	64
2.5 Électroprécipitation des actinides	65
2.5.1 Principe de fonctionnement	65
Influence des différents paramètres	68
2.5.2 Modélisation simplifiée de l'électroprécipitation d'un cation acti- nide en surface de cathode	69
Géométrie du domaine modélisé	70
Équations de transport et réaction	70
Conditions à la cathode	71
Réactions globales à l'équilibre	71
Conditions à la limite de la couche de diffusion	71
Gradient de pH au voisinage de la cathode	71
Réaction d'hydrolyse d'un actinide : cas de l'américium trivalent	73
Précipitation et condition de sursaturation	74
Modélisation de solutions d'américium à différents pH	76
2.6 Bilan	77
2.7 Références	78

2.1 Introduction

Dans le domaine de la mesure nucléaire, la spectrométrie α est un outil utilisé pour l'identification des actinides et de leurs descendants. La structure électronique des actinides est à l'origine d'un grand nombre de degrés d'oxydation possibles dont découlent leurs propriétés chimiques. Leur structure nucléaire leur confère des propriétés non seulement de fission spontanée (noyau fissile) ou induite (noyau fertile), mais permet également de les retrouver comme émetteurs α , β et/ou γ . La mesure de leur activité radiologique par spectrométrie α , notamment dans le cadre de la problématique de la gestion des déchets nucléaires, quelle que soit leur origine, permet leur identification et leur quantification de façon précise, jusqu'à des concentrations aussi faibles que 10^{-12} mol.L⁻¹ ou des activités volumiques de 5 mBq.L⁻¹. Cependant, le faible parcours des particules α dans la matière condensée (de l'ordre de quelques dizaines de μm) rend difficile leur quantification au sein d'un échantillon. La transformation de l'échantillon en une source radiologique α devient alors indispensable. La préparation de ces sources α s'appuie sur la formation de précipités d'actinides au sein d'un sel ou d'un hydroxyde et est fortement dépendante de la composition chimique de l'échantillon. Aussi, existe-t-il différentes méthodes de fabrication de sources radiologiques à partir de solutions contenant des actinides. Ce chapitre présente les procédés de fabrication de sources α et la chimie des actinides, de façon à s'approcher de la réalisation de mesure directes in situ. Pour cela, il faut identifier une méthode compatible avec la formation et le maintien d'une source radiologique directement en surface d'un détecteur immergé dans l'échantillon.

2.2 Les sources radiologiques α

Dans le chapitre précédent, la forte dépendance de la spectrométrie α à la qualité de la source a été explicitée : la qualité de la source radiologique conditionne la qualité des analyses. Le procédé de mesure par spectrométrie α , détaillé dans la figure 2.1, nécessite la transformation d'une solution contenant l'émetteur α étudié en un dépôt, sous forme de sels ou d'hydroxyde par exemple, afin de former une source radiologique sur un disque métallique.

Le pouvoir d'arrêt des particules α est très élevé, impliquant que leur parcours dans la matière est extrêmement réduit [1] (tableau 2.1). La moindre impureté présente dans la solution "source" sera également présente dans le dépôt réalisé et si elle se trouve sur le trajet des particules α , elle atténuera leur énergie, conduisant à la dégradation de la résolution du spectre d'acquisition (voir chapitre 1 sections 1.2.3 et 1.3.4). La préparation de la source requiert donc un soin tout particulier vis-à-vis de son épaisseur et de sa composition.

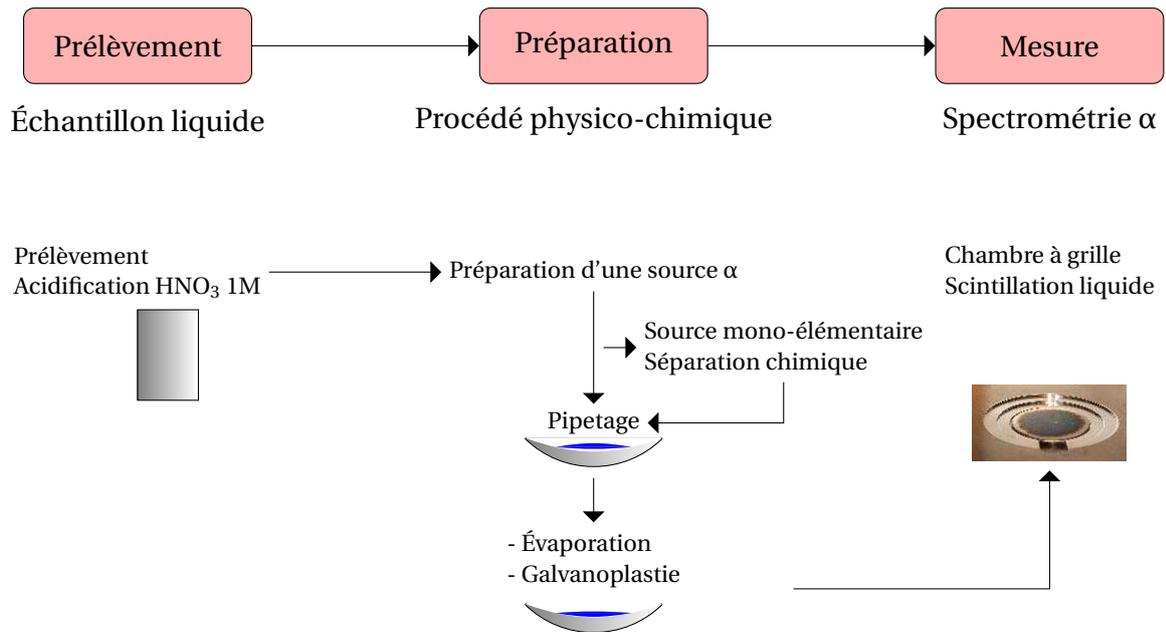


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié d'un procédé de mesure par spectrométrie α

TABLEAU 2.1 – Parcours des α et distance entre ionisations primaires dans un matériau de masse volumique 1 g.cm^{-3}

Particule	Énergie (keV)	Parcours (μm)	Pouvoir d'arrêt ($\text{keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$)	Distance entre ionisation primaire (nm)
Électron	1	0,053	/	4,28
	100	141	0,417	215
	450	1500	0,21	460
α	1000	5,3	264	0,19
	10000	108	56	1,4

2.2.1 Caractéristiques des sources

La source α répond à un besoin : suivi d'un processus de traitement, vérification d'un seuil de relargage, source cible, caractérisation des effluents, mesure environnementale... Elle présente des spécificités propres à la méthode de fabrication retenue. Généralement, les spécificités suivantes sont retenues :

- ◇ les propriétés du substrat (composition, propriétés physiques et chimiques, géométrie...);
- ◇ la nature de la couche déposée : hydroxyde, métal, oxyde, sel...;
- ◇ la structure du dépôt : polycristallin, amorphe, vitreux...;

Les sources α sont réalisées à partir d'échantillons liquides contenant les radionucléides à mesurer (figure 2.1). La préparation de ces sources nécessite l'utilisation de solutions exemptes d'impuretés. Pour cela, l'emploi de procédés de séparation radiochimique extrêmement performants est indispensable.

Le phénomène d'auto-absorption étant inévitable, il impose une contrainte forte sur l'homogénéité des dépôts et sur la pureté de la source (figure 2.2). En effet, l'importante

perte d'énergie des particules α due à leur grand pouvoir d'ionisation implique que les spécifications les plus importantes portent généralement sur l'épaisseur et l'uniformité des dépôts [2].

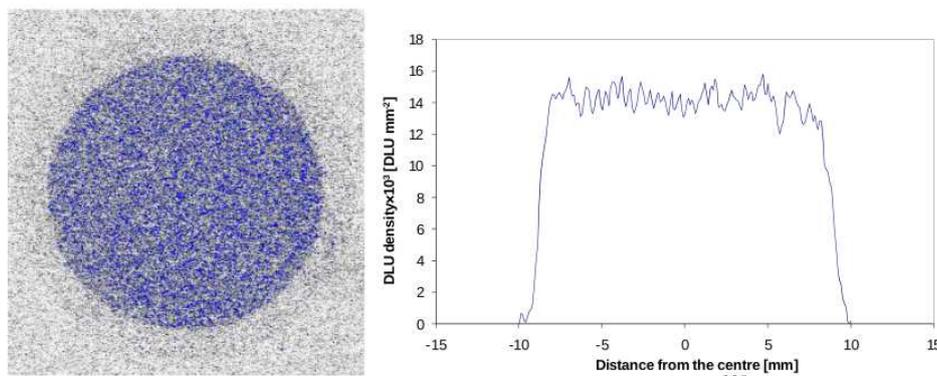


FIGURE 2.2 – Observation d'une source d'uranium 238 par autoradiographie, (DLU/ mm^2 : Digital Light Units per area) [3].

2.2.2 Méthodes de fabrication des sources

La fabrication de sources α peut se faire selon différentes méthodes dont le choix repose sur l'expertise de l'opérateur. Néanmoins, toutes peuvent nécessiter des étapes de préparation et de séparation chimique pour la réalisation des solutions mère.

Dépôt direct par évaporation de solvant

Une petite quantité connue de solution est déposée sur un support à l'aide d'une pipette. Après évaporation du solvant, le dépôt est calciné afin d'assurer son adhérence et d'éliminer les impuretés volatiles.

L'homogénéité du dépôt dépend de la mouillabilité de la surface par la solution. Le dépôt obtenu a une surface de quelques mm^2 , est centré aléatoirement et n'est donc pas reproductible d'un essai à l'autre. Tous les sels contenus dans la goutte se retrouvent concentrés sur la faible surface du dépôt, rendant ce dernier plutôt épais (de 1 à 10 μm) par rapport au parcours des particules α dans la matière.

Cette méthode est rapide, relativement facile à mettre en œuvre et possède un rendement de déposition de 100%. En dehors de la prise en compte de sa stabilité thermique, la nature du substrat importe peu. Elle est aussi intéressante sur le plan qualitatif pour la recherche rapide des émetteurs α . En revanche elle n'est pas sélective : en l'absence d'étape de séparation, toutes les impuretés présentes en solution se retrouvent dans le dépôt. Il est préférable d'utiliser une autre méthode pour les solutions salines contenant des espèces non volatiles ou résistantes à la calcination. Généralement, les sources préparées par dépôt direct sont trop épaisses et impropres à la spectrométrie α et cela malgré les étapes de séparation radiochimique réalisées pour l'obtention d'un produit pur. Une étape d'absorption sur substrat sélectif avant le comptage α est alors nécessaire.

Coprécipitation

La coprécipitation (syncristallisation et adsorption) fut employée par les époux Curie et permit la découverte du radium. Elle repose sur le principe de précipitation d'un composant mineur, le radionucléide, en même temps que la précipitation d'un composant majeur avec lequel il est possible de fabriquer un sel insoluble. Le terme de syncristallisation est utilisé dans le cas où les deux composants du sel sont isomorphes (c'est-à-dire de même structure), dans le cas contraire, le radionucléide ne peut s'intégrer à la structure cristalline du sel précipité et est adsorbé à la surface des grains composants le précipité et l'on parle alors d'adsorption.

Électrodéposition des actinides

L'électrodéposition consiste à réduire un cation métallique sous forme ionique en solution pour former un dépôt métallique à la surface d'une électrode. Il s'agit donc d'un procédé électrochimique. En raison du caractère très réducteur des actinides, leur électrodéposition sous forme métallique en solution aqueuse est très difficilement réalisable (tableau 2.2).

TABLEAU 2.2 – Potentiels standards des principaux actinides [4–7].

Réduction	E^0 (V/ENH), I=0, T=25°C
$U^{3+} + 3e^- \rightarrow U^0$	$-1,795 \pm 0,020$
$Np^{3+} + 3e^- \rightarrow Np^0$	$-1,772 \pm 0,020$
$Pu^{3+} + 3e^- \rightarrow Pu^0$	$-2,000 \pm 0,009$
$Am^{3+} + 3e^- \rightarrow Am^0$	$-2,068 \pm 0,016$
$Cm^{3+} + 3e^- \rightarrow Cm^0$	$-2,06 \pm 0,03$

Pour cette raison, la réduction des cations actinides à l'état métallique est impossible en solution aqueuse.

Électroprécipitation des actinides

L'électroprécipitation consiste à faire précipiter un cation métallique présent en solution (hydroxyde, carbonate, sulfure...) en surface d'une électrode polarisée cathodiquement. La réduction du solvant (H_2O), mais aussi des espèces réductibles présentes dans le milieu (O_2 , H_3O^+ , NO_3^- , ...) se traduit par une augmentation du pH en surface de la cathode. Cette augmentation du pH entraîne l'hydrolyse des cations métalliques. Ils ne sont alors pas réduits, mais le résultat est l'apparition d'un dépôt d'hydroxyde (et/ou carbonates, sulfures, ...) sur la cathode. Ce dernier est ensuite calciné pour obtenir une couche adhérente.

Si l'on étudie l'électrolyse d'une solution de nitrate de sodium à 0,3 M, de pH compris entre 1,5 et 4,5 et acidifiée avec HNO_3 , les réactions électrochimiques à considérer sont les suivantes [8] :

- ◇ $2e^- + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2O$
- ◇ $2H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2(g) + 2H_2O$
- ◇ $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$
- ◇ $NO_3^- + 3H_2O + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + 6OH^-$
- ◇ $NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 10OH^-$

On constate le dégagement des gaz H_2 et N_2 ainsi que la modification du pH durant l'électrolyse. L'électroprécipitation fait donc intervenir deux phénomènes, la décomposition du solvant et l'hydrolyse des actinides, et peut être réalisée en phase organique comme en phase aqueuse. Cependant, le solvant organique utilisé devra être polaire et rendu conducteur par un très faible ajout d'eau et d'acide. Les temps de mise en œuvre varient de 15 à 180 minutes en solution aqueuse [8] contre 5 à 10 minutes en milieu organique [2, 8].

La préparation de sources radiologiques α nécessite donc un soin tout particulier dans les étapes de traitement de l'échantillon pour l'obtention d'une pureté chimique très élevée et ainsi s'affranchir de matière parasite pouvant impacter la source, mais aussi dans le choix de la méthode la plus adaptée pour les besoins de la mesure. Toutes les méthodes de fabrication sont des méthodes destructrices en raison de l'étape de calcination du dépôt radiologique. Cette étape induit un changement de structure du dépôt par un procédé thermique. Les méthodes de dépôt direct en phase aqueuse et en phase organique ainsi que la co-précipitation utilisent l'évaporation pour former un sel ou des cristaux. L'évaporation du solvant constitue une altération de l'échantillon difficilement réversible. Le passage vers une mesure *in situ* permettrait d'éviter cette étape. L'électro-précipitation semble être la méthode la plus adaptée pour réaliser cette mesure *in situ*.

Avant d'aborder l'électro-précipitation des actinides de manière plus approfondie, il convient de présenter certaines propriétés des actinides en milieu aqueux.

2.3 Chimie des actinides en solution aqueuse

Les principaux émetteurs α mesurés appartiennent au groupe des actinides. Ces éléments sont dotés d'une chimie très riche en présence d'autres espèces. La connaissance de cette chimie est requise à des fins analytiques. De plus, le faible parcours des particules α dans la matière rend leur détection difficile, d'où les méthodes de préparation de sources présentées précédemment.

La famille des actinides, ou An, commence avec le thorium ($Z = 90$) et se termine avec le lawrencium ($Z = 103$) (tableau 2.3). Il s'agit d'une série d'éléments de transition interne correspondant au remplissage de la sous-couche électronique 5f. À leur découverte, ils furent considérés comme analogues aux lanthanides et leurs propriétés physico-chimiques furent souvent comparées. Cependant, là où les lanthanides sont plutôt homogènes du point de vue de leurs comportements chimiques, les actinides s'en démarquent.

TABLEAU 2.3 – Présentation des actinides

Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Symbole	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Avant d'aller plus loin, il convient de présenter la notation employée pour traiter de la chimie des actinides en solution aqueuse.

2.3.1 Notations

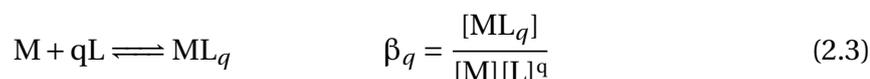
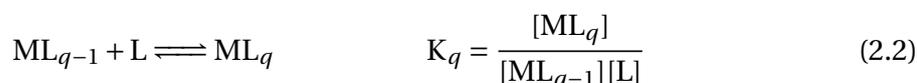
Constantes d'équilibre de complexation

Soit la réaction de complexation de m cations actinides An avec q ligands L selon l'équation :

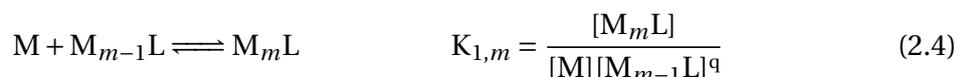


la notation $\beta_{q,m}$ est utilisée pour exprimer la constante d'équilibre de complexation (dite "constante de stabilité" pour un équilibre écrit dans ce sens).

Les notations suivantes sont les plus utilisées (OCDE AEN¹, IUPAC...) pour les réactions de complexation des cations métalliques M :



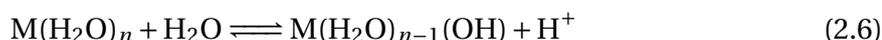
Dans le cas de l'addition d'un ion métallique, c'est-à-dire de la formation d'un complexe polynucléaire, la notation suivante est utilisée :



L'équation suivante fait référence à la constante de formation globale du complexe M_mL_q :



L'indice m peut-être omis s'il est égal à 1, dans ce cas $\beta_{q,m}$ s'écrit β_q . Dans les cas considérés, OH^- est traité comme un ligand comme les autres. En solution aqueuse, M n'existe pas, il s'agit toujours d'un complexe $M(H_2O)_n$. Quand une réaction utilise H_2O comme réactif pour former des complexes hydroxo, on peut avoir une réaction du type :



1. Agence pour l'énergie nucléaire (AEN), agence spécialisée de l'Organisation de Coopération et de Développement Économiques

où

$M(H_2O)_n$ est un complexe aqua,

$M(H_2O)_n(OH)$ est un complexe hydroxo.

Cet équilibre est strictement équivalent et a la même constante que :



La formation de complexes du type $M_mL_qH_r$ se fait en plusieurs étapes : expérimentalement, les constantes de formation de tels complexes sont obtenues par ajout de ligands sous forme protonée à un cation métallique en solution. Lorsque la formation de ces complexes nécessite la déprotonation de ce ligand, ici noté HL, les constantes d'équilibre associées arborent une astérisque :



Si un ligand protoné est ajouté et est coordonné comme tel avec le cation métallique, la constante d'équilibre associée n'arbore pas d'astérisque :



Constantes de solubilité

Par convention, les constantes d'équilibre impliquant un composé soluble sont nommées "constantes de solubilité" ou produit de solubilité :



$K_{s,0}$ est le produit de solubilité, l'indice "0" signifie que la réaction d'équilibre implique uniquement des espèces aqueuses non complexées.

Équilibres Redox

Le potentiel standard d'un couple Redox (noté Ox/Red), E° , est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) et est relié à la constante d'équilibre K° et à l'enthalpie libre $\Delta_r G_m^\circ$ de la réaction :



et :

$$E^\circ = -\frac{1}{nF} \Delta_r G_m^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K^\circ \quad (2.14)$$

avec n le nombre d'électrons mis en jeu et F la constante de Faraday (correspondant à la charge d'une mole d'électrons).

Les outils de calcul de composition de systèmes chimiques à l'équilibre font souvent appel à la notion d'activité de l'électron en solution aqueuse. Dans ces conditions, la constante d'équilibre K° est définie pour la demi-réaction suivante :



$$K = \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}} \times a_{e^-}^n} \quad (2.16)$$

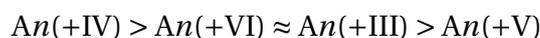
$$pe = \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} + \frac{1}{n} \log K \quad (2.17)$$

Ainsi le pe d'un milieu est une indication de son pouvoir oxydant (pe élevé) ou réducteur (pe faible).

2.3.2 Contraction actinidique

L'augmentation du numéro atomique des actinides dans la classification périodique des éléments s'accompagne de la diminution du rayon ionique, on parle alors de **contraction actinidique**. Grâce à cela, il est possible de prédire, dans l'approximation d'une interaction ionique², qu'un ion d'un élément de numéro atomique plus élevé aura une réactivité chimique supérieure à celle d'un élément ayant un numéro atomique plus faible. En l'absence de contraintes stériques, cette propriété est vraie pour les degrés d'oxydation +III et +IV mais pas pour les degrés d'oxydation +V et +VI.

Pour un même actinide, le classement de réactivité par degré d'oxydation est le suivant :



2.3.3 États d'oxydation des actinides en solution

Les cations actinides peuvent exister sous plusieurs états d'oxydation (ou degré d'oxydation, noté DO), du DO +II au +VII³, en solution aqueuse (tableau 2.4). Les états trivalent, tétravalent, pentavalent et hexavalent sont les degrés d'oxydation les plus courants pour les actinides. Les principales réactions des couples redox considérés dans ce chapitre sont les suivantes :

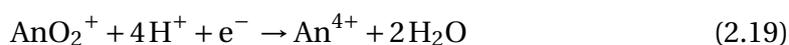
2. Interaction ionique : interaction formalisée par la densité de charge ionique correspondant au rapport entre la charge et le rayon des ions, cela correspond à la **dureté au sens de Pearson**

3. Pour la suite, la notation DO +X sera allégée en DO X

◇ Couple An_{VI}/An_V :



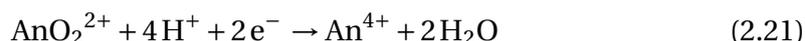
◇ Couple An_V/An_{IV} :



◇ Couple An_{IV}/An_{III} :



◇ An_{VI}/An_{IV} :



Remarque : Au degré d'oxydation V et VI, les actinides ont l'aptitude à former des entités oxo-cations de forme linéaire, l'appellation actinyle est alors utilisée pour signifier la présence d'une forme trans-dioxo AnO_2^{n+} .

TABLEAU 2.4 – États d'oxydation connus des actinides en solution aqueuse. En rouge est noté l'état d'oxydation le plus stable de chaque actinide.

Z	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Symbole	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
État d'oxydation		II				(II)	II	(II)	(II)	(II)			(II)	II	
	III			III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III
		IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV						
			V	V	V	V	V								
				VI	VI	VI	VI								
					VII	VII	VII								

En raison de leur configuration électronique, chaque actinide dispose d'un état d'oxydation plus stable que les autres, on parle de degré d'oxydation préférentiel. Comme le montre le tableau 2.4, au sein de la série, le degré d'oxydation stable augmente de l'actinium (DO III) à l'uranium (DO VI) avant de descendre jusqu'à l'américium (DO III). Au-delà, il ne varie plus sauf pour le nobélium (DO II).

Remarque : Ce travail de thèse s'est intéressé à l'électrodéposition du thorium (IV), de l'uranium (VI) et de l'américium (III). Il convient de présenter les notions relatives à la stabilité thermodynamique et cinétique des actinides en solution aqueuse.

Stabilité thermodynamique

La stabilité de ces états d'oxydation varie fortement d'un actinide à l'autre et, pour certains d'entre eux, plusieurs états d'oxydation peuvent même coexister en solution (figure 2.3). Le cas le plus représentatif de ce phénomène est le plutonium : la différence entre les potentiels redox pour Pu(III), Pu(IV), Pu(V) et Pu(VI) sur une plage de pH donnée est faible (figure 2.4).

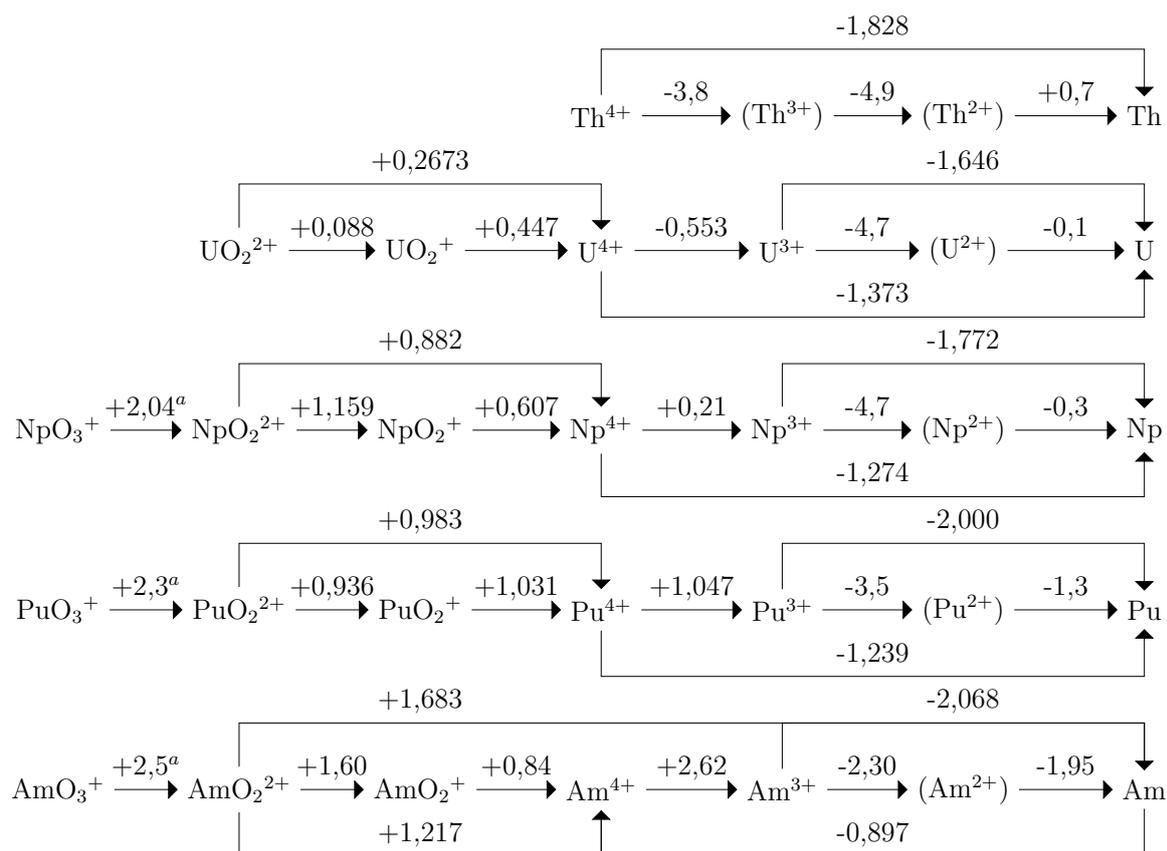
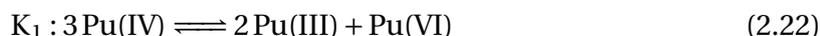


FIGURE 2.3 – Diagramme des potentiels standards de réduction des actinides (valeurs en V/ENH), ^a indique que le solvant est HClO₄ à 1 mol.L⁻¹ [9].

De plus, le Pu(III) est un très fort agent de réduction pouvant s'oxyder dans l'eau. Pu(IV), U(IV) et Np(IV) sont stables en solution acide, même en présence d'oxygène. Pu(IV) est stable à de faibles concentrations en solution acide même en présence d'oxygène, mais la similarité des potentiels redox de Pu(VI)/Pu(V), Pu(V)/Pu(IV), Pu(IV)/Pu(III) (figure 2.4) rend difficile le maintien de fortes concentrations de plutonium à un unique état d'oxydation. Ce phénomène est dû à la très forte tendance du plutonium à la dismutation :



ou



avec

$$\diamond K_1 = K_2[\text{H}^+]^{-4}$$

Pour $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, à 25 ° : K_1 vaut 9×10^{-3} en milieu HClO₄, $1,8 \times 10^{-3}$ en milieu HCl et 4×10^{-7} en milieu HNO₃.

L'état tétravalent de l'américium est beaucoup moins stable que les autres actinides de DO IV (figure 2.3). Sa stabilisation au DO IV en solution aqueuse requiert l'utilisation de complexants forts tels que les fluorures, le phosphate ou les ligands polyoxométalate. Ces ligands forment des complexes forts avec les actinides tétravalents.

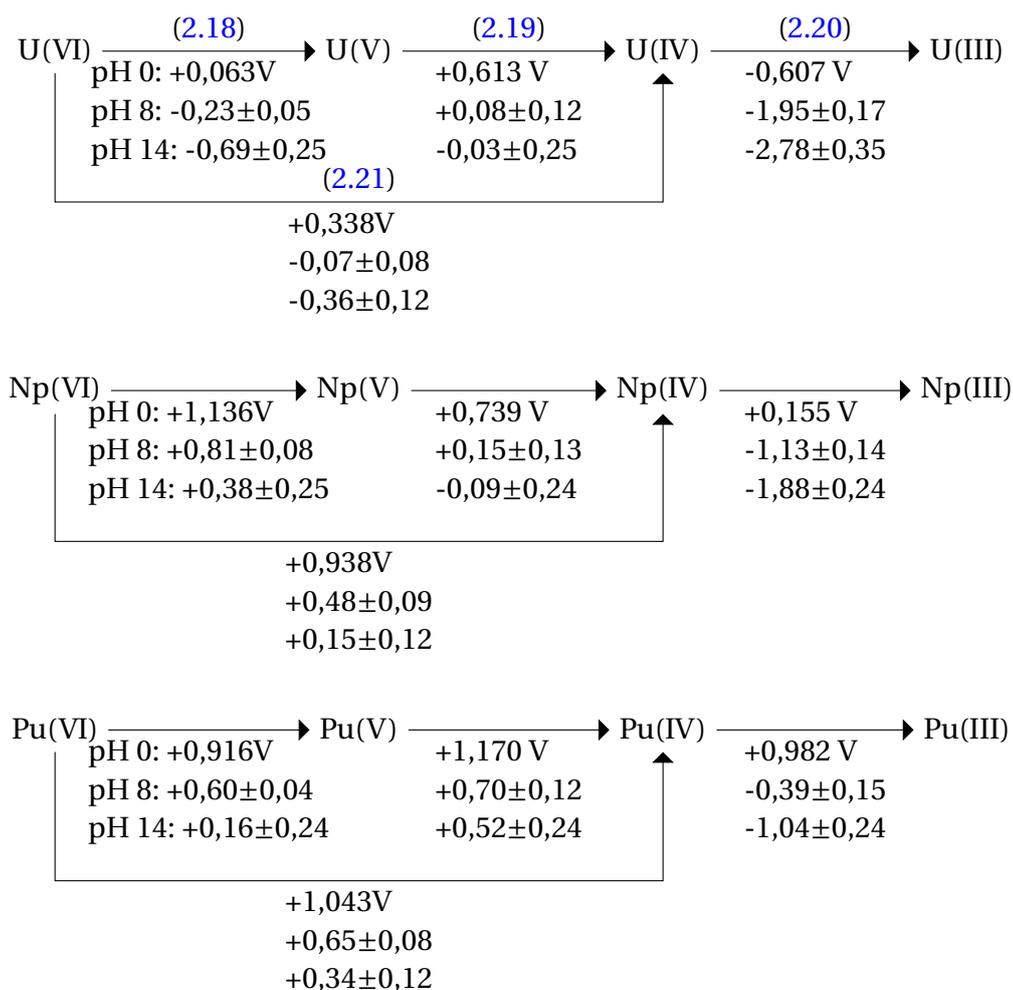


FIGURE 2.4 – Diagramme des potentiels de réduction de l'uranium, du neptunium et du plutonium pour HClO_4 1 M, pH = 8 et NaOH 1 M.

Le degré d'oxydation V est l'état thermodynamiquement le plus stable pour Np (tableau 2.4 et figure 2.3). Bien que très stable, NpO_2^+ peut se dismuter en Np(IV) et Np(III) pour de fortes concentrations de neptunium et en milieu acide (≤ 8 M HNO_3). UO_2^+ et PuO_2^+ sont très sujets à la dismutation mais deviennent de plus en plus stables pour des faibles concentrations ou des pH plus alcalins (figure 2.4). Par ailleurs, PuO_2^+ est la forme dissoute prédominante du plutonium dans l'eau naturelle[10]. AmO_2^+ est un fort agent d'oxydation pouvant être réduit en An(III) par la radiolyse α ou dismuté en Am(III) et Am(VI) :



Présent sous forme AnO_2^{2+} en solution aqueuse, l'état d'oxydation hexavalent des actinides est connu de l'uranium à l'américium. UO_2^{2+} est la forme la plus stable de l'uranium en solution et est le cation actinyle (VI) le plus stable (figure 2.3). La stabilité des cations actinyle (VI) est classable comme suit :



Stabilité cinétique

Les données disponibles dans la littérature sont incomplètes ou datées. Cependant, elles permettent une première appréciation vis à vis de la stabilité cinétique des actinides.

Caractéristiques générales des cinétiques des réactions redox

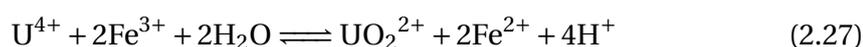
Les réactions redox des actinides sont classables en deux catégories :

Réaction de simple échange d'électron : cinétique rapide.



Réaction avec création ou rupture de liaison M-O : cinétique lente.

1) Création d'une liaison M-O :



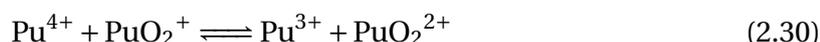
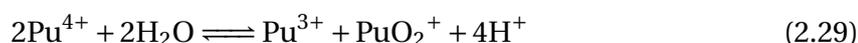
2) Rupture de liaison M-O :



Pour ce type de réaction, l'augmentation de la concentration en H^+ favorise le sens direct de la réaction en cas a rupture de liaison M-O et la défavorise en cas de création de liaison M-O.

Réactions entre ions d'un même élément

Dismutation La dismutation d'un actinide IV fait intervenir deux réactions successives et concurrentes :



L'étape (2.29) implique deux créations de liaison M-O et est cinétiquement lente. À l'inverse, l'étape (2.30) qui n'implique que des transferts d'électrons est une étape rapide. La loi de vitesse dans HClO_4 (force ionique = 1), et à 25 °C s'écrit :

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = [\text{Pu}^{4+}]^2(k_1[\text{H}^+]^{-3} + k_1^1[\text{H}^+]^{-4}) - [\text{Pu}^{3+}][\text{PuO}_2^+](k_2[\text{H}^+] + k_2^1) \quad (2.31)$$

La stabilité thermodynamique et cinétique permet de faire coexister plusieurs états d'oxydation d'un même élément en solution. Dans le cas du plutonium, quatre états redox peuvent coexister en même temps en milieu non complexant.

Réactions entre ions de deux actinides

En solution aqueuse, deux actinides au même degré d'oxydation peuvent réagir entre eux. La réduction de Pu(IV) par U(IV) en milieu HClO₄ (I= 2) à 25 °C est une bonne illustration :



avec la loi de vitesse suivante :

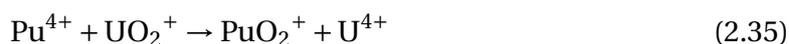
$$-\frac{d[\text{U(IV)}]}{dt} = k[\text{U(IV)}][\text{Pu(IV)}][\text{H}^+]^{-1,96} \quad (2.33)$$

avec $k = 31,4 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Le mécanisme probablement impliqué dans cette réaction serait :



qui est une étape lente, suivie de :



2.4 Solubilité et hydrolyse des cations actinides

Dans les sections précédentes, il a été vu qu'en milieu aqueux la réduction des actinides sous forme métallique n'était pas possible. L'électrodéposition classique n'est pas envisageable pour la préparation de sources radiologiques α à partir d'actinides. Cependant, la stabilité des ions actinides (An) aux différents degrés d'oxydation (DO) en solution aqueuse est impactée par des phénomènes de modification de la structure de l'ion hydraté : l'hydrolyse. De plus, en solution aqueuse, les actinides U, Np, Pu et Am, au degré d'oxydation V et VI, existent sous forme d'oxycation MO_2^+ et MO_2^{2+} et cela même en solution très acide. Cette aptitude à l'hydrolyse est utilisée par les procédés d'électroprécipitation pour la préparation de sources α contenant des hydroxydes d'actinide insoluble (section 2.2.2). L'hydrolyse des actinides est ainsi au cœur de la préparation des sources radiologiques α par électroprécipitation.

Cependant, l'hydrolyse des ions actinides en solution aqueuse complique la mise en œuvre de mesure quantitative. En effet, les hydroxydes d'actinides sont insolubles et s'adsorbent sur tout type de surface (paroi, colloïde...) ce qui peut perturber la mesure. De plus, la variation du pH en solution peut modifier significativement les équilibres entre les états d'oxydation (section 2.3.3).

2.4.1 Structure de l'ion actinide aqua

L'hydratation d'un cation actinide est un phénomène critique pour le comportement structural et chimique des complexes en phase aqueuse.

La formation de complexes se fait par l'expulsion de molécules d'eau en sphère d'hydratation interne de l'actinide et du ligand d'où découle la stabilité thermodynamique du complexe formé [11].

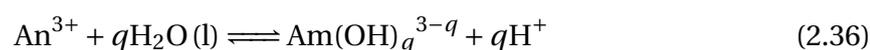
Le nombre d'hydratation ($n_{\text{H}_2\text{O}}$) est de :

- ◇ 8 à 9 pour les actinides trivalents (diminution le long de la série de transition),
- ◇ 9 pour les actinides tétravalents (jusqu'à 12 pour Pu^{4+}) [11, 12]
- ◇ 5 pour les actinides pentavalents [11, 13–16],
- ◇ 5 pour les actinides hexavalents [11, 13, 15–18].

2.4.2 Actinides trivalents

L'état trivalent des actinides a été le plus étudié [5, 7, 19–21]. Ces études ont mis en œuvre différentes techniques d'analyse comme les mesures spectroscopiques [19], l'extraction par solvant [22], des expériences sur leur solubilité [23] et d'autres techniques encore [24]. La faible solubilité d' $\text{An}(\text{OH})_3$ en solution neutre/basique empêche l'utilisation conventionnelle de la spectroscopie d'absorption. Ce problème fut résolu par l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence résolue dans le temps, qui permet la mesure à de très faibles concentrations présentes en solution neutre/basique [19].

Les réactions d'hydrolyse des $\text{An}(\text{III})$ peuvent s'écrire sous la forme :



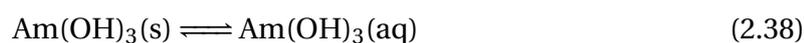
avec $q = 1, 2$ et 3 .

Les valeurs de $^*\beta_{q,m}$ de ces réactions d'hydrolyse sont compilées dans le tableau 2.5.

La solubilité de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ est dépendante du degré de cristallinité de la phase, qui varie lors de son vieillissement. La taille de la particule est aussi un facteur important car elle est affectée par le processus de vieillissement et l'auto irradiation due à l'activité α de l'américium, plus particulièrement dans le cas de l'isotope ^{243}Am (tableau 2.5).



Pour un pH compris entre 11 et 13, $\text{Am}(\text{OH})_3$ est l'espèce prédominante (figure 2.5) et la solubilité totale de l'américium est comprise entre 10^{-10} et 10^{-11} mol.L $^{-1}$. Dans ces conditions, l'utilisation de l'équilibre :



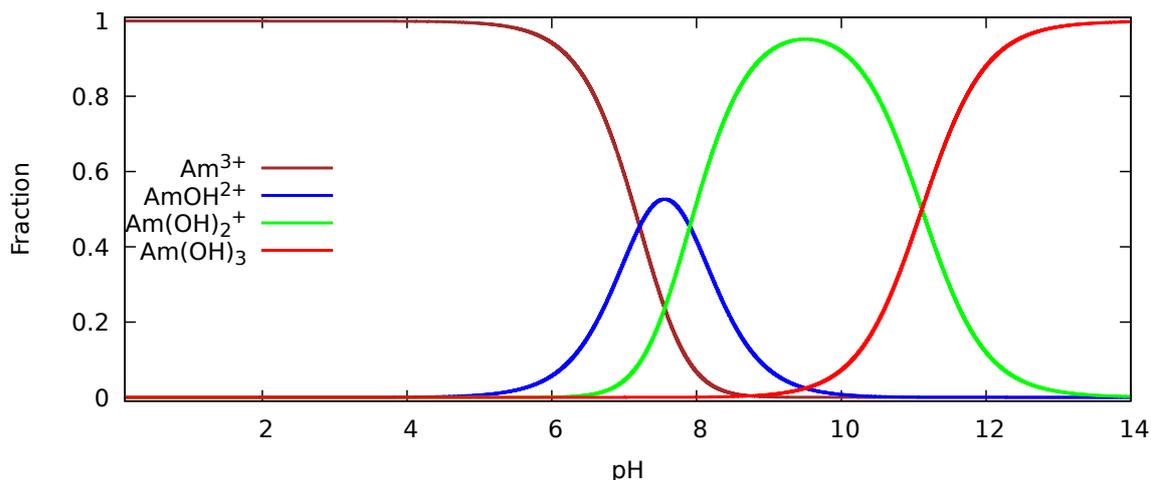


FIGURE 2.5 – Simulation PHREEQC de la spéciation de l'américium III en fonction du pH à $E = 0$ V, en l'absence de complexant.

avec

$$\log^* K_{s,3}^\circ(am) = -9,3 \pm 1,$$

$$\log^* K_{s,3}^\circ(cr) = -10,8 \pm 0,8$$

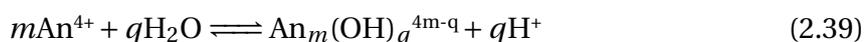
permet une meilleure concordance des valeurs des constantes de solubilité et de complexation disponibles dans la littérature.

TABLEAU 2.5 – Constantes de solubilité et de complexation de $An(OH)_x$ à 298,15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN pour les réactions (2.36) et (2.37) [7]

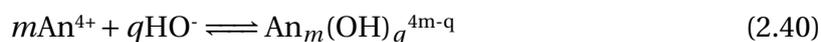
	Pu(III)	Am(III)
$\log^* K_{s,0}^\circ(cr)$		$15,2 \pm 0,6$
$\log^* K_{s,0}^\circ(am)$	$-15,8 \pm 1,5$	$16,9 \pm 0,8$
$\log^* \beta_{1,1}^\circ$	$-6,9 \pm 0,3$	$-7,2 \pm 0,5$
$\log^* \beta_{2,1}^\circ$		$-15,1 \pm 0,7$
$\log^* \beta_{3,1}^\circ$		$-26,2 \pm 0,8$

2.4.3 Actinides tétravalents

Les réactions d'hydrolyse des cations An^{4+} , à savoir la formation de complexes d'hydroxyde $[An_m(OH)_q]^{4m-q}$ sont généralement écrites sous la forme :



ou



Les constantes d'hydrolyse $K'_{q,m}$ (dans un milieu donné) et $K^\circ_{q,m}$ (à dilution infinie),

ainsi que les constantes de complexation correspondantes $K'_{q,m}$ et $\beta'_{q,m}$ sont définies par :

$$K'_{q,m} = \frac{[\text{An}_m(\text{OH})_q]^{4m-q} [\text{H}^+]^q}{[\text{An}^{4+}]^m} \quad (2.41)$$

$$K_{q,m} = \frac{K'_{m,q} (\gamma_{\text{An}_m(\text{OH})_q}) (\gamma_{\text{H}})^q}{(\gamma_{\text{An}})^q (a_e)^m} \quad (2.42)$$

et

$$\beta'_{q,m} = \frac{[\text{An}_m(\text{OH})_q]^{4m-q}}{[\text{An}^{4+}]^m [\text{OH}^-]^q} \quad (2.43)$$

où

- ◇ $[i]$ est la concentration de l'espèce i .
- ◇ γ_i est son coefficient d'activité.
- ◇ et a_e l'activité de l'eau.

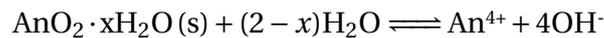
Comme pour les An(III), deux dénominations différentes sont utilisées pour la spéciation des An(IV) en phase solide :

- ◇ hydroxydes amorphes $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$,
- ◇ oxydes hydratés amorphes, partiellement cristallisés $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$.

En outre, l'existence de différents oxyhydroxydes hydratés du type $\text{AnO}_{(2-n)}(\text{OH})_{2n}(\text{am})$ est possible (avec $0 < n < 2$, où n décroît avec l'âge ou la température). Dans la majorité des cas, les données ne se réfèrent pas à une phase solide unique et bien définie (à cause du degré de cristallinité, de la taille de la particule, de la teneur en eau dans les cristaux), par conséquent la valeur de l'énergie de Gibbs molaire de précipitation dépend de la méthode de préparation, du prétraitement, de l'altération pendant l'expérience et de la température [4, 7, 25–27]. Les produits de solubilité K'_s et K°_s (à dilution infinie) des précipités amorphes de $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$, $\text{AnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{am})$ et dioxydes cristallins $\text{AnO}_2(\text{cr})$ se réfèrent aux équilibres de dissolution :



et



avec

$$K'_s = [\text{An}^{4+}] [\text{OH}^-]^4 \quad (2.45)$$

et

$$K^\circ_s = K'_s (\gamma_{\text{An}}) (\gamma_{\text{OH}})^4 \quad (2.46)$$

pour $\text{An}(\text{OH})_4(\text{am})$

$$K^\circ_s = K'_s (\gamma_{\text{An}}) (\gamma_{\text{OH}})^4 (a_e)^{(x-2)}$$

pour $\text{AnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Il convient maintenant de présenter quelques notions sur l'hydrolyse des principaux actinides d'intérêt pour ce travail de thèse.

Cas du thorium

En solution aqueuse, le thorium est stabilisé à l'état d'oxydation IV. Il est souvent utilisé comme modèle pour étudier le comportement de Np(IV) et Pu(IV). Cependant, en raison de son rayon ionique plus important, le thorium a une densité de charge ionique plus faible. Cette différence se traduit par un écart significatif sur les constantes des réactions d'hydrolyse. L'hydrolyse du thorium IV implique la formation de différents complexes polynucléaires. Au premier stade de l'hydrolyse en milieu perchlorate, lorsque le nombre d'ions hydroxyde au sein du complexe avec le thorium est inférieur à 2, la réaction d'hydrolyse est entièrement réversible et l'équilibre est rapidement atteint [28–31].

Les premières mesures du comportement des actinides lors de l'hydrolyse indiquent la formation de toute une série de complexes "noyau-ligand" du type : $\text{Th}((\text{OH})_3\text{Th})_n^{4+n}$ [28]. D'autres études, réalisées sur des gammes de pH et de concentrations en Th(IV) plus étendues, ont pu être ajustées de façon satisfaisante en utilisant les trois espèces polymères : $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$ et $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ et les deux monomères ThOH^{3+} et $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ [29, 30]. Cependant, les tables de données thermodynamiques de l'OCDE-AEN utilisent les espèces polymères : $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_2(\text{OH})_3^{5+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Th}_4(\text{OH})_{12}^{4+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$ et $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ et les espèces monomères Th^{4+} , ThOH^{3+} , $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Th}(\text{OH})_3^+$ et $\text{Th}(\text{OH})_4$ pour modéliser la spéciation du thorium en solution. Pour illustrer, la figure 2.6 montre l'influence du pH sur la spéciation du thorium en solution aqueuse.

Parmi les complexes mentionnés, $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_3(\text{OH})_5^{5+}$ et $\text{Th}_6(\text{OH})_{14}^{10+}$ sont significativement présents en milieu chlorure [32, 33] tandis que les complexes $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, $\text{Th}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ et $\text{Th}_3(\text{OH})_5^{7+}$ sont prédominants en milieu nitrate [34].

Pour des valeurs de $m \geq 2$, l'équilibre est atteint plus lentement pour les espèces polynucléaires que pour les complexes mononucléaires. Il en résulte la formation de polymères plus grands avant que la précipitation n'ait lieu. La caractérisation structurale directe des hydroxydes de thorium en milieu nitrate par diffraction des rayons X a confirmé la présence d'un dimère : $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$ [35]. La distance Th–Th est de 3,99 Å, cette distance est la même au sein du complexe solide $\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8$, solide contenant des dimères reliés par des doubles ponts hydroxo.

Cas de l'uranium

L'hydrolyse de l'uranium IV n'est à prendre en compte que dans les solutions réductrices, UO_2^{2+} étant la forme majoritaire en présence d'oxygène dissous. L'hydrolyse de l'U(IV) est favorisée par l'augmentation de la force ionique et de la température de la solution. Les espèces hydrolysées polynucléaires se forment facilement et sont généralement présentes, sauf en solution très acide et pour des concentrations en U(IV) très faibles.

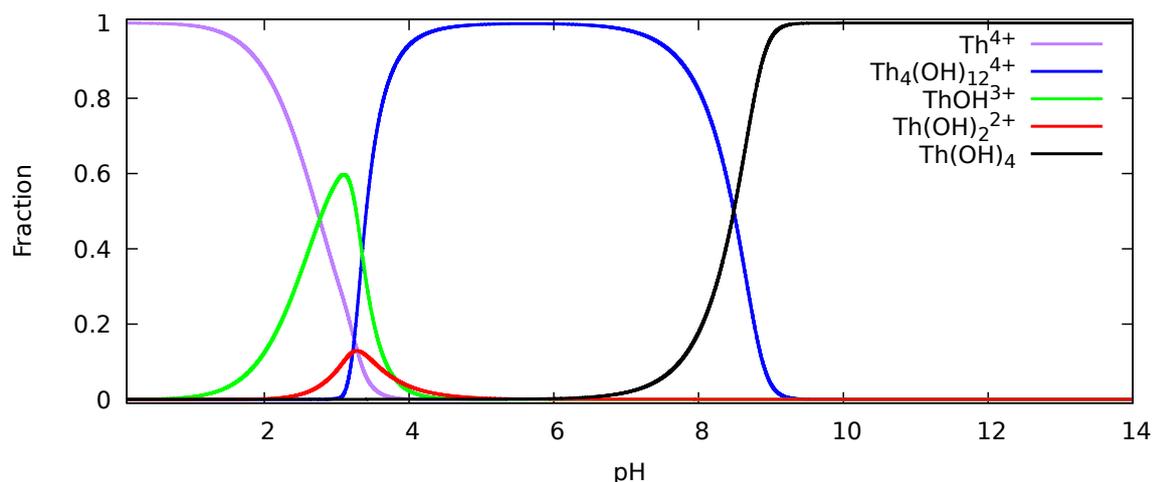


FIGURE 2.6 – Simulation PHREEQC de la spéciation du thorium (1 mM) en fonction du pH à $E = 0$ V, en l'absence de complexant.

Des valeurs des constantes d'hydrolyse de la série polynucléaire $\text{U}_{(n+1)}(\text{OH})_{3n}^{(4+n)+}$ en milieu NaHClO_4 3 M ont été rapportées par Hietamen [36] en utilisant un modèle "cœur-ligands" de type chaîne filaire : $\text{U}(\text{OH})_2\text{U} \dots$. Cependant, ce modèle a montré ses limites et fut abandonné lors des réévaluations des expériences : il a été montré que seul $\text{U}(\text{OH})^{3+}$ et l'espèce polynucléaire $\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ étaient requises pour reproduire les données avec $\log^* \beta_{1,1} = -2,1$ et $\log^* \beta_{15,6} = -16,9$ [33], sauf pour de plus grandes valeurs de q et de m .

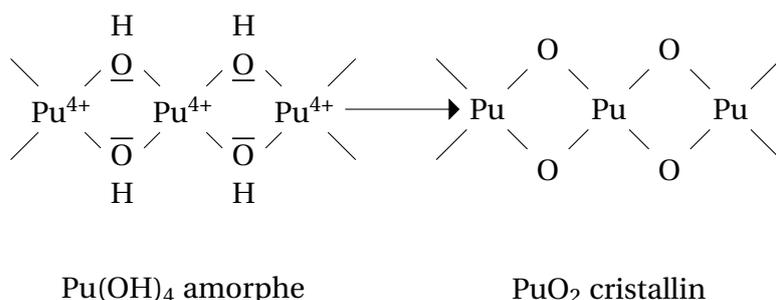
Cela suggère que les hydroxydes di-nucléaires et tétra-nucléaires de l'U(IV) sont moins importants que pour Th(IV), en revanche l'espèce hexa-nucléaire $\text{U}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ et de plus grands oligomères d'U(IV) (avec $m > 6$ et $\frac{q}{m} > 2,5$) se forment en solution à des concentrations milli-molaires d'uranium IV dès que le pH dépasse 1,5.

Cas du neptunium

La facilité d'oxydation de Np(IV) en NpO_2^+ en solution non réductrice résulte en la prédominance du neptunium V en solution contenant de l'oxygène dissous. Bien qu'il n'y ait eu que peu de recherches effectuées sur les polymères d'hydroxyde de Np(IV), la littérature s'accorde à supposer que le même type de polymère observé pour Th(IV), U(IV) et Pu(IV) est formé pour le neptunium IV.

Cas du plutonium

Similairement à Np(IV), l'hydrolyse de Pu(IV) est difficile à étudier. À $\text{pH} \geq 1,0$, le plutonium IV est soumis à l'hydrolyse ainsi qu'à l'oxydation en PuO_2^+ . La préparation et le maintien en solution de Pu(IV) seul est une difficulté à surmonter pour étudier son comportement. Le plutonium hydrolysé a tendance à former des colloïdes et à se sorber sur d'autres colloïdes. Ces colloïdes peuvent être présents dès $\text{pH} 0,5$, même à des concentrations plus faibles que 10^{-3} M [25].


 FIGURE 2.7 – Conversion de $\text{Pu}(\text{OH})_4$ amorphe en PuO_2 cristallin par perte d' H_2O [9].

L'utilisation de l'ultracentrifugation permet l'élimination des colloïdes de Pu(IV) par le biais de filtres suffisamment fins. En l'absence de filtration, les données de solubilités utilisées pour calculer les produits de solubilité peuvent être plus importante d'un ordre de grandeur du fait de ces colloïdes. Comme cité plus haut, les hydroxydes de plutonium ont une très forte tendance à la sorption sur tous les types de surface, ce phénomène implique que les équipements utilisés lors d'expériences sur le plutonium doivent être traités en surface afin de minimiser la sorption [37].

$\text{Pu}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ fraîchement précipité se déshydrate au cours du temps avec la conversion des ponts hydroxo en ponts oxo entre les ions plutonium voisins (figure 2.7).

La structure cristalline PuO_2 en résultant a une constante $\log K_s^{\circ}(cr) = -64$ en comparaison de la valeur plus élevée de $\log K_s^{\circ}(am) = -58,5$ pour la structure amorphe. La valeur mesurée de $\log K_s^{\circ}(cr)$ reflète la solubilité réduite du précipité vieilli. Les solubilités mesurées en solution pour des $\text{pH} \geq 7$ sont celles de la phase amorphe, indépendamment de l'utilisation de $\text{An}(\text{OH})_4(am)$ ou $\text{AmO}_2(cr)$ comme phase solide initiale. Cela peut être attribué au recouvrement de la phase cristalline par une couche en surface de nature amorphe. La phase amorphe est facilement dissoute dans un acide fort, mais la dissolution du précipité âgé de $\text{PuO}_2(cr)$ est très difficile en raison de la force de la liaison Pu–O.

À $\text{pH} = 1$, la quasi-égalité des concentrations en Pu^{4+} , $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$ et $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ démontre la très forte tendance à l'hydrolyse du Pu(IV). Les constantes d'hydrolyse indiquent une valeur de solubilité extrêmement faible pour le plutonium (IV) en solution neutre. Cependant, la solubilité réelle du Pu(IV) est plus importante que celle prédite par les constantes ($\leq 10^{-6}\text{M}$). Ceci est attribuable à la relativement forte concentration de PuO_2^+ ($10^{-6} - 10^{-7}\text{M}$) à l'équilibre redox, avec une concentration en Pu(IV) à l'état d'ultra-trace (concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (section 2.3.3).

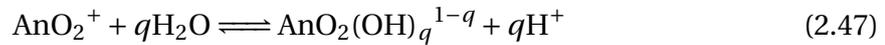
2.4.4 Actinides pentavalents

La tendance à la dismutation de UO_2^+ et PuO_2^+ ainsi que la forte propriété oxydante de AmO_2^+ ont mené à relativement peu d'études sur ces cations. La stabilité de NpO_2^+ en fait l'actinyle pentavalent le plus étudié.

TABLEAU 2.6 – Constantes d'hydrolyse/complexation à 298,15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN (^a : espèce majoritaire, ^b : valeur sélectionnée pour la modélisation géologique, ^c : recalculée à partir des données $\beta_{q,m}^\circ$ estimées par l'OCDE-AEN, ^d : recalculée à partir de β_m° sélectionnée par l'OCDE-AEN) [7, 31]

	Th(IV)	U(IV)	Np(IV)	Pu(IV)
$\log K_s^\circ cr$	$-54,24 \pm 1,11$	$-60,86 \pm 0,36$	$-63,7 \pm 1,8$	$-64,0 \pm 1,2$
$\log K_s^\circ am$	-	$-54,5 \pm 1$	$-56,7 \pm 0,4$	$-58,33 \pm 0,52$
$\log {}^*K_s^\circ cr$	$1,77 \pm 1,11$			
$\log {}^*K_s^\circ am, fresh$	$9,3 \pm 0,9$			
$\log {}^*K_s^\circ am, agé$	$8,5 \pm 0,9$			
$\log {}^*\beta_{1,1}^\circ$	$-2,5 \pm 0,5$	$-0,54 \pm 0,06$	$0,29 \pm 1$	$-0,6 \pm 0,2$
$\log {}^*\beta_{2,1}^\circ$	$-6,2 \pm 0,5$	$-1,1 \pm 1^c$	$0,35 \pm 0,3$	$-0,6 \pm 0,3$
$\log {}^*\beta_{3,1}^\circ$	$-11,0 \pm 1^a$	$-4,7 \pm 1^c$	-	$-2,3 \pm 0,4$
$\log {}^*\beta_{4,1}^\circ$	$-17,4 \pm 0,7^b$	$-10 \pm 1,4^d$	$-8,3 \pm 1,1$	$-8,5 \pm 0,5$
$\log {}^*\beta_{4,2}^\circ$		$-32,4 \pm 0,68$		
$\log {}^*\beta_{2,2}^\circ$	$-5,9 \pm 0,5$			
$\log {}^*\beta_{3,2}^\circ$	$-6,8 \pm 0,2$			
$\log {}^*\beta_{5,3}^\circ$	$-13,5 \pm 0,2$			
$\log {}^*\beta_{8,4}^\circ$	$-20,4 \pm 0,4$			
$\log {}^*\beta_{12,4}^\circ$	$-26,6 \pm 0,2$			
$\log {}^*\beta_{14,6}^\circ$	$-36,8 \pm 1,2$			
$\log {}^*\beta_{15,6}^\circ$	$-36,8 \pm 1,5$	$-16,9 \pm 0,6$		

L'expression générale des réactions d'hydrolyse des An(V) est :



Il a été montré qu'il ne s'hydrolyse pas en solution pour des pH inférieurs à 8. Sullivan [38], Ikagaki [39] et Neck [40] ont discuté de l'hydrolyse du neptunium sur certains points. Une valeur de $\log {}^*\beta_{1,1} = -8,85$ à $I=0$ pour NpO_2 a été reportée par Baes et Mesmer [33] et Schmidt et al [41]. La stabilité de NpO_2 a mené à son utilisation comme analogue chimique pour le plutonium pentavalent (PuO_2^+ est la forme prédominante dans l'environnement lorsque la concentration en plutonium est faible) [10].

L'étude thermodynamique de l'hydrolyse de NpO_2^+ [38], en solution avec $I = 1,0$ M de $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ à $T=25^\circ\text{C}$ (ou $T=298$ K), a donné les valeurs suivantes pour la réaction :



$$\log {}^*\beta_{1,1} = -9,26 \pm 0,06 \quad (2.49)$$

$$\Delta H_{1,1} = -22,10 \pm 0,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{1,1} = 16 \pm 5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cette valeur de $\log {}^*\beta_{1,1}$ indique qu'à $\text{pH} = 9,26$, 50% de NpO_2^+ est hydrolysé. Sullivan et al. [38] ont estimé que pour PuO_2^+ , $\log {}^*\beta_{1,1} = 4,5$ par calcul, ce qui indiquerait que

PuO_2^+ ne forme pas d'hydroxyde de façon significative pour un $\text{pH} < 9$. De tous les états d'oxydation du plutonium, l'état pentavalent est le moins apte à l'hydrolyse [42] et est le plus stable en solution basique [43]. Contrairement à NpO_2^+ , le potentiel standard de $\text{PuO}_2^{2+}/\text{PuO}_2^+$ et la forte aptitude à l'hydrolyse de Pu^{4+} limitent la concentration en PuO_2^+ dans l'eau de mer (figures 2.3 et 2.4 et tableau 2.6) [42, 44].

TABLEAU 2.7 – Constantes de solubilité et de complexation de $\text{An}(\text{OH})_x$ à 298,15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN [7]

	Np(V)	Pu(V)	Am(V)
$\log K_s^{\circ cr}$			$5,3 \pm 0,5$
$\log K_s^{\circ am}$		$-5 \pm 0,5$	
$\log {}^*K_s^{\circ am, fresh}$	$-5,2 \pm 0,5$		
$\log {}^*K_s^{\circ am, agé}$	$-4,7 \pm 0,5$		
$\log {}^*\beta_{1,1}^{\circ}$	$-11,3 \pm 0,7$	$-9,73 \pm 0$	
$\log {}^*\beta_{2,1}^{\circ}$	$-23,6 \pm 0,5$		

2.4.5 Actinides hexavalents

En comparaison de celle des autres cations actinides, l'hydrolyse des cations uranyles UO_2^{2+} a été fortement étudiée. La faible radioactivité de l'uranium naturel permet l'utilisation d'une variété de techniques plus large que les actinides de plus courte période. De plus, l'hydrolyse de U(VI) forme une grande variété d'espèces polynucléaires, d'où une chimie plutôt complexe (tableau 2.9).

L'aptitude à l'hydrolyse des cations des actinides (VI) décroît dans l'ordre :



avec une très nette différence entre NpO_2^{2+} et PuO_2^{2+} .

TABLEAU 2.8 – Constantes d'hydrolyses $\log {}^*\beta_{n,q}$ des actinides hexavalents, NpO_2^{2+} et PuO_2^{2+} dans NaClO_4 à $T = 25^\circ\text{C}$

q,m	NpO_2^{2+}		PuO_2^{2+}	
	I = 1 M Cassol et al, 1972a[45]	I = 1 M Kraus et Dam, 1949[46]	I = 1 M Cassol et al, 1972b[47]	I = 3 M Schedin, 1975 [48]
1,1	-5,17	-5,71	-5,97	
2,2	-6,68		-8,51	-8,23
5,3	-18,25		-22,16	
7,4				-29,13

La contraction actinidique radiale avec l'augmentation du numéro atomique mènerait à la tendance inverse. Ce schéma est aussi différent de celui des actinides (IV) où l'ordre d'acidité est $\text{Pu}^{4+} \leq \text{U}^{4+} \geq \text{Np}^{4+}$. Pour ces ions, cette décroissance non attendue entre U^{4+} et Np^{4+} est suivie par une augmentation inverse très marquée pour Pu^{4+} .

En solution très diluée (i.e. $[U(VI)] \leq 10^{-6}$ M), l'hydrolyse de UO_2^{2+} forme en premier lieu des espèces mononucléaires telles que $UO_2(OH)_q^{2-q}$. Au-delà de cette concentration en UO_2^{2+} , plusieurs espèces polynucléaires existent. Le dimère $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ est l'espèce majoritaire sur une large gamme de pH et de concentration en ions actinides. Avec l'augmentation du pH, l'espèce majoritaire devient le trimère $(UO_2)_3(OH)_5^+$ (tableau 2.9), toutefois en milieu chlorure, l'espèce $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$ est aussi formée. En solution concentrée et pour un pH faible, $(UO_2)_2OH^{3+}$ peut-être observé. D'autres complexes tels que $(UO_2)_3(OH)_7^-$, $(UO_2)_3(OH)_{10}^{4-}$ et $(UO_2)_4(OH)_7^+$ peuvent aussi se former⁴.

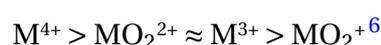
TABLEAU 2.9 – Constantes d'hydrolyse/complexation des An(VI) à 298,15 K sélectionnées par l'OCDE-AEN [7]

	U(VI)	Pu(VI)	Np(VI)
$\log^* \beta_{1,1}^\circ$	$-5,25 \pm 0,24$	$-5,5 \pm 0,5$	$-5,1 \pm 0,4$
$\log^* \beta_{2,1}^\circ$	$-12,15 \pm 0,07$	$-13,2 \pm 1,5$	
$\log^* \beta_{3,1}^\circ$	$-20,05 \pm 0,42$		
$\log^* \beta_{4,1}^\circ$	$-32,4 \pm 0,68$		
$\log^* \beta_{1,2}^\circ$	$-2,7 \pm 1$		
$\log^* \beta_{2,2}^\circ$	$-5,62 \pm 0,04$	$-7,5 \pm 1$	$-6,27 \pm 0,21$
$\log^* \beta_{4,3}^\circ$	$-11,9 \pm 0,3$		
$\log^* \beta_{5,3}^\circ$	$-15,55 \pm 0,12$		$-17,12 \pm 0,22$
$\log^* \beta_{7,3}^\circ$	$-32,2 \pm 0,8$		
$\log^* \beta_{7,4}^\circ$	$-21,9 \pm 1$		

Remarque : Les lecteurs désireux d'approfondir leurs connaissances sur le choix des constantes d'hydrolyse pourront se tourner vers les ouvrages Chemical Thermodynamics volume 5 "Update on Chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium Americium and Technetium" et volume 11 "Chemical Thermodynamics of thorium".

2.4.6 Élargissement aux autres réactions de complexation

Les cations actinides sont des cations durs et forment, comme avec les hydroxydes, des complexes très stables avec les fluorures, les donneurs organiques tels que l'acide carboxylique, ou les donneurs oxygénés minéraux⁵. La stabilité thermodynamique de ces complexes varie généralement selon le classement suivant :



La stabilité relative des complexes tri-, tétra- et hexavalents est classifiée selon :



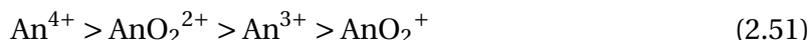
4. Les complexes $(UO_2)_4(OH)_6^{2+}$ et $(UO_2)_5(OH)_8^{2+}$ ont été proposés mais ne sont pas considérés dans ce travail de thèse

5. Liste des donneurs minéraux oxygénés O^{2-} , OH^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}

6. $>$: ... est plus stable que ...

Elle implique une modification de la spéciation des actinides en solution pouvant impacter les conditions de précipitation des actinides.

L'aptitude à l'hydrolyse varie selon ⁷ :



Les ions actinides tétravalents, plus aptes à l'hydrolyse en milieu aqueux (elle se produit même à $\text{pH} \leq 2$) et les actinides hexavalents peuvent former des complexes polynucléaires ainsi que des colloïdes. De manière générale, leur étude en solution aqueuse est difficile à mettre en place d'où une certaine rareté des données de solubilité.

Les produits de solubilité sont évalués à partir de données obtenues expérimentalement. Ils dépendent directement de la constante d'hydrolyse appliquée pour calculer la concentration en An^{4+} à partir de la concentration totale en An(IV) déterminée expérimentalement. La dépendance au pH de la solubilité des oxydes et hydroxydes d'actinide est décrite par des modèles chimiques simplifiés, négligeant certaines espèces hydrolysées polynucléaires et mononucléaires (par exemple $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{An}(\text{OH})_3^+$ et même en partie $\text{An}(\text{OH})^{3+}$ pour les actinides IV [49]).

De surcroît, les An(IV) (exception faite du thorium) peuvent facilement subir des réactions d'oxydation en absence de complexants forts ou si le pH n'est pas suffisamment acide (section 2.3.3 et 2.3.3). D'où une surestimation des concentrations calculées (notamment des An^{4+}) et des produits de solubilité. Cependant, ces modèles restent très utiles pour estimer la solubilité dans différents milieux, où les équilibres avec l'hydrolyse peuvent être compliqués par la formation de complexes avec d'autres espèces.

2.5 Électroprécipitation des actinides

En début de chapitre, la méthode de préparation d'une source alpha par électroprécipitation a été présentée. Ces procédés électro-chimiques font intervenir l'hydrolyse des actinides afin de les précipiter sous forme d'hydroxydes en surface de cathode. Le dépôt obtenu forme la source radiologique qui sera mesurée par spectrométrie α .

2.5.1 Principe de fonctionnement

La réduction de l'oxygène dissous ou du proton entraîne la consommation des protons localement, ce qui accroît la concentration en ions OH^- , permettant ainsi la formation d'une barrière d'ions hydroxyde en surface de cathode :

Étape cinétiquement rapide (transfert d'électron) :



7. où $X > Y$ signifie que X est plus apte à l'hydrolyse que Y.

Étape cinétiquement lente (rupture de liaison) :



Cette barrière d'ions OH^- est appelée couche hydroxyde et se forme au sein de la couche de diffusion, dont l'épaisseur varie de 1 à 1000 μm selon la vitesse d'agitation (figure 2.8). Cette réduction peut être effectuée soit en courant imposé, soit en potentiel imposé. Dans la littérature, les procédés d'électroprécipitation présentés utilisent la réduction du proton au moyen d'un dispositif à deux électrodes fonctionnant à courant imposé. Ces procédés se basent sur la théorie d'Hansen sur l'électroprécipitation [50].

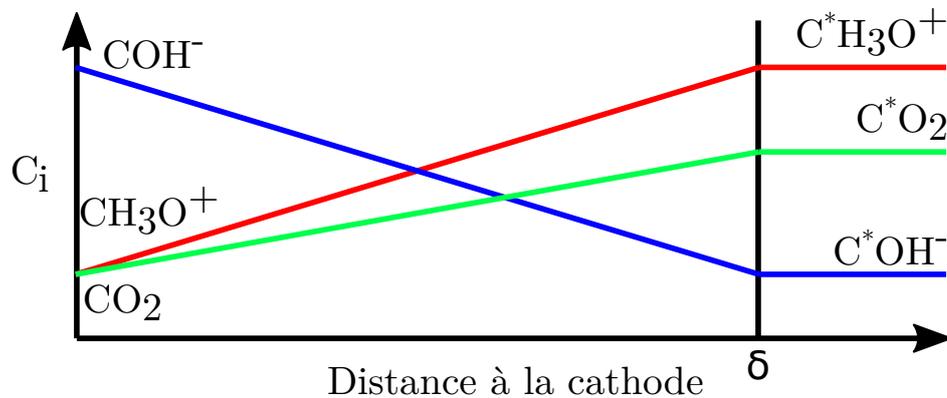


FIGURE 2.8 – Schéma de la constitution de la couche de diffusion lors d'une électroprécipitation.

En faisant l'hypothèse que la vitesse de transfert de charge est très rapide par rapport à la vitesse de transport des espèces en solution, il est possible d'écrire les équations suivantes dans un état stationnaire :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} + S(x) = 0 \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial C_{OH}}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_{OH}}{\partial x^2} + S(x) = 0 \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial x^2} + S(x) = 0 \quad (2.56)$$

où C_H et C_{OH} sont, respectivement, les concentrations en proton et hydroxyde dans la couche de diffusion, $S(x)$ est un terme source comprenant l'autoprotolyse mais aussi toutes les réactions consommant ou produisant des protons. Pour des raisons stœchiométriques, ces termes doivent être identiques et la relation entre C_H et C_{OH} est :

$$C_H C_{OH} = K_{eau} \quad (2.57)$$

À l'état stationnaire, l'intégration de ces équations donne :

$$C_H = ax + b + \left[(ax + b)^2 + \frac{D_{OH}}{D_H} K_{eau} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.58)$$

$$C_{OH} = cx + d + \left[(cx + d)^2 + \frac{D_H}{D_{OH}} K_{eau} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.59)$$

où a , b , c et d sont des constantes, D_H et D_{OH} sont respectivement les coefficients de diffusion des protons et hydroxydes en solution aqueuse. Ces constantes sont obtenues à partir des conditions aux frontières suivantes :

- la continuité à l'interface entre la couche de diffusion et l'électrolyte (pour $x = \delta$) conduit à :

$$C_H = C_H^* \quad (2.60)$$

où C_H^* est la concentration en proton dans la solution.

- en surface d'électrode ($x = 0$), la vitesse de réduction de H^+ est égale à sa vitesse de diffusion :

$$-J_c = \frac{i_c}{F} = -D_H \frac{\partial C_H}{\partial x} \quad (\text{pour } x = 0) \quad (2.61)$$

où i_c est une densité de courant (en $A.cm^{-2}$) et F est la constante de Faraday.

En remplaçant x par δ et C_H par C_H^* .

En dehors de l'épaisseur de diffusion, le milieu est acide et $C_H^{*2} \gg K_{eau}$, alors cette approximation est vraie et d'après Hansen [50] :

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{J_c}{D_H} + \frac{J_c D_{OH} K_{eau}}{C_H^{*2} D_H^2} \right) \quad (2.62)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(C - \frac{D_{OH} K_{eau}}{D_H C_H} - \frac{J_c \delta}{D_H} - \frac{J_c \delta D_{OH} K_{eau}}{C^2 D_H^2} \right) \quad (2.63)$$

En formulant l'hypothèse que la condition $C_H^{*2} \gg K_{eau}$ est vérifiée, les termes $\frac{J_c D_{OH} K_{eau}}{C_H^{*2} D_H^2}$, $\frac{D_{OH} K_{eau}}{D_H C_H}$ et $\frac{J_c \delta D_{OH} K_{eau}}{C^2 D_H^2}$ des équations précédentes peuvent être négligés et les constantes a et b peuvent alors être exprimées comme suit [50, 51] :

$$a = \frac{J_c}{2D_H} \quad (2.64)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(C_H^* - \frac{J_c \delta}{D_H} \right) \quad (2.65)$$

Hansen fait l'hypothèse que la diffusion des protons et hydroxydes en surface de cathode est en régime permanent et exprime l'épaisseur de la couche d'hydroxyde, notée L_{OH} , selon :

$$L_{OH} = \delta - \frac{C_H^* D_H}{J_c} \quad (2.66)$$

L'électroprécipitation des actinides n'est possible que si la condition $Q \geq K_s$ est respectée. Pour cela, il convient d'analyser les différentes variables de l'équation.

Influence des différents paramètres

Densité de courant I : Plus l'épaisseur de cette couche est grande, plus la diffusion de cations vers la surface de la cathode est difficile. Pour une concentration dans le volume C_H^* donnée, il existe une densité de courant minimale en dessous de laquelle il n'est pas possible de former ou maintenir la couche d'hydroxyde et donc de précipiter des hydroxydes d'actinide :

$$J_{c,min} = \frac{C_H^* D_H}{\delta} \quad (2.67)$$

Même si J_c doit être supérieur à $J_{c,min}$, une trop grande valeur de J_c augmente l'épaisseur de la couche hydroxyde au point de diminuer le rendement de précipitation observé. Ce phénomène s'explique par la corrélation entre la densité de courant et la concentration en ions hydrogène.

Concentration en protons en solution C_H^* : De manière similaire, pour une densité de courant donnée, la couche d'hydroxyde est détruite pour une concentration d'ions hydrogène supérieure à une valeur $C_{H,max}^*$ s'exprimant :

$$C_{H,max}^* = \frac{J_c \delta}{D_H} \quad (2.68)$$

Ainsi, C_H^* doit être inférieure à $C_{H,max}^*$

En régime permanent et sous les conditions d'interfaces précédentes, la concentration en protons à la cathode s'exprime selon :

$$C_H = \frac{D_{OH} K_{eau}}{J_c \delta - C_H^* D_H} \quad (2.69)$$

La précipitation n'est possible que si $J_c \delta > C_H^* D_H$, un équilibre entre J_c et δ doit être trouvé (2.69). Pour de faibles valeurs de C_H^* , la concentration en protons est inversement proportionnelle à la densité de courant.

Si la vitesse de réduction (de H^+ ou de O_2) est contrôlée par le **transport** de ces espèces par **diffusion**, la maîtrise des conditions hydrodynamiques permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion.

Cette théorie, développée par Hansen [50], définit les équations et conditions de contrôle de l'électrodéposition de hydroxydes insolubles d'actinides dans le cas de la réduction du proton. Cependant, elle ne prend pas du tout en compte la diffusion des cations métalliques et l'évolution de $H_{2(g)}$ en surface de cathode mais est encore la plus répandue [51].

Remarque : La mise au point de conditions d'électroprécipitation relève plus d'une approche empirique que théorique. Ainsi, les méthodes d'électroprécipitation des actinides utilisées dans les laboratoires répondent à une problématique donnée que de méthodes applicables généralement. Le lecteur désireux de découvrir les différentes méthodes disponibles pourra s'orienter vers les ouvrages : "Preparation of high resolution ^{238}U α sources by electrodeposition from aqueous solution" du JRC, ainsi que "A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources" [3, 51].

Les outils de modélisation actuels permettent l'intégration des lois physiques liées aux phénomènes de diffusion d'ions et aux réactions chimiques. La modélisation d'un cas d'électroprécipitation simple semble donc possible et fait l'objet de la section suivante.

2.5.2 Modélisation simplifiée de l'électroprécipitation d'un cation actinide en surface de cathode

Comme nous venons de le présenter, la couche hydroxyde se forme en surface de cathode par réduction du proton. Or, la réduction du proton selon (2.52) entraîne la formation de gaz et modifie la surface de la cathode. L'utilisation de la réduction de l'oxygène dissous selon (2.53) diminuerait le dégagement gazeux en surface de cathode. Cette approche permet d'éviter l'altération du dépôt d'hydroxyde et semble plus avantageuse pour la réalisation d'une électroprécipitation sur une électrode en diamant.

Dans cette étude, nous considérons une solution aqueuse contenant les ions Am^{3+} , H^+ , OH^- et O_2 dissous afin de modéliser le comportement de l'américium dans une couche d'hydroxyde formée par réduction de l'oxygène dissous (figure 2.9). À cette fin, un modèle a été réalisé au moyen du module transport d'espèces diluées du logiciel COMSOL Multiphysics™.

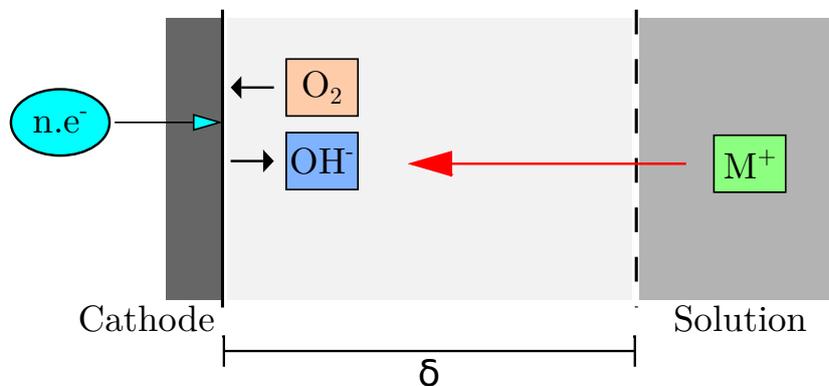


FIGURE 2.9 – Schéma de la configuration utilisée pour modéliser l'électroprécipitation de traces d'actinides

Géométrie du domaine modélisé

L'électroprécipitation des cations est un phénomène local se produisant au sein de la couche de diffusion au voisinage de la cathode. Le domaine modélisé est représenté en figure 2.10, il est constitué de la couche de diffusion prise entre deux points représentant la surface de l'électrode et la limite de la couche de diffusion. Les simulations étant réalisées pour un système à l'équilibre (résolution à l'état stationnaire), l'influence de l'épaisseur de la couche de diffusion est considérée négligeable, ainsi elle a été fixée à 500 μm de manière arbitraire.

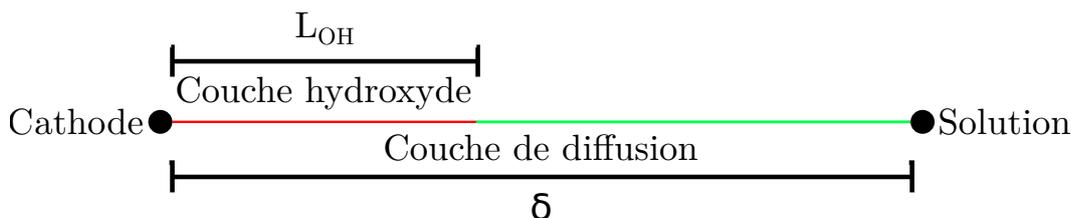


FIGURE 2.10 – Schéma de la géométrie du domaine modélisé.

Équations de transport et réaction

La présente étude s'appuie sur la résolution numérique des équations de transport et de réaction des différentes espèces chimiques présentes dans le milieu. Le **transport** de matière dans l'électrolyte se fait selon trois processus :

- la **diffusion** due au gradient de concentration ∇C_i ,
- la **migration** sous l'action d'un champ électrique $\nabla \Phi$,
- la **convection**, non prise en compte dans cette étude des phénomènes se produisant dans la couche de diffusion.

L'équation de Nernst-Planck traduit la conservation de la masse pour chaque espèce i du milieu s'écrit :

$$N_i = -D_i \nabla C_i - z_i u_i F C_i \nabla \Phi \quad (2.70)$$

avec

- C_i la concentration de l'espèce i ,
- Φ le potentiel électrostatique en solution,
- N_i le flux de l'espèce i ,
- F la constante de Faraday,
- D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i ,
- z_i la charge de l'espèce i ,
- u_i la mobilité de l'espèce i . Pour les solutions diluées, elle est donnée par :

$$u_i = \frac{D_i}{RT} \quad (2.71)$$

Conditions à la cathode

En surface de cathode, la réduction de l'oxygène dissous selon l'équation (2.53) est prise en compte comme un flux de consommation de l'oxygène et du proton en fonction de la densité de courant appliquée :

$$i_{O_2} = i_0 \times C_{O_2} \times e^{\frac{V_{\text{métal}} - \phi - E^\circ}{b_{O_2}}} \quad (2.72)$$

$$\frac{\delta C_{O_2}}{\delta t} = \frac{i_{O_2}}{F \times 4} \quad (2.73)$$

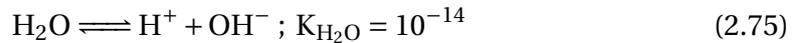
où $i_0 \times C_{O_2}$ est la densité de courant d'échange pour la réduction de l'oxygène dissous :

$$\frac{\delta C_H}{\delta t} = \frac{i_{O_2}}{F} \quad (2.74)$$

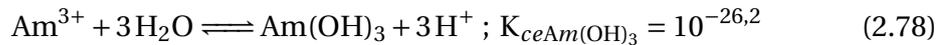
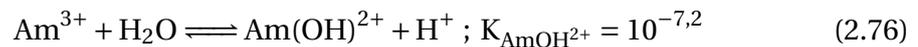
Réactions globales à l'équilibre

En plus de la réduction de l'oxygène dissous, les réactions suivantes ont été considérées dans le milieu :

— l'autoprotolyse de l'eau :



— l'hydrolyse de l'américium :



Conditions à la limite de la couche de diffusion

À l'interface entre la couche de diffusion et la solution, la concentration des espèces i est égale à celle en solution. Cela se traduit dans le modèle par une limite à laquelle sont imposées les valeurs de concentration initiales en volume C_i^0 .

Le tableau 2.10 rassemble l'ensemble des informations nécessaires à la réalisation de ce modèle numérique.

Gradient de pH au voisinage de la cathode

Lors de la polarisation cathodique de l'électrode, un fort gradient de pH est formé au sein de la couche de diffusion. Ce gradient de pH met en évidence la formation de la couche d'hydroxyde, et le pH atteint en surface de cathode est compris entre 10 et 10,6

TABLEAU 2.10 – Modélisation de l'hydrolyse de l'américium dans une couche d'hydroxyde formée par la réduction de l'oxygène dissous. Sous-domaine (1) : cathode, sous-domaine (2) la couche de diffusion, sous-domaine (3) la solution.

Modèle Hydrolyse Am ³⁺ dans l'eau à 20°C			
Expérience simulée	Hydrolyse de l'Américium trivalent lors d'une électroprécipitation Modèle 1D, solveur stationnaire		
Géométrie			
Conditions aux limites			
Concentrations	C_i	(2) Concentrations en solution	$C_i = C_i^0$
(1) Réaction cathodique	$O_2 + 4H_3O^+ \longrightarrow 6H_2O$	(1) Loi cathodique	$i_{O_2} = i_{O_2}^0 \times C_{O_2} \times e^{\frac{V_{m\acute{e}tal} - \phi - E^0}{b_{O_2}}}$
		(1) Flux	$\frac{\delta C_{O_2}}{\delta t} = \frac{i_{O_2}}{F \times 4}$ $\frac{\delta C_H}{\delta t} = \frac{i_{O_2}}{F}$
Conditions du sous-domaine (couche de diffusion)			
6 espèces	Concentrations initiales C_i^0	Coefficients de diffusion	
H ⁺	$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_H	$9,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
OH ⁻	$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{OH}	$5,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
O ₂	$2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{O_2}	$2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Am ³⁺	$10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{Am}	$6,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
AmOH ²⁺	$6,31 \cdot 10^{-31} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	D_{AmOH}	D_{Am}
Am(OH) ₂ ⁺	$0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$D_{Am(OH)_2}$	D_{Am}
Am(OH) ₃	$0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$D_{Am(OH)_3}$	D_{Am}
Mobilités			
			$\frac{D_H}{RT}$
			$\frac{D_{OH}}{RT}$
			$\frac{D_{O_2}}{RT}$
			$\frac{D_{Am}}{RT}$
Réactions à l'équilibre			
Équations			K_i
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$			10^{-14}
$Am^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Am(OH)^{2+} + H^+$			$10^{-7,2}$
$Am^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Am(OH)_2^+ + 2H^+$			$10^{-15,2}$
$Am^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Am(OH)_3 + 3H^+$			$10^{-26,2}$

pour la réduction de l'oxygène dissous. Pour une densité de courant donnée, l'épaisseur de la couche d'hydroxyde est influencée par le pH de la solution initiale : plus celle-ci est acide, plus la couche sera fine (figure 2.11). Pour un pH en solution (pH_0) supérieur ou égal à 4, le pH atteint à la surface de la cathode est proche de 10,5 (figure 2.11). Cette valeur de pH est compatible avec la formation d'hydroxydes d'actinides. D'après ce modèle, pour un pH en solution plus acide (pH_0 inférieur à 4), la réduction de l'oxygène dissous seule ne permet pas de former la couche hydroxyde et il n'est pas possible d'atteindre des valeurs de pH basiques en surface de cathode.

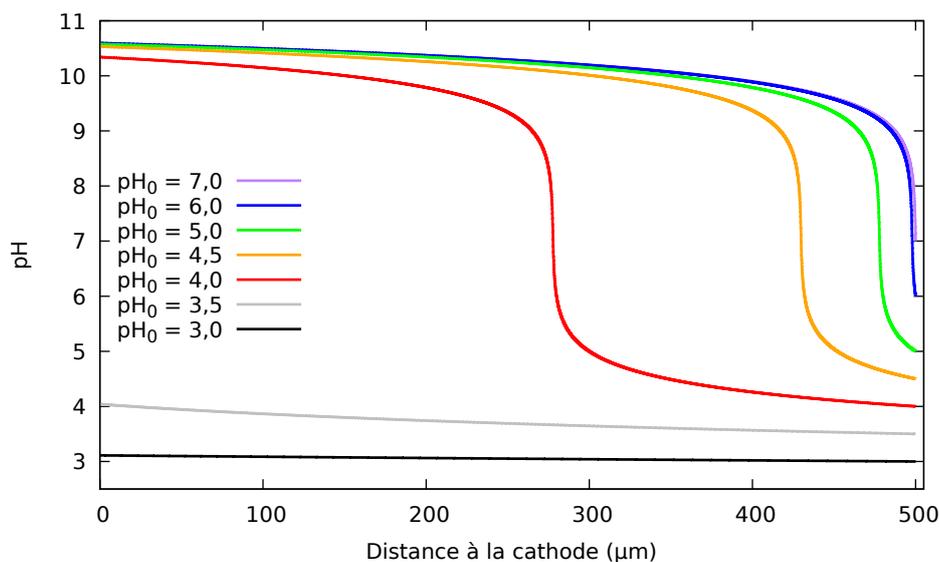
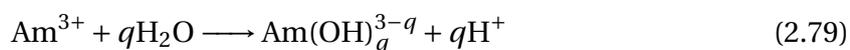


FIGURE 2.11 – Simulation du gradient de pH en fonction de la distance à la cathode au sein de la couche de diffusion pour une densité de courant cathodique de $-18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et différentes valeurs de pH d'électrolyte

Réaction d'hydrolyse d'un actinide : cas de l'américium trivalent

Les données thermodynamiques et cinétiques de l'hydrolyse des actinides disponibles dans la littérature ne sont pas complètes. Ce manque rend difficile la modélisation complète de ce phénomène jusqu'à la précipitation. Cependant, l'utilisation des réactions d'hydrolyse (2.79), permet de définir des cas où les conditions de sursaturation en ions hydroxydes nécessaires à la précipitation d'un cation actinide sont atteintes en surface de cathode. Considérons le cas de traces d'américium III en solution ($[\text{Am}^{3+}] = 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), l'hydroxyde précipitable est $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$.



dont la constante globale de formation est $\beta_{3,1} = 10^{-26,2}$. La prise en compte de cette équation dans le modèle permet de visualiser si il y a formation de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$ au sein du gradient de pH simulé (figure 2.12). La concentration en Am^{3+} diminue de 10^{-12} à

10^{-22} mol.L $^{-1}$ entre la solution et la surface de la cathode tandis que celle de Am(OH) $_3$ croît de 0 à $9,95 \times 10^{-13}$ dans le même domaine. Il y a donc consommation totale de Am $^{3+}$ dans la couche de diffusion et Am(OH) $_3$ (aq) est l'espèce prédominante en surface de cathode.

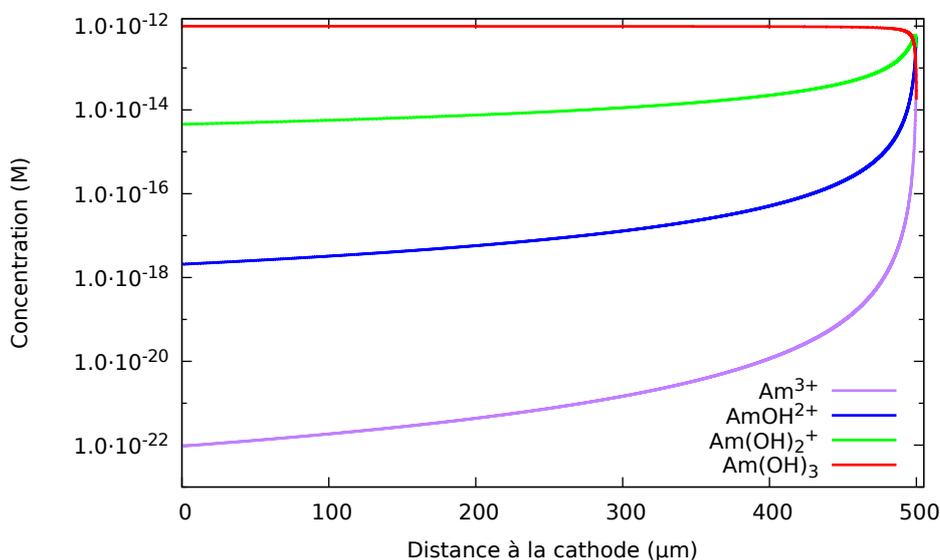


FIGURE 2.12 – Simulation du gradient de concentration de l'américium au sein de la couche de diffusion pour une solution à pH 7

Précipitation et condition de sursaturation

L'hydrolyse d'un cation actinide n'est pas suffisante pour réaliser une électroprécipitation. La précipitation de l'hydroxyde ne se produit que lorsque la solution est saturée (2.12). Pour cela, le produit d'activité ionique et l'indice de saturation sont utilisés pour déterminer les conditions de précipitation.

Par exemple, pour l'américium III, les principales espèces pouvant précipiter sont Am(OH) $_3$ (am) et Am(OH) $_3$ (cr), de constantes de solubilité K_s $10^{15.2}$ et $10^{16.9}$ (tableau 2.5). Pour la réaction :



le produit d'activité ionique, noté IAP⁸, pour la solubilité de Am(OH) $_3$ (am) et Am(OH) $_3$ (cr) s'écrit :

$$\text{IAP} = \frac{(a_{\text{Am}_{\text{tot}}}) \times \text{H}_2\text{O}(\text{l})}{(a_{\text{H}^+})^3 \times (a_{\text{Am(OH)}_3(\text{s})})} \quad (2.81)$$

Sous l'hypothèse de solutions idéales, $a_{\text{Am}_{\text{tot}}} = [\text{Am}_{\text{tot}}]$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $a_{\text{Am(OH)}_3(\text{s})} = 1$:

$$\text{IAP} = [\text{Am}_{\text{tot}}] \times [\text{H}^+]^{-3} \quad (2.82)$$

8. Ion Activity Product

L'indice de saturation (IS) est défini selon :

$$IS = \log\left(\frac{IAP}{K_s}\right) \quad (2.83)$$

Le niveau de saturation de la solution étant alors donné par la valeur de IS :

- ◇ $IS = 0$, $IAP = K_s$, la solution est saturée à l'équilibre.
- ◇ $IS < 0$, $IAP < K_s$, la solution est sous-saturée, la précipitation n'est pas possible.
- ◇ $IS > 0$, $IAP > K_s$; la solution est sursaturée, la précipitation se produit.

L'implémentation de ces équations dans le modèle réalisé permet de visualiser si le seuil de sursaturation est atteint au sein de la couche de diffusion.

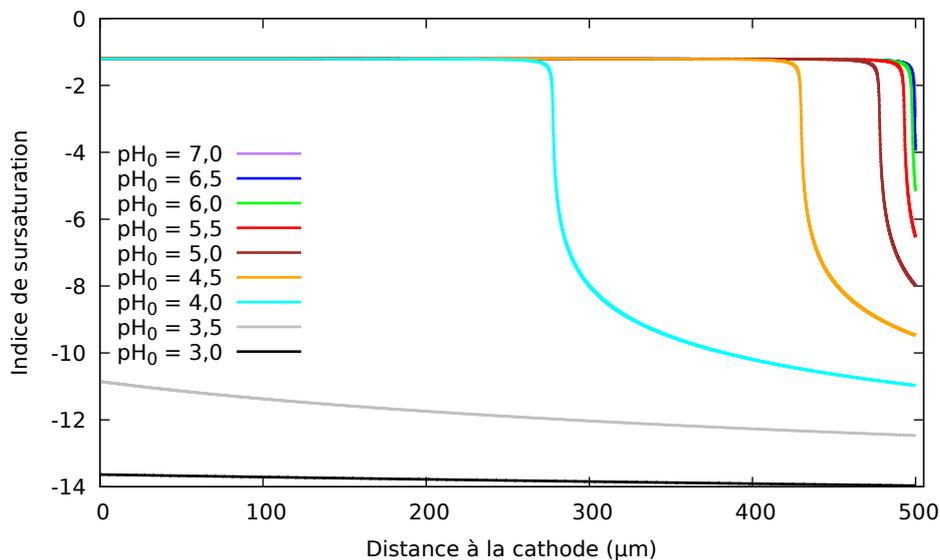


FIGURE 2.13 – Profil de l'indice de saturation de $Am(OH)_3(cr)$ au sein de la couche de diffusion simulée pour différents pH.

Au sein de la solution, l'indice de saturation est inférieur à 0, cela signifie que la précipitation de $Am(OH)_3(cr)$ ne se produit pas dans la solution, même si $Am(OH)_3(aq)$ est formé (figure 2.13). Pour un pH en solution compris entre 4 et 7, l'indice de saturation ne dépasse pas 0 dans la couche hydroxyde. Une concentration de $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ est très en dessous des limites de solubilité de l'américium en solution aqueuse. En l'état, ce modèle ne permet pas la prise en compte de toute la complexité de la chimie des actinides (notamment la prise en compte rigoureuse des constantes de solubilité). Pour des concentrations plus élevées et la prise en compte de plus de réactions le modèle ne converge pas. Néanmoins, il permet d'avoir une bonne idée du comportement des cations lors de l'électroprécipitation. Pour la suite, l'utilisation de la simulation numérique PHREEQC nous permettra d'approfondir cette étude.

Modélisation de solutions d'américium à différents pH

Présentation de PHREEQC PHREEQC est un logiciel de simulation numérique développé en C++ par l'U.S Geological Survey (USGS) pour la modélisation géochimique en milieu aqueux. Ce code de calcul utilise des bases de données thermodynamiques afin de calculer la spéciation des éléments et les équilibres avec les phases solides pouvant se dissoudre ou précipiter. L'OCDE a compilé en 2018 une base de données thermodynamiques pour les actinides au format PHREEQC. L'utilisation de celle-ci a permis de réaliser les diagrammes de spéciation présents dans ce chapitre.

Composition de la solution Dans le modèle COMSOL™, seules les réactions entre l'américium et les hydroxydes sont prises en compte. La solution modélisée sous PHREEQC est une solution de Na_2SO_4 de concentration $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant de l'américium III de concentration comprise entre 10^{-12} et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ayant une concentration d'oxygène dissous de $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et un pH variant de 0 à 14.

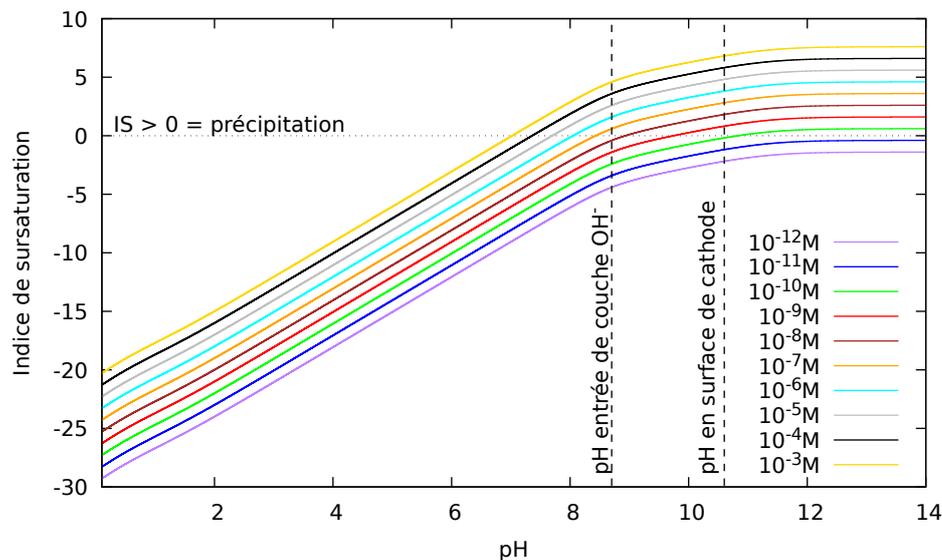


FIGURE 2.14 – Indice de saturation de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ en fonction du pH pour différentes valeurs de $[\text{Am}]$ en milieu Na_2SO_4 à $E = 0 \text{ V}$.

Pour de telles configurations, la condition de précipitation de $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ au sein de la couche hydroxyde est atteinte pour des concentrations en $[\text{Am}]$ supérieures à $10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ (figure 2.14). Le modèle que nous venons de présenter fonctionne avec un courant imposé, et donc en flux imposé, compatible avec la réduction de l'oxygène dissous. Les résultats obtenus montrent que la précipitation d'hydroxydes d'actinide est possible avec la réduction de l'oxygène dissous.

2.6 Bilan

Le faible parcours des particules α dans la matière est une contrainte forte pour le contrôle de l'activité radiologique α d'un effluent ou d'un échantillon environnemental. En découle la nécessité de transformer l'échantillon liquide en une source radiologique caractérisable par spectrométrie α en faisant un contrôle destructif. La préparation de l'échantillon constitue une étape critique dans le processus de mesure de l'activité α en influant sur la qualité de la source et de la mesure, ainsi que le temps de rendu des résultats. Le passage vers une mesure *in situ* constitue une première étape pour s'affranchir de ces contraintes.

Les actinides sont des cations acides dotés d'une très forte affinité vis-à-vis de l'hydrolyse, notamment à l'état d'oxydation IV. Cette propriété a été exploitée pour développer une partie des méthodes de préparation de sources radiologiques en précipitant des hydroxydes d'actinide sur des disques métalliques par procédés électrochimiques. Ces procédés d'électroprécipitation d'hydroxydes d'actinide, souvent appelés à tort procédé d'électrodéposition, sont réalisables en milieu aqueux. Ils font intervenir la formation, en surface de cathode, d'une couche d'hydroxyde par réduction du proton ou de l'oxygène dissous. Le pH atteint en surface de cathode, proche de 13,5 pour la réduction de H^+ , permet la précipitation sous forme d'hydroxydes d'actinide de faible concentration (10^{-10} à 10^{-11} mol.L $^{-1}$). Cependant, le dégagement gazeux produit par la réduction du proton altère la surface de l'électrode de dépôt. Contrairement aux électrodes en inox, la surface d'une électrode diamant est hydrophobe et inerte chimiquement, ce dégagement gazeux détruira la couche d'hydroxyde et donc la source. L'utilisation de la réduction de l'oxygène dissous permettrait la formation de la couche d'hydroxyde sans pour autant former $H_2(g)$. Cependant, le pH atteint en surface de cathode est plus faible (10,5) ce qui limite la sensibilité d'un tel procédé à des concentrations d'actinide supérieures à 10^{-10} mol.L $^{-1}$.

Malgré ces contraintes, la faisabilité *in situ* théorique et la sensibilité des méthodes de préparation de sources radiologiques par voie électrochimique sont autant d'atouts pour son utilisation dans le cadre d'un contrôle radiologique α directement au sein d'échantillons. Néanmoins, sur un plan expérimental, cette approche peut être fortement perturbée par la présence de solvants organiques, de boue, de cations métalliques, dans la solution aqueuse.

2.7 Références

- [1] M. BURTON : *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*. Masson, 1959. [43](#)
- [2] E. ANSOBORLO, J. AUPIAIS et N. BAGLAN : *Dossier de recommandation pour l'optimisation des mesures : Mesure du rayonnement α* . Lavoisier, 2012. [45](#), [47](#)
- [3] V. JOBBÁGY, M.T. CRESPO, R. VAN AMMEL, M. MAROULI, A. MOENS, S. POMMÉ et E. GARCÍA-TORAÑO : Preparation of high-resolution ^{238}U α -sources by electrodeposition : a comprehensive study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(1):345–352, Oct 2013. [ix](#), [45](#), [69](#)
- [4] I. GRENTHE, J. FUGER, R. J. M. KONINGS, R. J. LEMIRE, A. B. MULLER, C. NGUYEN-TRUNG et H. WANNER : *Chemical Thermodynamics of Uranium*, volume 1. Science Publ., 1992. [xv](#), [46](#), [58](#)
- [5] R. J. SILVA, G. BIDOGLIO, M. H. RAND, P. ROBOUCH, H. WANNER et I. PUIGDOMENECH : *Chemical Thermodynamics of Americium*, volume 2. Elsevier Science Publ., 1995. [56](#)
- [6] Robert J LEMIRE *et al.* : *Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium*, volume 4. Elsevier, 2001.
- [7] R. GUILLAUMONT, F. J. MOMPEAN *et al.* : *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, volume 5. Elsevier Amsterdam, 2003. [xv](#), [46](#), [56](#), [57](#), [58](#), [62](#), [63](#), [64](#)
- [8] Q. T. TRAN, M. POMORSKI, J. de SANOIT, C. MER-CALFATI, E. SCORSONE et P. BERGONZO : Optimization of actinides trace precipitation on diamond/si pin sensor for alpha-spectrometry in aqueous solution. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61(4):2082–2089, Aug 2014. [46](#), [47](#)
- [9] Joseph J KATZ : *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Third Edition)*, volume 1-5. Springer Science & Business Media, 2007. [ix](#), [52](#), [61](#)
- [10] D.M. NELSON : Oxidation state of plutonium in the irish sea. *Nature*, 276:599–601, 1978. [53](#), [62](#)
- [11] K. E. KNOPE et L. SODERHOLM : Solution and solid-state structural chemistry of actinide hydrates and their hydrolysis and condensation products. *Chemical reviews*, 113(2):944–994, 2012. [56](#)
- [12] R. N. BUTLER et M.C.R. SYMONS : Solvation spectra. part 26.—nuclear magnetic resonance studies of electrolyte solutions : cation and anion shifts in the hydroxylic proton resonance of methanol. *Transactions of the Faraday Society*, 65:945–949, 1969. [56](#)

- [13] A. Y. GARNOV, N.N. KROT, A.A. BESSONOV et V.P. PERMINOV : On the numbers of hydration and solvations of actinide dioxycations. *Radiokhimiya*, 38(5):428–433, 1996. 56
- [14] J. M. COMBES, C. J. CHISHOLM-BRAUSE, G. E. BROWN JR, G. A. PARKS, S. D. CONRADSON, P. G. ELLER, I. R. TRIAY, D. E. HOBART et A. MIEJER : Exafs spectroscopic study of neptunium (v) sorption at the. alpha.-iron hydroxide oxide (. alpha.-feooH)/water interface. *Environmental Science & Technology*, 26(2):376–382, 1992.
- [15] P. G. ALLEN, J. J. BUCHER, D. K. SHUH, N. M. EDELSTEIN et T. REICH : Investigation of aquo and chloro complexes of UO_2^{2+} , NpO_2^+ , Np^{4+} and Pu^{3+} by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 36, 1997. 56
- [16] R. ANTONIO, L. SODERHOLM, C. W. WILLIAMS, J.-P. BLAUDEAU et B. E. BURSTEN : Neptunium redox speciation. *Radiochimica Acta*, 89(1):17–26, 2001. 56
- [17] N. W. ALCOCK et S. ESPERÅS : Crystal and molecular structure of uranyl diperchlorate heptahydrate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 9:893–896, 1977.
- [18] U. WAHLGREN, H. MOLL, I. GRENTHE, B. SCHIMMELPFENNIG, L. MARON, V. VALLET et O. GROPEN : Structure of uranium (vi) in strong alkaline solutions. a combined theoretical and experimental investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(41):8257–8264, 1999. 56
- [19] S. STADLER et J. I. KIM : Hydrolysis reactions of am (ii i) and am(v). *Radiochimica Acta*, 44-45, 1988. 56
- [20] E. N. RIZKALLA et G. R. CHOPPIN : Chapter 103 hydration and hydrolysis of lanthanides. volume 15 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pages 393 – 442. Elsevier, 1991.
- [21] F. L. OETTING, V.A. MEDVEDEV, M.H. RAND, E.F. WESTRUM JR, J. FUGER, I.L. KHODAKOVSKY, E.I. SERGEYEVA et J.D. NAVRATIL : *The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds*. Elsevier Science Publ., 1992. 56
- [22] M. S. CACECI et G. R. CHOPPIN : The determination of the first hydrolysis constant of eu(III) and am(III). *Radiochimica Acta*, 33, 1983. 56
- [23] D. RAI, R. G. STRICKERT, D. A. MOORE et J. L. RYAN : Am(III) hydrolysis constants and solubility of am(III) hydroxide. *Radiochimica Acta*, 33, 1983. 56
- [24] A.B. SHALINETS et A.V. STEPANOV : Investigation of complex formation of the trivalent actinide and lanthanide elements by the method of electromigration. xvii. hydrolysis. *Sov. Radiochem. (Engl. Transl.) 14 : No. 2, 290-293(1972).*, 1 1972. 56

- [25] J. I. KIM et B. KANELAKOPULOS : Solubility products of plutonium(iv) oxide and hydroxide. *Radiochimica Acta*, 48:145–150, 1989. [58](#), [60](#)
- [26] H.D. GREILING et K.H. LIESER : Properties of ThO_2 , UO_2 and PuO_2 as function of pretreatment and their dissolution in HNO_3 . *Radiochimica Acta*, 35, 1984.
- [27] MOON et HI-CHUNG : Equilibrium ultrafiltration of hydrolyzed thorium (iv) solutions. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 10, 1989. [58](#)
- [28] S. HIETANEN : Studies on the hydrolysis of metal ions. 9. the hydrolysis of the thorium ion, Th^{4+} . *Acta Chemica Scandinavica*, 8(9):1626–1642, 1954. [59](#)
- [29] K. A. KRAUS et R. W. HOLMBERG : Hydrolytic behavior of metal ions. iii. hydrolysis of thorium (iv). *The journal of physical chemistry*, 58(4):325–330, 1954. [59](#)
- [30] C.F. BAES JR, N. J. MEYER et C.E. ROBERTS : The hydrolysis of thorium (iv) at 0 and 95° C. *Inorganic Chemistry*, 4(4):518–527, 1965. [59](#)
- [31] M. RAND et F. J. MOMPEAN : *Chemical thermodynamics*, volume 11. OECD, 2008. [xv](#), [59](#), [62](#)
- [32] S. HIETANEN et L. G. SILLÉN : Studies on the hydrolysis of metal ions. *Acta Chemica Scandinavica*, 22(1):265–280, 1968. [59](#)
- [33] BAES, C. F., JR. et MESMER : R. e. : The hydrolysis of cations. *Wiley-Interscience, New York*, 1976. [59](#), [60](#), [62](#)
- [34] N. B. MILIĆ et T. M. ŠURANJI : Hydrolysis of the thorium (iv) ion in sodium nitrate medium. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(11):1298–1303, 1982. [59](#)
- [35] G. JOHANSSON : On the structure of the hydrolysis products of thorium. *Acta Chem. Scand*, 22:399–409, 1968. [59](#)
- [36] S. HIETANEN : Studies on the hydrolysis of metal ions. *Acta Chem. Scand*, 10(10), 1956. [60](#)
- [37] M. S. CACECI et G. R. CHOPPIN : An improved technique to minimize cation adsorption in neutral solutions. *Radiochimica Acta*, 33, 1983. [61](#)
- [38] J.C. SULLIVAN, G.R. CHOPPIN et L.F. RAO : Calorimetric studies of NpO_2^{2+} hydrolysis. *Radiochimica Acta*, 54(1):17–20, 1991. [62](#)
- [39] H. ITAGAKI, S. NAKAYAMA, S. TANAKA et M. YAMAWAKI : Effect of ionic strength on the solubility of neptunium (v) hydroxide. *Radiochimica Acta*, 58(1):61–66, 1992. [62](#)
- [40] V. NECK, J.I. KIM et B. KANELAKOPULOS : Solubility and hydrolysis behaviour of neptunium (v). *Radiochimica Acta*, 56(1):25–30, 1992. [62](#)

- [41] K.H. SCHMIDT, S. GORDON et R.C. THOMPSON : A pulse radiolysis study of the reduction of neptunium (v) by the hydrated electron. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 42(4):611–615, 1980. [62](#)
- [42] J.W. MORSE et G.R. CHOPPIN : The chemistry of transuranic elements in natural-waters. *Reviews in Aquatic Sciences*, 4(1):1–22, 1991. [63](#)
- [43] V.F. PERETRUKHIN, F. DAVID et A. MASLENNIKOV : Electrochemical properties and thermodynamic stability of pu and neighbouring actinides in the (iv) and (v) oxidation states in aqueous alkaline media and radwastes. *Radiochimica Acta*, 65(3):161–166, 1994. [63](#)
- [44] D. L. CLARK, D. E. HOBART et M. P. NEU : Actinide carbonte complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chemical Reviews*, 95(1):25–48, 1995. [63](#)
- [45] A. CASSOL, L. MAGON, G. TOMAT et R. PORTANOVA : Soluble intermediates in the hydrolysis of neptunium (vi) and comparison with other actinides (vi). *Inorganic Chemistry*, 11(3):515–519, 1972. [63](#)
- [46] K. A KRAUS, F. NELSON et G. L. JOHNSON : Chemistry of aqueous uranium (v) solutions. i. preparation and properties. analogy between uranium (v), neptunium (v) and plutonium (v). *Journal of the American Chemical Society*, 71(7):2510–2517, 1949. [63](#)
- [47] A. CASSOL, L. MAGON, R. PORTANOVA et E. TONDELLO : Hydrolysis of plutonium (vi) : acidity measurements in perchlorate solutions. *Radiochimica Acta*, 17(1):28–32, 1972. [63](#)
- [48] U. SCHEDIN : Studies on the hydrolysis of metal ions. 62. the plutonyl ion in sodium perchlorate medium. *Acta Chem. Scand. A*, 29:333, 1975. [63](#)
- [49] J. L. RYAN et D. RAI : Thorium(iv) hydrous oxide solubility. *Inorganic Chemistry*, 26(24):4140–4142, 1987. [65](#)
- [50] P.G. HANSEN : The conditions for electrodeposition of insoluble hydroxides at a cathode surface : A theoretical investigation. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 12(1):30 – 37, 1959. [66](#), [67](#), [68](#)
- [51] M.T. CRESPO : A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(1):210–215, 2012. [67](#), [68](#), [69](#)

Chapitre 3

Développement d'un détecteur silicium blindé diamant pour la mesure radiologique directe en solution aqueuse

Sommaire

3.1 Introduction	85
3.2 Conception d'un détecteur blindé	85
3.2.1 Adaptation d'une diode silicium pour la mesure <i>in situ</i> : le détecteur silicium doté d'une électrode diamant dopé bore (B-NCD/Si)	86
3.2.2 Fabrication d'un détecteur blindé par procédé CVD : retour d'expérience du projet ACTIFIND	87
Procédé de fabrication d'une diode PIPS®	87
Procédé de croissance du diamant CVD	88
Impact du procédé CVD sur les performances du détecteur	89
3.2.3 Composition du détecteur candidat pour la mesure <i>in situ</i>	90
3.3 Simulation Monte-Carlo pour le transport des particules α	91
3.3.1 Présentation de la méthode Monte-Carlo	91
3.3.2 Suivi de particules	91
3.3.3 Code de calcul Monte Carlo N Particule 6	92
Fichier d'entrée	93
3.4 Étude de l'influence des couches de liaison, isolation et blindage sur les propriétés de détection du détecteur par simulation Monte-Carlo	95
3.4.1 Géométrie de mesure	95
3.4.2 Influence de l'épaisseur du diamant	96
3.4.3 Influence de l'épaisseur des couches d'isolant, de protection et liante sur les propriétés de détection du prototype	97
3.4.4 Auto-atténuation de la source radiologique α	99
Source mono-énergétique	99

Source multi-énergétique	100
3.5 Assemblage d'un détecteur blindé	101
3.5.1 Procédé de fabrication du détecteur candidat	101
3.5.2 Étude préliminaire : assemblage matériau-silicium par collage par thermocpression or-or à température ambiante	102
Caractéristiques des matériaux de départ	102
Assemblage PIPS®/Silicium :	104
Assemblage BDD/Silicium :	104
3.5.3 Report d'une structure diamantée sur une diode PIPS®	105
Élimination du silicium en surface du diamant par voie humide	105
Élimination du silicium en surface du diamant par voie sèche	106
3.6 Essais de qualification du prototype au moyen d'une source de ²³⁹Pu dans l'air	109
3.6.1 Test de fonctionnement du détecteur prototype : visualisation du signal électrique à l'oscilloscope	109
3.6.2 Test de fonctionnement du détecteur prototype : mesure en chaîne de spectrométrie α dans l'air	111
3.7 Bilan	115
3.8 Références	117

3.1 Introduction

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, les chaînes de spectrométrie α classiques par semi-conducteur ont été présentées. Elles sont constituées d'une chambre de détection sous vide accueillant le détecteur et la source radiologique à mesurer (figure 3.1). Cette configuration est justifiée par le faible parcours des particules α émises par les radionucléides dans la matière dense et l'impossibilité d'immerger les détecteurs silicium en milieu liquide, sans endommagement de ceux-ci.

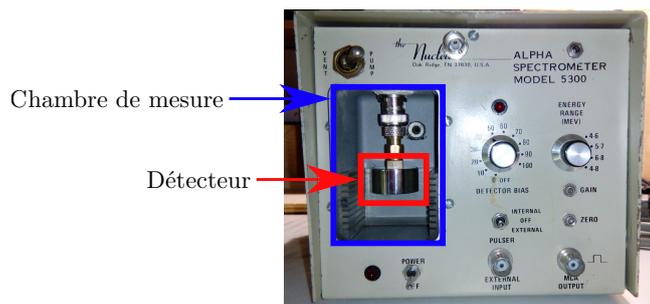


FIGURE 3.1 – Exemple de chaîne de spectrométrie α compacte

En raison de ces contraintes techniques majeures, le processus de mesure radiologique nécessite plusieurs étapes : le prélèvement de l'échantillon, la préparation de la source radiologique et la mesure radiologique par spectrométrie α ou comptage α par exemple. Ces processus *ex situ* de préparation d'échantillon, pouvant être longs à mettre en oeuvre, impliquent une transformation irréversible de l'échantillon. L'analyse par spectrométrie α est donc un contrôle destructif. Le passage vers une mesure directe *in situ* permettrait de s'affranchir de ces contraintes. Toutefois, la modification de la chaîne de spectrométrie α est nécessaire. La réalisation d'un détecteur fonctionnant en environnement liquide agressif est une première étape indispensable pour la mesure radiologique directement au sein d'une solution aqueuse.

Ce chapitre présente le développement d'un détecteur blindé pour la mesure *in situ*, de sa conception à sa réalisation. Dans un premier temps, nous présenterons la genèse de ce détecteur et justifierons la voie d'assemblage choisie à partir du retour d'expérience de précédents projets de recherche du CEA tout en s'appuyant sur des simulations numériques. Dans un second temps, le procédé de fabrication du détecteur sera présentée et les premiers essais réalisés avec le prototype seront présentés.

3.2 Conception d'un détecteur blindé

Parmi les détecteurs semi-conducteurs, les diodes silicium passivées sont les plus performantes pour la mesure radiologique α . Cependant, les détecteurs PIPS® utilisés en spectrométrie α ne peuvent pas résister à des environnements chimiquement agressifs,

tels que les effluents présents dans l'aval du cycle du combustible. Ils sont donc inappropriés pour la mesure directe *in situ* sans l'ajout d'un matériau de protection. Le diamant semble être un matériau de choix pour remplir ce rôle. Ses propriétés de semi-conducteur et sa résistance aux rayonnements ionisants et aux altérations chimiques sont autant d'atouts vis à vis de la mesure nucléaire [1–3]. Cependant, l'impossibilité de faire croître du diamant monocristallin par procédé **déposition chimique phase vapeur (CVD)** sur de grandes surfaces et les moins bonnes propriétés de détection des diamants polycristallins limitent leur emploi dans un contexte industriel [4, 5]. Pour l'heure, il n'existe pas de détecteur permettant la mesure radiologique directe en environnement agressif dans un contexte industriel. Néanmoins, ce problème pourrait être résolu en combinant les propriétés de détection des diodes **PIPS®** avec les propriétés de protection du diamant polycristallin.

3.2.1 Adaptation d'une diode silicium pour la mesure *in situ* : le détecteur silicium doté d'une électrode diamant dopé bore (B-NCD/Si)

Les premiers travaux d'adaptation d'un détecteur silicium **PIPS®**, en vue d'une immersion en solution acide pour réaliser une mesure radiologique α , ont été réalisés par le CEA/DAM de Valduc lors d'un stage de deuxième année de master [6]. Ces travaux ont montré que les propriétés, en tant que barrière de protection du mylar, de la graisse silicone, de la résine époxyde et de l'or sont insuffisantes pour préserver un détecteur dans une solution acide HNO_3 3 M. Cette étude a été poursuivie par la réalisation d'un détecteur diamant polycristallin par procédé **CVD** par le CEA/DRT/LIST [7]. Cependant, l'atténuation des particules α par l'épaisseur de liquide à traverser et les moins bonnes propriétés de détection des détecteurs diamant ne permettent pas l'identification des radionucléides présents en solution de manière précise.

Pour répondre aux problématiques d'épaisseur de source et de performance du détecteur, le centre CEA de Valduc a initié une collaboration avec le centre CEA/DRT de Saclay. Suite à cette collaboration, la voie proposée par De Sanoit et al. du CEA/DRT est la croissance d'une couche de diamant directement sur la surface d'un détecteur silicium, créant ainsi un détecteur électrode composite Si-Diamant.

Ce choix est justifié par les hautes performances atteintes en spectrométrie α par les semi-conducteurs silicium (notamment les diodes **PIPS®**) et la résistance du diamant en milieu chimiquement et radiologiquement agressif. La formation d'une source radiologique est assurée par un procédé d'électroprécipitation directement sur l'électrode diamant à la surface du détecteur. La nature hydrophobe (forte tension de surface) du diamant limite très fortement la contamination du détecteur et permet la décontamination du dispositif par inversion de polarisation en milieu acide nitrique concentré [8–10]. Les fonctions nécessaires pour ce type de détecteur immergeable sont regroupées dans la figure 3.2.

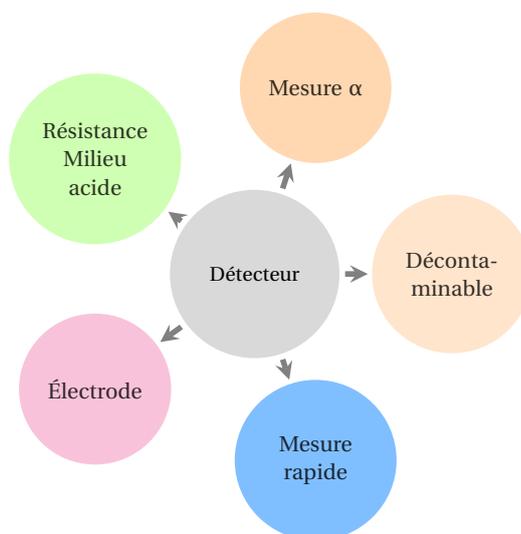


FIGURE 3.2 – Fonctions requises pour un détecteur immergeable.

3.2.2 Fabrication d'un détecteur blindé par procédé CVD : retour d'expérience du projet ACTIFIND

La voie d'assemblage des détecteurs électrodes développée par De Sanoit et al. s'appuie sur deux procédés qu'il convient de présenter [11]. Le premier est l'assemblage d'une diode silicium PIPS® et le second la croissance du diamant CVD.

Procédé de fabrication d'une diode PIPS®

Le procédé de fabrication des détecteurs PIPS® diffère de celui des détecteurs à barrière de surface. Ce procédé a été développé par F. Amoudry et P. Burger respectivement attachés au CEA et ENERTEC (CANBERRA puis MIRION Technologies de nos jours) (figure 3.3) [12]. Un substrat silicium <111> de type n de haute pureté est passivé à 1030 °C sous atmosphère contrôlée O₂/HCl afin de former une fine couche d'oxyde de silicium de 200 nm. Après avoir défini la fenêtre du détecteur par exposition UV d'une résine à travers un masque, la jonction de type P est obtenue par implantation d'ions bore à hauteur de 5×10^{14} ions.cm⁻², accélérés à une énergie $E_{c_{totale}}$ de 7,5 keV pour permettre une fenêtre d'entrée d'épaisseur comprise entre 80 et 100 nm. Après cela, un recuit à 600 °C sous azote est réalisé. Cette étape a pour but d'éliminer les défauts créés par l'implantation ionique dans le réseau cristallin.

Les détecteurs PIPS® possèdent une zone morte d'épaisseur 50 nm environ et une zone de déplétion de 300 µm environ [13]. La zone morte est formée par l'endommagement de la structure cristalline du semi-conducteur Si de type N au cours de l'étape de traitement thermique. Tout traitement thermique ultérieur, à une température supérieure ou égale à 500 °C, devra donc être évité afin de pouvoir polariser les détecteurs PIPS® (généralement entre 24 et 40 V pour la détection des particules α, de 70 à 90 V

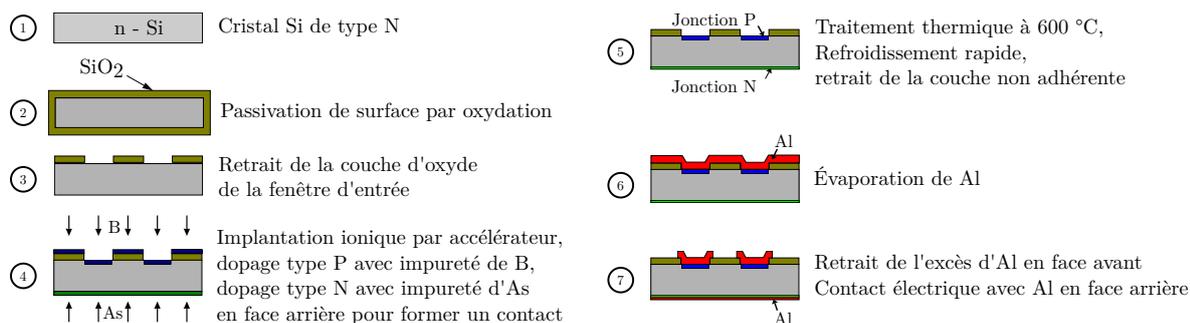


FIGURE 3.3 – Schéma du procédé de fabrication des PIPS® développé par F. Amoudry et al.[12].

pour la détection des particules α et β).

Procédé de croissance du diamant CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est le dépôt d'un solide sur une surface (substrat) à partir de réactions chimiques en phase gazeuse. Pour le diamant, le mélange gazeux contient un précurseur de carbone (CH₄, CO₂) et de l'hydrogène (voir figure 3.4). Le graphite étant la seule phase solide thermodynamiquement stable à basse pression, il est nécessaire d'activer les espèces carbonées et l'hydrogène afin de former du diamant. L'activation peut être obtenue selon deux méthodes :

Haute température : Un filament est chauffé jusqu'à 2125 - 2325 °C. L'hydrogène atomique est formé et les espèces carbonées sont activées au voisinage du filament chaud. Généralement, le filament est composé de tantale ou de tungstène.

Plasma : La phase gazeuse est ionisée, engendrant d'importantes concentrations en hydrogène atomique et en espèces carbonées actives. Pour cela, deux types de plasma sont utilisés : les décharges luminescentes et les torches plasma. Ces deux méthodes possèdent des avantages et des inconvénients, listés dans le tableau 3.1, notamment vis-à-vis de la surface de dépôt atteignable et de la structure cristalline du diamant déposé.

TABLEAU 3.1 – Principales caractéristiques des méthodes de dépôts CVD.

	Filament Chaud	Plasma (décharge luminescente)	Torche plasma
Température du gaz (en °C)	1727	2727	4727
Température du substrat (en °C)	750-850	600-900	>900
Surface de dépôt	> 0,5 m ²	< 1250 cm ²	≪ 12,5 cm ²
Vitesse de croissance (en $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,2 - 0,5	1 - 10	10-100
Structure	microcristallin ou nanocristallin	mono, micro ou ultra nanocristallin	gros grains

Le matériau de substrat doit résister à des températures de l'ordre de 1000 °C et permettre l'adhésion du carbone. Les substrats tels que le silicium, le molybdène et le tung-

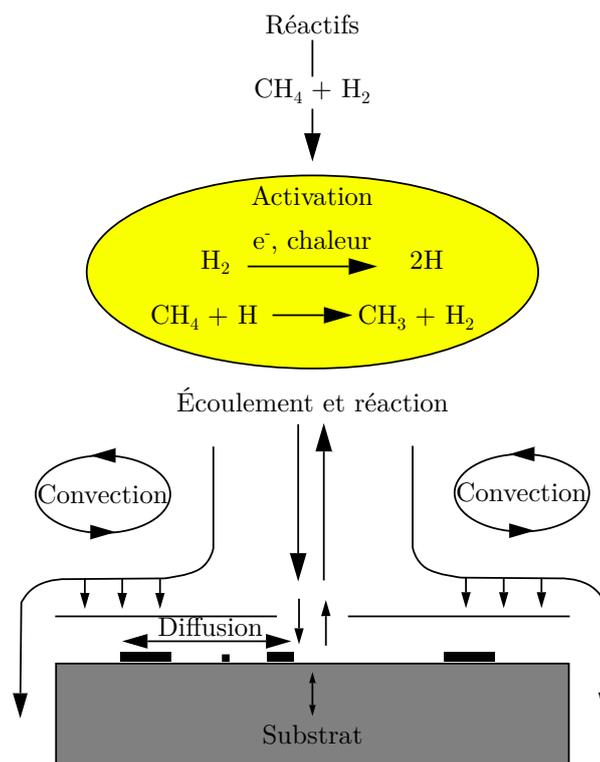


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du procédé de dépôt chimique en phase vapeur.

tène, permettent la formation d'une couche de carbure semi-métallique ou métallique agissant comme une phase "d'accroche" favorisant la croissance du diamant CVD. Ce sont les substrats les plus répandus.

Impact du procédé CVD sur les performances du détecteur

Comme explicité précédemment, le procédé de fabrication des diodes PIPS® inclut une étape de recuit à 500-600 °C. Cette étape est indispensable à la diffusion des implantations de type P mais entraîne l'apparition d'une zone morte d'environ 50 nm pour un cristal de silicium <111> d'épaisseur 300 µm.

Les hautes températures nécessaires à la formation du diamant CVD infligent un nouveau traitement thermique au cristal de silicium. Le recuit de la diode, à cette occasion, risque d'entraîner la diffusion des jonctions implantées plus profondément dans le cristal de silicium. De fait, l'épaisseur de la zone morte augmentera et les propriétés de détection du détecteur diminueront. Pour limiter ce problème, Giese et al. ont développé un procédé de croissance du diamant CVD à des températures plus basses (520 °C) avec une vitesse de croissance du diamant plus faible ($\approx 15 \text{ nm.h}^{-1}$) [14]. L'adhésion du film diamant est très dépendante de la formation de la couche de carbure, qui ne s'établit préférentiellement qu'au-dessus de 700 °C. En raison de cela, le procédé final se fait en deux phases distinctes :

1. Croissance de la couche de diamant jusqu'à 50 nm à 740 °C, pendant environ deux heures.

2. Abaissement de la température à 520 °C, puis croissance de 200 nm pendant environ treize heures¹.

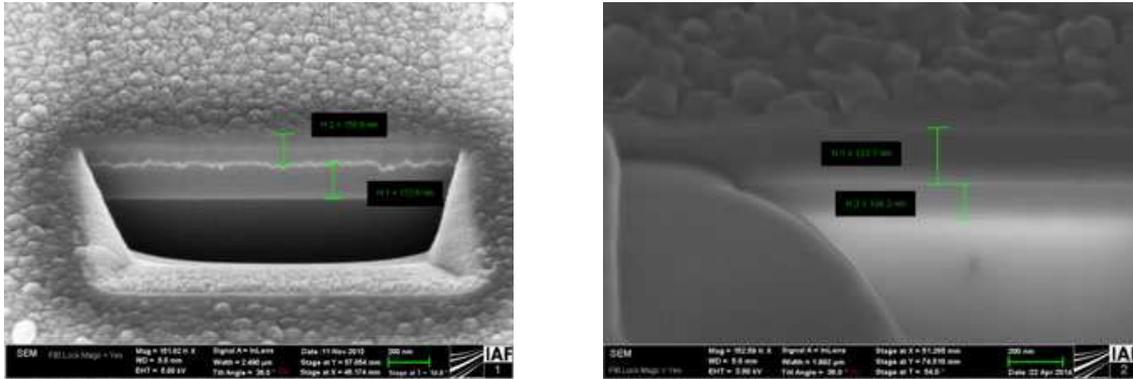


FIGURE 3.5 – Images MEB de la structure d'un détecteur hybride Si - Diamant de 3^{ème} génération [14].

Le seul axe d'amélioration de la voie de fabrication d'un détecteur électrode par procédé CVD est l'abaissement de la température de croissance du diamant afin de limiter l'altération des propriétés intrinsèques du détecteur. Cependant, la marge de manœuvre est très faible : la formation de la couche de carbure est indispensable à la bonne adhésion du diamant en surface de détecteur et ne se fait qu'à partir de 740 °C et s'accompagne de phénomènes de décohésion entre la diode et le diamant CVD. En raison de cela, la voie CVD directement sur le détecteur silicium a été écartée et une autre voie sans traitement thermique a été développée pour la présente étude.

3.2.3 Composition du détecteur candidat pour la mesure *in situ*

L'idée d'un détecteur silicium doté d'une couche de protection en diamant dopé bore, permettant la mesure directe d'activité en solution, est ingénieuse et constitue la base de la composition du détecteur candidat :

- Le détecteur silicium : permet de récupérer les charges liées aux interactions particules ionisantes-matière sous forme de signal électrique, par exemple.
- Le blindage : constitué d'un matériau inaltérable en milieu agressif.
- L'électrode : permet de former une source d'actinides par électroprécipitation, telle que décrite dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.
- L'isolant électrique : fonctionnement indépendant du détecteur et de l'électrode.
- Le liant : assure l'assemblage et la tenue entre les différents matériaux.

L'ajout de ces différentes couches va nécessairement avoir un impact sur le parcours des particules α incidentes, altérant ainsi les propriétés de détection du dispositif. Préserver les propriétés intrinsèques des différents éléments tout en limitant leur influence sur

1. Les temps des étapes de croissance du diamant sont des temps calculés à partir des informations sur le taux de croissance du diamant CVD aux régimes de température indiqués [14].

le parcours des particules α nécessite donc un compromis sur leurs épaisseurs respectives.

Réaliser une étude expérimentale pouvant être très couteux (en temps et en ressource), la simulation numérique a été utilisée pour concevoir un détecteur blindé diode PIPS®/électrode en diamant au moyen d'expériences numériques. Pour une géométrie de détection donnée, constituée d'un détecteur prototype et d'une source radiologique α au contact, nous avons étudié l'influence des couches constituant l'électrode en diamant et de la source α sur le parcours des particules α , le dépôt d'énergie et les propriétés de détection α du prototype.

3.3 Simulation Monte-Carlo pour le transport des particules α

3.3.1 Présentation de la méthode Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo a été développée pendant la seconde guerre mondiale, par Nicolas Metropolis, Stanislas Ulam et John Von Neumann, dans le cadre du projet Manhattan pour la création de la bombe atomique [15, 16]. Il s'agit d'une méthode probabiliste basée sur des tirages de nombres aléatoires. La simulation Monte-Carlo permet de reproduire le transport de particules dans la matière avec ses multiples interactions, en mettant en oeuvre le hasard dans un problème décomposé en une série d'événements de probabilités connues.

La méthode Monte-Carlo est basée sur deux principes [15] :

- **La loi forte des grands nombres** qui justifie la convergence de la méthode : pour une suite de variables aléatoires indépendantes X_i suivant la même probabilité, la loi forte montre que la moyenne de X_i converge vers l'espérance $E(X)$ lorsque n tend vers l'infini :

$$E(X) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} (X_1 + \dots + X_n) \quad (3.1)$$

- **Le théorème de la limite centrale** qui assure la précision de la méthode :

$$\frac{\sqrt{n}}{\sigma} \epsilon_n = Y \quad (3.2)$$

où σ^2 est la variance de X telle que $\sigma^2 = E(X^2) - E(X)^2$ et où ϵ_n est une asymptotique de l'erreur telle que $\epsilon_n = E(X) - \frac{1}{n} (X_1 + \dots + X_n) \times Y$ suit une loi gaussienne centrée. Cela permet de donner une incertitude sur la méthode Monte-Carlo à partir de l'écart type : ϵ_n , soit $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$.

3.3.2 Suivi de particules

Au cours des expériences numériques, nous suivons l'histoire de chaque particule simulée de la "naissance" (source), à la "mort" par capture d'un noyau, fuite du système ou

trop faible énergie (énergie inférieure à 1 keV). Les différents événements pouvant constituer l'histoire de la particule, décrits en figure 3.6, sont choisis selon la densité de probabilité du processus physique concerné, au moyen du tirage de nombres pseudo-aléatoires compris entre 0 et 1. Ces nombres pseudo-aléatoires sont générés avec un algorithme généralement de type suite congruentielle, tandis que les phénomènes d'interaction entre particules et matière sont définis par des sections efficaces caractéristiques des probabilités d'interaction. Chaque particule simulée aura donc une histoire différente et indépendante.

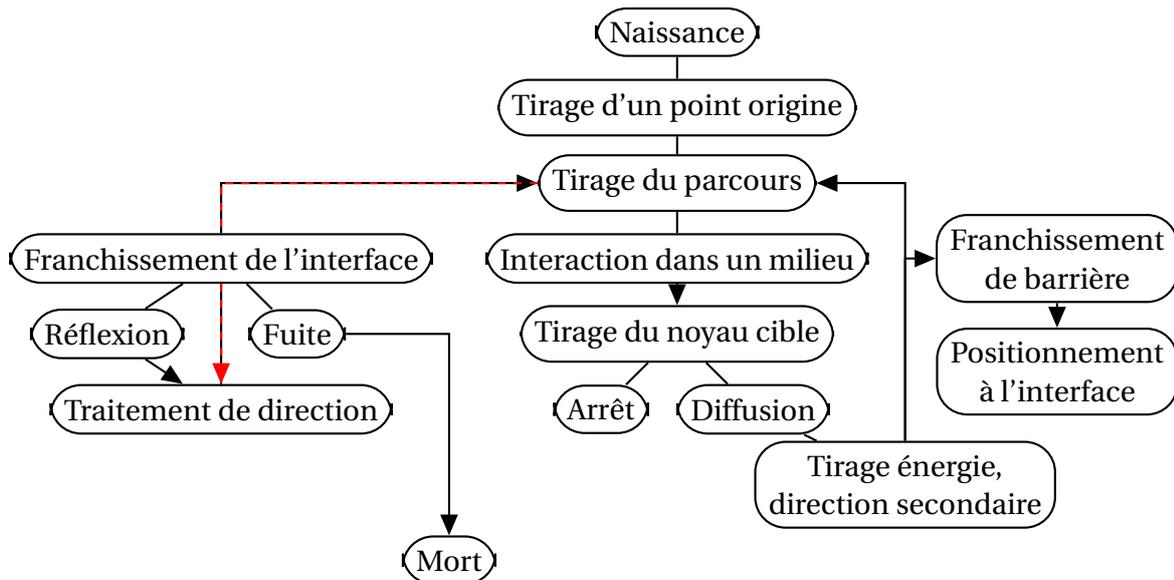


FIGURE 3.6 – Organigramme de l'histoire d'une particule par la méthode Monte-Carlo.

Dans le cadre de ce travail, le code de calcul MCNP6 (*Monte Carlo N Particle*) a été utilisé pour étudier la détection des particules α par un détecteur silicium doté de différentes couches de revêtement [17]. Les principales fonctionnalités de ce code de calcul sont présentées dans la section suivante.

3.3.3 Code de calcul Monte Carlo N Particule 6

Le code de calcul MCNP a été développé au Laboratoire National de Los Alamos (LANL) aux États-Unis. Il permet la simulation du transport de particules telles que les photons, les protons, les électrons, les α , les ions lourds et les particules issues de la physique des hautes énergies. Il permet la modélisation de structures géométriques complexes en trois dimensions et offre le choix des matériaux pour chaque composant intervenant dans le problème à résoudre. Les histoires générées sont indépendantes et le transport des particules au travers des différents matériaux suit les lois probabilistes associées à leurs sections efficaces. L'erreur sur le résultat est liée au nombre d'histoires utilisées pour le calcul et la vitesse de convergence de l'erreur évolue en $\frac{1}{\sqrt{n}}$, où n est le nombre d'histoires.

Ce travail a été réalisé avec la version MCNP6, apparue suite au regroupement des versions MCNP5 et MCNPX (*Monte Carlo N-Particle eXtended*) [18].

Fichier d'entrée

Le fichier d'entrée de MCNP6 rassemble toutes les informations nécessaires pour réaliser les simulations voulues. Il contient les données géométriques permettant de modéliser le dispositif d'étude, les caractéristiques des matériaux, la nature des particules étudiées, la physique associée et le nombre d'histoires simulées.

Il se compose de trois blocs : les deux premiers contiennent les informations de construction de la géométrie du problème par la définition des cellules et des surfaces. Le troisième bloc permet de définir tous les processus physiques.

Définition de la géométrie : La géométrie est composée de cellules (premier bloc) définies au moyen de surfaces nommées par un nombre (deuxième bloc).

Les surfaces peuvent être décrites par la définition d'équations, la création de point ou la création de *macrobodyes*. Cette dernière, plus adaptée pour la création de géométries simples et symétriques, est généralement préférée.

Les *macrobodyes* sont des entités géométriques prédéfinies dans MCNP6 que l'on appelle dans le fichier d'entrée par des termes spécifiques (tableau 3.2).

TABLEAU 3.2 – *Macrobody* utilisé dans la création de nos géométries sous MCNP6.

RCC	cylindre	$v_x v_y v_z$ origine, centre de la base	$h_x h_y h_z$ orientation et hauteur	r rayon
RPP	parallélépipède	$x_{min} x_{max}$ bornes selon X	$y_{min} y_{max}$ bornes selon Y	$z_{min} z_{max}$ bornes selon Z
SPH	sphère	$v_x v_y v_z$ origine, centre de la sphère	r rayon	
TZ	tore axe parallèle à X	$v_x v_y v_z$ origine, centre du tore	R grand rayon	$r_y r_z$ petits rayon

Les cellules, créées dans le premier bloc du fichier d'entrée sont définies à partir des surfaces ou des *macrobodyes* en effectuant des opérations booléennes comme des additions, des intersections, des unions (noté ".") ou des soustractions (noté "#"). Les cellules contiennent également l'information sur le matériau et la masse volumique de l'objet créé et sont nommées par un numéro indépendant de celui des surfaces.

Définition du cadre physique : Le troisième bloc du fichier contient tous les paramètres définissant la physique de la simulation. Les caractéristiques de la source sont introduites dans la carte SDEF où les différents paramètres à définir sont :

- PAR : le type de particule que la source émet (dans notre cas a pour alpha), mais également les particules secondaires que l'on souhaite suivre, issues des interactions primaires avec la matière.
- ERG : l'énergie des particules, en MeV.
- CEL : la cellule correspondant au terme source.

- POS : les coordonnées de l'origine du terme source.
- AXS : la direction d'émission de la source.
- RAD : le rayon de la source si celle-ci est étendue.
- EXT : la hauteur de la source.
- WGT : l'activité relative au temps d'acquisition de la source telle que :

$$\text{WGT} = \sum (A \times I) \times t, \quad (3.3)$$

où A est l'activité, I le rapport d'embranchement et t le temps d'acquisition.

- CUT : la coupure basse en énergie, de valeur 1 keV pour les particules α

Les résultats obtenus à l'issue d'une simulation dépendent des estimateurs choisis (les *tallies*). Il s'agit de cartes de type Fn permettant d'obtenir des résultats, ou comptages spécifiques (courant de particules, fluence, dépôt d'énergie ...). Dans le cadre de notre étude, la carte qui nous intéresse est la carte F8. Cette dernière permet de donner la distribution des énergies déposées par les particules α dans le détecteur, ce qui aboutira au spectre des hauteurs d'impulsion en fonction de leur énergie. Cette carte permet aussi l'introduction du paramètre GEB (*Gaussian Energy Broadening*) pour définir la résolution du détecteur. Pour l'utiliser, l'étalonnage du spectromètre est indispensable. Il suffit alors d'entrer les paramètres de résolution, tel que :

$$\text{FWHM} = A + B \times \sqrt{E + C \times E^2} \quad (3.4)$$

En l'absence d'informations d'étalonnage sur le détecteur, ce paramètre n'a pas été utilisé.

La carte En (donc E8 dans notre cas) permettant de contrôler le découpage de l'énergie en canaux doit être attribuée. Le seuil de coupure, le nombre d'intervalles entre les canaux, l'énergie d'un intervalle et l'énergie maximale sont alors à renseigner.

Les matériaux utilisés pour caractériser les cellules sont introduits dans le troisième bloc au moyen de la carte Mn. Les atomes composant les matériaux sont définis selon la notation composée de cinq chiffres ZAID (au format ZZAAA, où Z est le numéro atomique, et A est la masse atomique). Le numéro atomique de l'élément correspond aux deux premiers chiffres et son isotopie aux trois derniers. Si un matériau est composé de plusieurs éléments, sa composition peut être définie de deux façons différentes :

- par la fraction atomique de ses éléments, la valeur est notée positivement,
- par le pourcentage massique de ses éléments, la valeur est notée négativement.

3.4 Étude de l'influence des couches de liaison, isolation et blindage sur les propriétés de détection du détecteur par simulation Monte-Carlo

En début de chapitre, la composition d'un détecteur blindé idéal a été définie. Elle répond au besoin d'ajouter différentes fonctions à un détecteur silicium standard afin de lui permettre de résister à une immersion en solution aqueuse agressive chimiquement (fortement acide ou alcaline), tout en permettant la préconcentration d'hydroxyde d'actinide à sa surface au moyen d'une électrode polarisable en **diamant dopé bore (BDD)**. **L'ajout de cette couche électrode et des couches nécessaires à son adhésion sont autant de barrières supplémentaires que la particule α devra franchir avant d'interagir avec la diode silicium.** Le choix des épaisseurs de ces différents matériaux ne doit donc pas être laissé au hasard.

3.4.1 Géométrie de mesure

Afin de réaliser la mesure directe *in situ* dans l'effluent, la surface du détecteur doit être en contact avec l'échantillon liquide contenant les radionucléides. Dans cette configuration, l'électroprécipitation des actinides serait réalisée à la surface du détecteur afin de former la source radiologique. Cette méthode implique l'utilisation d'un gradient de potentiel entre deux électrodes pour faire croître une couche d'hydroxyde en surface de cathode, comme présenté dans le chapitre 2. La composition, l'épaisseur et la densité exacte de ce gel d'actinide formé en surface d'électrode ne sont pas très bien connues. Cependant, ce mode de fonctionnement étant dédié à la mesure de traces en milieu liquide aqueux, la source radioactive sera supposée homogène et d'une densité similaire à celle de l'eau.

Le détecteur simulé est composé d'une diode silicium standard de 2,54 cm de diamètre, 300 μm d'épaisseur et de masse volumique $2,33 \text{ g.cm}^{-3}$. À sa surface, une électrode diamant de même diamètre est assemblée au moyen d'un liant (3.7). La couche de liant recouvrant toute la surface est composée de 50 nm de titane et de 100 nm d'or de masse volumique $4,51 \text{ g.cm}^{-3}$ et $19,30 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivement. L'électrode de diamant est constituée quant à elle de différentes couches :

1. Une couche d'isolation électrique : composée de dioxyde de silicium (SiO_2) d'une épaisseur de 500 nm et de masse volumique $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$.
2. Une couche adhésive utilisée pour la fabrication de diamant CVD, composée de nitrure de silicium (Si_3N_4) d'épaisseur 200 nm et de masse volumique $3,44 \text{ g.cm}^{-3}$.
3. Une couche de protection composée de l'électrode diamant polycristallin de masse volumique $3,52 \text{ g.cm}^{-3}$ et dopée au bore à environ 8000 ppm.

En l'absence d'information sur la résolution en énergie, les détecteurs simulés sont supposés idéaux.

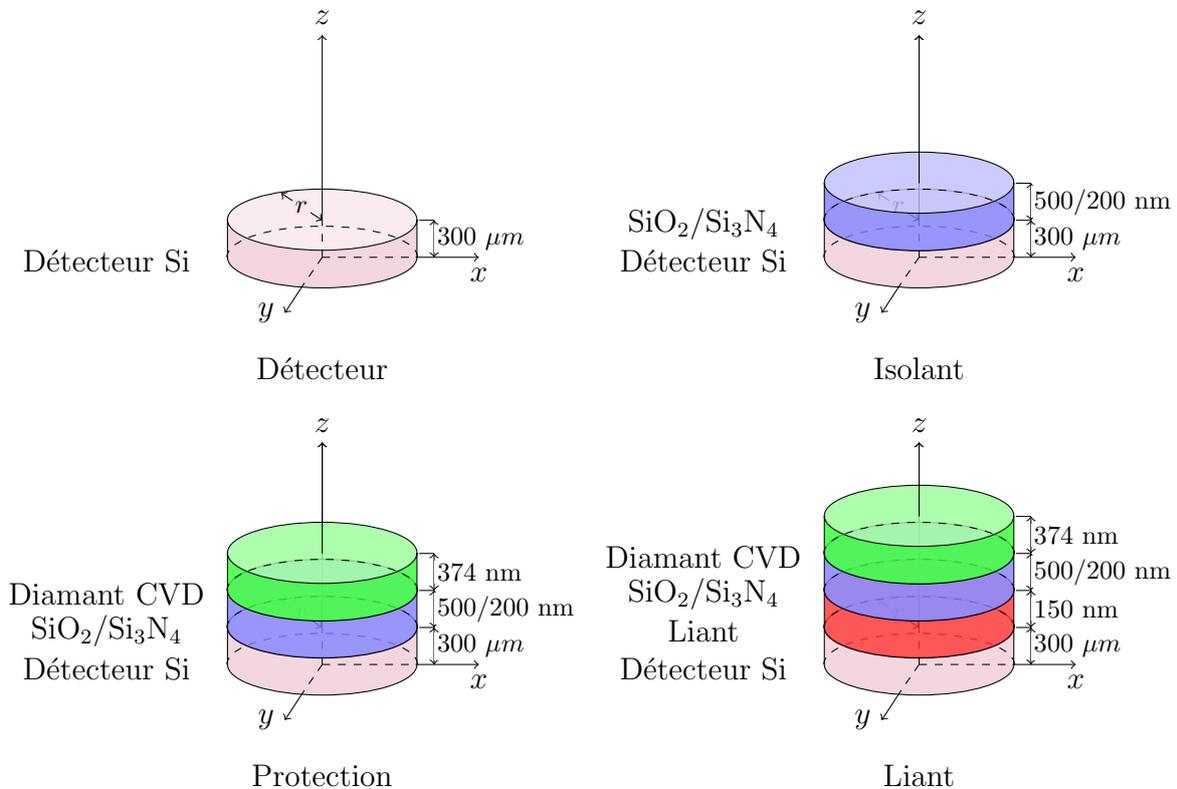


FIGURE 3.7 – Schéma du détecteur simulé, les épaisseurs des différentes couches ne sont pas à l'échelle.

3.4.2 Influence de l'épaisseur du diamant

Les principales contraintes sur l'épaisseur du diamant sont :

- la **limitation** de l'atténuation de l'énergie de la particule α ,
- la modification de la forme du signal, c'est à dire la distribution énergétique liée à la résolution du détecteur (largeur) et l'efficacité (hauteur),
- le maintien des propriétés de l'électrode en diamant dopé bore.

La gamme d'épaisseur étudiée, comprise entre 0,1 et 1,0 μm , correspond à l'épaisseur minimale atteignable par l'industriel NeoCoat et à un maximum arbitraire de l'atténuation par la couche diamant. Pour cette étude, nous avons considéré une source mono énergétique aqueuse de masse volumique $1,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et diamètre 2,54 cm contenant uniquement de l'américium 241 et émettant des particules α à 5,49, 5,44 et 5,39 MeV, respectivement à des intensités de 84,45, 13,23 et 1,66%.

Sur la figure 3.8 nous pouvons observer que la forme du pic ne change pas dans cette gamme d'épaisseur. Cependant, lorsque l'épaisseur augmente, l'énergie de la particule α incidente migre linéairement vers les plus basses énergies et la hauteur d'impulsion diminue. Comme attendu, plus le diamant est épais, plus la particule perd de l'énergie lors

de son parcours dans cette couche. Sur l'intervalle d'épaisseur considéré, l'atténuation de l'énergie de la particule α incidente décroît selon une pente de $-0,293 \text{ MeV} \times \mu\text{m}$ (figure 3.9) et s'accompagne d'un élargissement du pic. Pour cette gamme d'épaisseur, la rugosité du diamant, typiquement comprise en 10 et 30 nm, n'aura donc qu'une faible influence sur la détection.

Un autre paramètre à prendre en considération est la résistivité de l'électrode. Pour le niveau de dopage au bore utilisé, une électrode diamant de 100 nm a une résistivité d'environ $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, tandis qu'une électrode en diamant plus épaisse de $1 \mu\text{m}$ pourrait atteindre une résistivité de $5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à cause de l'effet des joints de grains. Un compromis entre la plus faible épaisseur et la meilleure conductivité est donc nécessaire. En raison de cela, les propriétés optimales des électrodes de travail nécessitent une épaisseur comprise entre $0,3$ et $0,4 \mu\text{m}$. Pour ces épaisseurs, la diminution de la hauteur totale se situe entre $31,8\%$ et $42,8\%$.

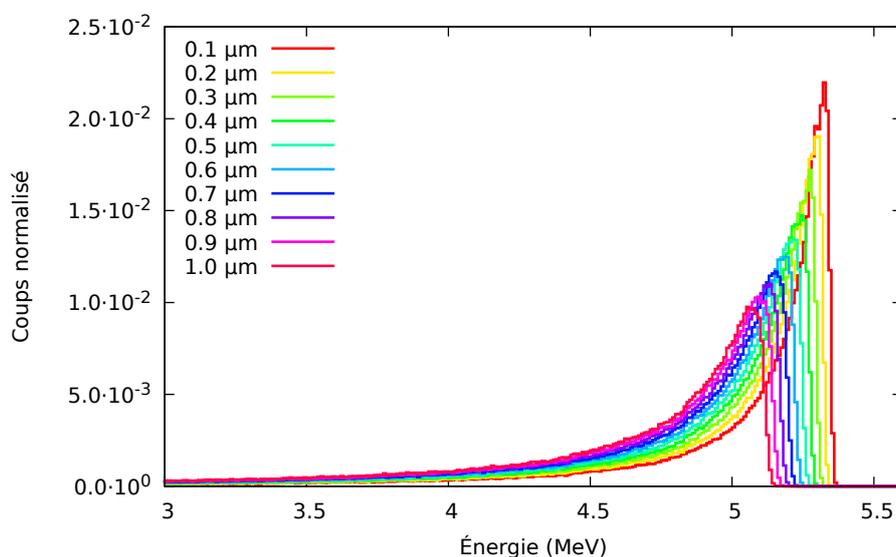


FIGURE 3.8 – Représentation graphique des simulations MCNP6 pour l'influence de l'épaisseur du diamant sur la mesure d'une source de ^{241}Am .

3.4.3 Influence de l'épaisseur des couches d'isolant, de protection et liante sur les propriétés de détection du prototype

L'étude de l'influence des différentes couches de revêtement a été réalisée en simulant l'acquisition de spectres α d'une source de ^{241}Am aqueuse d'épaisseur 100 nm (figure 3.10). Dans cette configuration, la couche d'isolant est responsable d'un déplacement du centroïde de $2,73\%$ vers les basses énergies et d'une diminution de l'intensité (FH) de $82,45\%$ par rapport aux valeurs obtenues avec la diode Si. En comparaison, la couche de protection et la couche liante n'induisent qu'une atténuation de la hauteur d'impulsion de $5,9\%$ et $2,2\%$. La couche isolante augmente la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de $0,02 \text{ MeV}$ à $0,13 \text{ MeV}$, la couche de protection l'augmente de $0,13$ à $0,18 \text{ MeV}$ et la couche

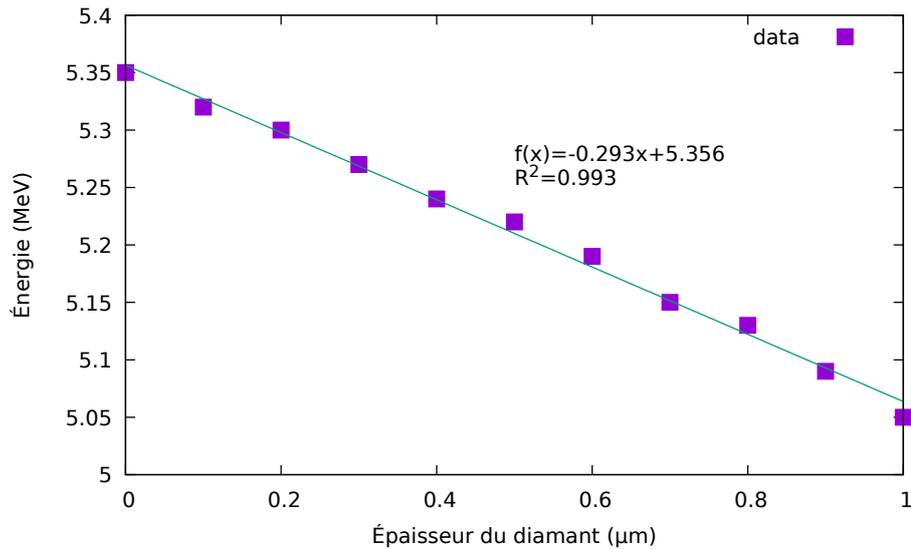


FIGURE 3.9 – Variation de l'énergie de la centroïde selon l'épaisseur de diamant CVD, données extraites de la figure 3.8.

liante de 0,18 à 0,22 MeV (tableau 3.3). L'atténuation de la hauteur d'impulsion par les couches de liant et de protection est négligeable en comparaison de celle causée par la couche isolante plus épaisse. Dans le cadre des simulations réalisées, l'aire sous pic (en coups par particule α) est assimilable au rendement de détection du prototype. La faible diminution de l'aire sous pic indique que l'ajout des différentes couches de protection n'aura qu'une faible influence sur le rendement de détection du prototype.

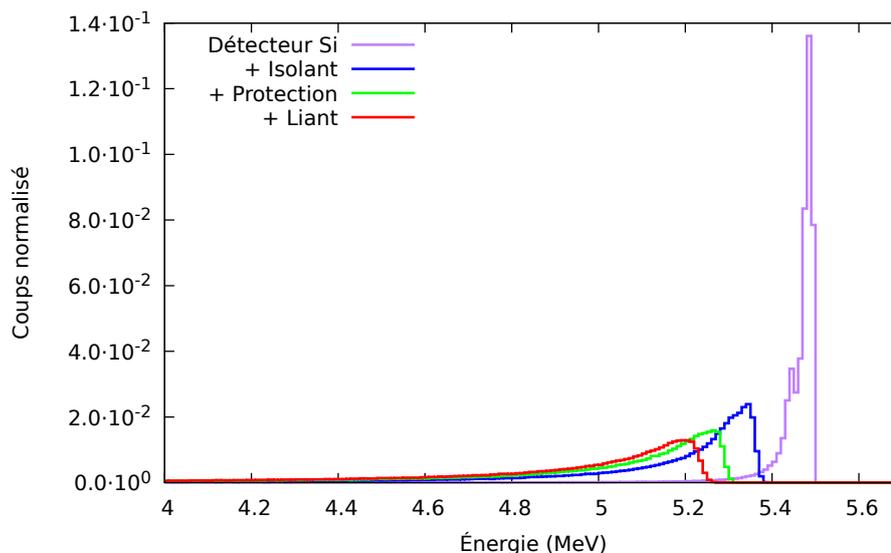


FIGURE 3.10 – Représentation graphique des simulations MCNP6 de l'influence des différentes couches selon la figure 3.7 pour une source de ^{241}Am , d'épaisseur 100 nm, en solution dans l'eau ($\rho=1,00 \text{ g.cm}^{-3}$).

TABLEAU 3.3 – Données des résultats MCNP6 extraites de la figure 3.10.

Couche	Centroïde (MeV)	FH (coups normalisé)	FWHM (MeV)	Aire sous pic (coups/ α)
Substrat (300 μm)	5,48	$1,36 \times 10^{-1}$	0,02	$5,00 \times 10^{-1}$
+ Isolant (700 nm)	5,34	$2,39 \times 10^{-2}$	0,13	$4,83 \times 10^{-1}$
+ Protection (374 nm)	5,26	$1,59 \times 10^{-2}$	0,18	$4,73 \times 10^{-1}$
+ Liant (150 nm)	5,19	$1,29 \times 10^{-2}$	0,22	$4,65 \times 10^{-1}$

3.4.4 Auto-atténuation de la source radiologique α

L'épaisseur et la composition de la source induisent un phénomène d'atténuation de l'énergie de la particule α par la source elle-même, on parle d'auto-atténuation. Ce phénomène est un facteur critique pour la mesure radiologique α et a été pris en considération pour déterminer la limite maximale d'épaisseur de source permettant de réaliser une spectrométrie correcte, c'est-à-dire avec des pics correspondants aux différentes énergies suffisamment résolus et séparables.

Source mono-énergétique

Considérons une source aqueuse de densité 1,0 et de diamètre 2,54 cm contenant uniquement de l'américium 241 et émettant des particules α à 5,49, 5,44 et 5,39 MeV respectivement à des intensités de 84,45, 13,23 et 1,66%.

À la lecture de la figure 3.11, l'augmentation de l'épaisseur de source se traduit par une diminution de la hauteur de pic accompagnée d'un élargissement. Pour une épaisseur de source comprise entre 0,1 et 2 μm , la forme du pic est toujours identifiable. Pour des sources plus épaisses, supérieures à 5 μm , l'élargissement du pic rend difficile la détermination de son centroïde à l'œil nu. D'autre part, le nombre de coups total enregistré par le détecteur simulé décroît linéairement avec l'épaisseur de source simulée (tableau 3.4).

TABLEAU 3.4 – Données extraites de la figure 3.11.

Épaisseur de source (μm)	Centroïde (MeV)	FH (coups normalisé)	FWHM (MeV)	Aire sous pic (coups/ α)
0.10	5.18	1.22×10^{-2}	0.21	4.63×10^{-1}
0.50	5.12	1.08×10^{-2}	0.25	4.59×10^{-1}
1.00	5.05	8.47×10^{-3}	0.31	4.53×10^{-1}
2.00	4.93	5.85×10^{-3}	0.5	4.43×10^{-1}
5.00	4.44	2.70×10^{-3}	1.23	4.11×10^{-1}
10.00	-	1.36×10^{-3}	-	3.55×10^{-1}

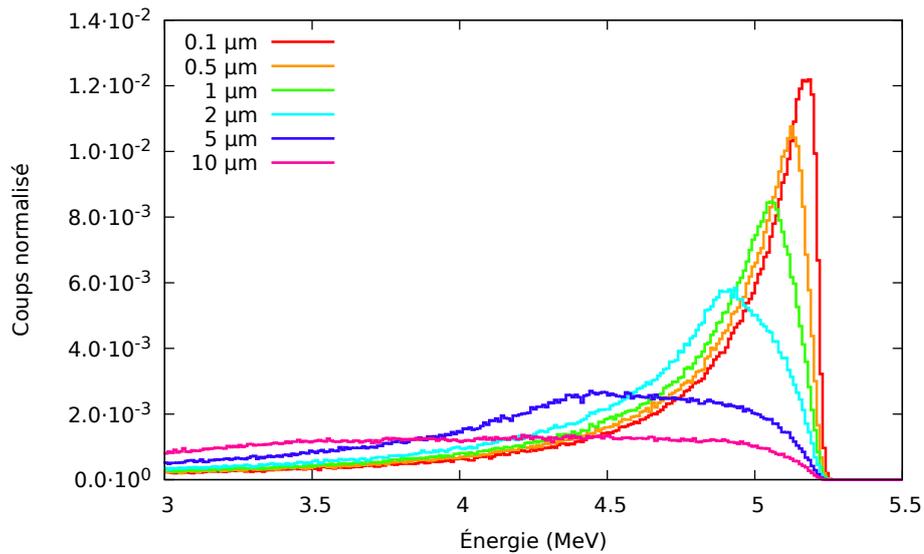


FIGURE 3.11 – Représentation graphique des simulation MCNP6 de l'influence de l'épaisseur de la source sur le spectre α mesuré par un détecteur-électrode tel que décrit en section 3.4.1.

Source multi-énergétique

Considérons maintenant une source aqueuse de masse volumique $1,0 \text{ g.cm}^{-3}$ et de diamètre $2,54 \text{ cm}$ contenant ^{241}Am ($5,49 \text{ MeV}$), ^{239}Pu ($5,16 \text{ MeV}$) et ^{235}U ($4,40 \text{ MeV}$).

D'après la figure 3.12, nous pouvons observer que pour une épaisseur de source comprise entre $0,1$ et $1 \mu\text{m}$, les pics de ^{241}Am ($5,49 \text{ MeV}$), ^{239}Pu ($5,16 \text{ MeV}$) et ^{235}U ($4,40 \text{ MeV}$) sont identifiables. Comme précédemment, plus la source est épaisse, plus les pics sont élargis. Un déplacement de leur centroïde vers les basses énergies et une diminution de la hauteur des pics est aussi observable. Dès $2 \mu\text{m}$, un phénomène de troncature de pic est observable. De plus, l'élargissement des pics rend difficile la discrimination des énergies de ^{239}Pu et ^{241}Am . Cependant, l'utilisation d'un algorithme de déconvolution permet leur identification. Au delà de cette épaisseur, il n'est plus possible de faire la distinction entre la structure fine de ^{235}U , de ^{239}Pu et ^{241}Am , en raison de la forte auto-atténuation due à l'épaisseur de la source.

Comme cela vient d'être présenté, l'ajout d'une électrode de diamant sur un détecteur PIPS® influe sur ses propriétés de détection. La couche de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, indispensable à la croissance et à la bonne adhésion du diamant CVD, contribue majoritairement à l'atténuation en hauteur d'impulsion et en énergie des particules α incidentes avant qu'elles n'interagissent avec le détecteur. Malgré cela, il sera toujours possible d'identifier les différents radionucléides si l'épaisseur de la source n'excède pas 1 à $2 \mu\text{m}$.

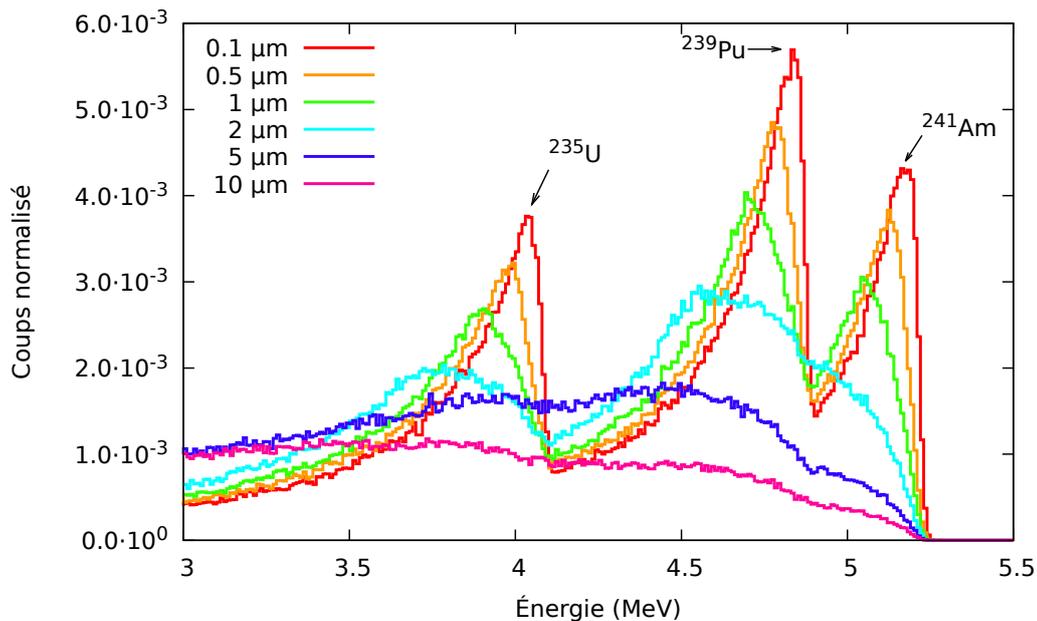


FIGURE 3.12 – Simulation MCNP6 de l'impact de l'épaisseur de la source sur le spectre α mesuré par un détecteur-électrode tel que décrit en section 3.4.1. La simulation a été réalisée pour une source α contenant ^{241}Am (5,49 MeV), ^{239}Pu (5,16 MeV) and ^{235}U (4,40 MeV).

3.5 Assemblage d'un détecteur blindé

3.5.1 Procédé de fabrication du détecteur candidat

Le détecteur souhaité est l'assemblage de deux outils en un : un détecteur standard pour la mesure et une couche de diamant pour protéger le détecteur du contact avec la solution, l'utilisation de diamant dopé bore ajoutant la fonction d'électrode à notre détecteur. Il s'agit d'un empilement d'un détecteur silicium, d'une couche d'isolant et d'une couche de diamant dopée au bore.

Le retour d'expérience apporté par les travaux du CEA LIST a mis en évidence la nécessité d'éviter l'utilisation d'étapes de traitement thermique à haute température ($T > 100\text{ }^\circ\text{C}$). Ce choix a pour but d'éviter à la diode PIPS® de subir un recuit et de détériorer ses propriétés de détection. La méthode la plus simple pour réaliser un tel dispositif est d'assembler une électrode diamant directement en surface du détecteur. La limitation de la perte d'énergie des particules α incidentes au cours de leur parcours dans le détecteur impose une contrainte sur le choix de l'épaisseur du liant. Néanmoins, la structure d'intérêt de l'électrode diamant se compose des couches de nitrure de silicium (200 nm), d'oxyde de silicium (500 nm) et de diamant dopé bore (374 nm). L'épaisseur totale de la structure diamantée à reporter est de l'ordre du micromètre. Relever ce défi technologique et scientifique requiert donc l'utilisation de techniques de micro-fabrication en salle blanche. Pour cela, un partenariat a été défini entre le CEA/DAM de Valduc et FEMTO-Engineering. Dans le cadre de cette collaboration, nous avons pu bénéficier de leur expertise sur l'assemblage de substrat silicium par collage par thermocompression

or-or à température ambiante et générer un premier organigramme de fabrication (figure 3.13).

L'originalité de ce travail de thèse repose donc sur l'adaptation du collage par thermocompression or-or à température ambiante pour le report d'une électrode en diamant dopée au bore (produite par NeoCoat) sur la surface d'un détecteur silicium PIPS®. Cette technique, développée par F. Bassignot et al. [19], requiert le dépôt par pulvérisation d'une fine couche de titane/or en surface de chacun des deux substrats. Les deux substrats sont ensuite pré-collés par compression mécanique de leurs surfaces métallisées dans une machine à coller les tranches (EVG 501). Une fois le pré-collage terminé, le processus de collage est complété en appliquant une forte pression sur le pieu avec une presse hydraulique. Cette étape élimine la plupart des défauts de collage dus à la planéité de la surface, à la variation d'épaisseur totale et aux défauts arc/enveloppe. Des surfaces polies de qualité optique sont essentielles pour réaliser l'assemblage du substrat selon cette méthode.

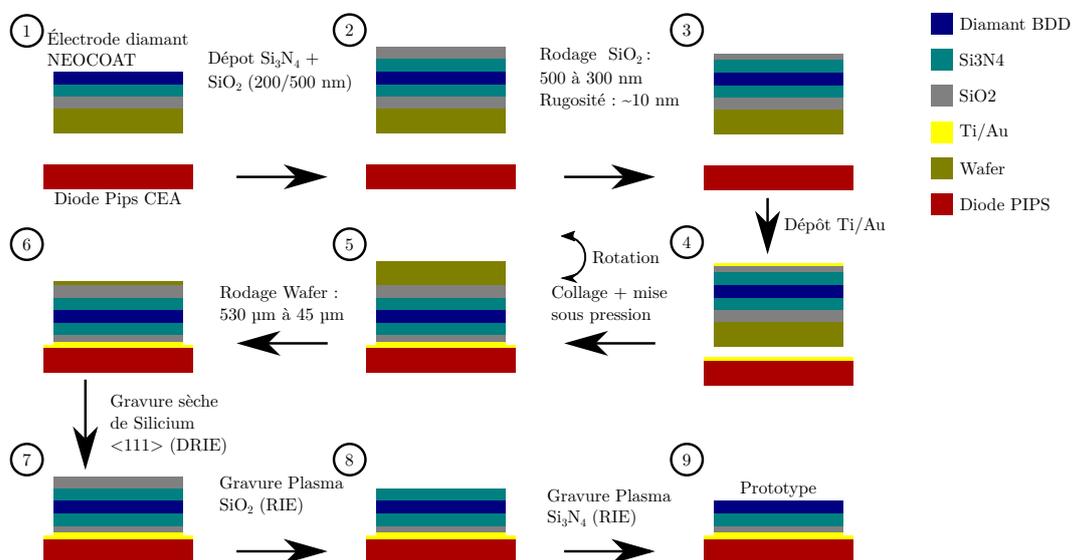


FIGURE 3.13 – Étapes de fabrication d'un détecteur blindé par collage par thermocompression or-or à température ambiante.

Remarque : Les différentes étapes de fabrication s'appuient sur des méthodes et procédés développés en interne par FEMTO-ST/Engineering. Les détails concernant les compositions des flux gazeux et les temps nécessaires à l'usinage sont confidentiels.

3.5.2 Étude préliminaire : assemblage matériau-silicium par collage par thermocompression or-or à température ambiante

Caractéristiques des matériaux de départ

Le détecteur-électrode a été réalisé à partir d'une diode silicium pour la mesure nucléaire et d'électrodes **Diamant dopé bore (BDD)** réalisées par procédé CVD sur substrat silicium (111). Une rugosité de surface de 30 nm et 1 nm a été mesurée pour l'électrode

en diamant et le détecteur au silicium, respectivement (figure 3.14 et 3.15). La rugosité de surface mesurée pour les deux matériaux correspond à la limite requise pour le procédé de collage par thermocompression. Le boîtier contenant la diode PIPS® exerce une pression suffisante pour la courber et déformer sa surface. La désencapsulation de la diode PIPS® est indispensable à la réalisation du collage par thermocompression or-or à température ambiante. Le boîtier initial étant détruit par cette étape, il sera nécessaire d'en réaliser un nouveau permettant un montage rapide et facile de la diode pour pouvoir réaliser les différents tests (figure 3.16).

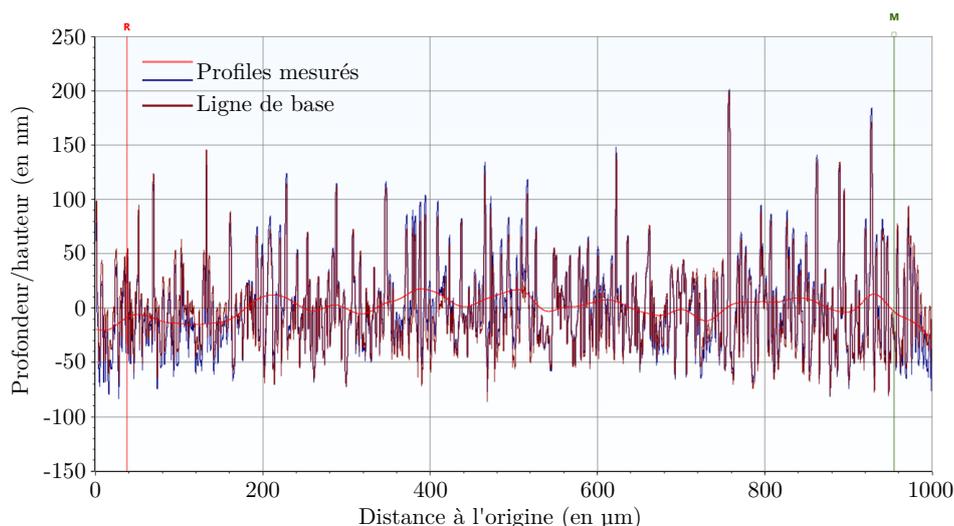


FIGURE 3.14 – État de surface d'une plaque BDD obtenu par profilomètre mécanique, les courbes en bleu et violet correspondent à la surface du BDD et la courbe en rouge correspond à la ligne de base.

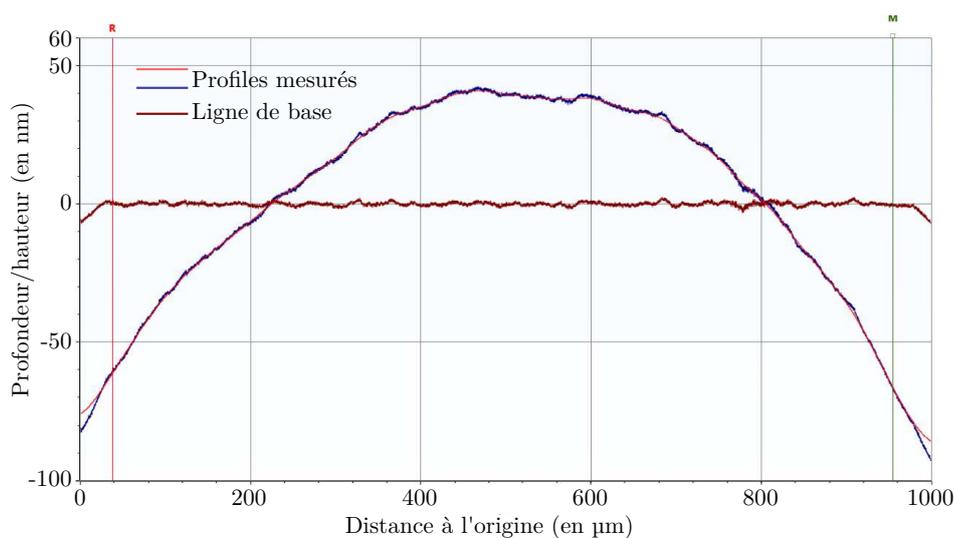


FIGURE 3.15 – État de surface d'une diode PIPS® obtenu par profilomètre mécanique, les courbes en bleu et violet correspondent à la surface du BDD et la courbe en rouge correspond à la ligne de base.

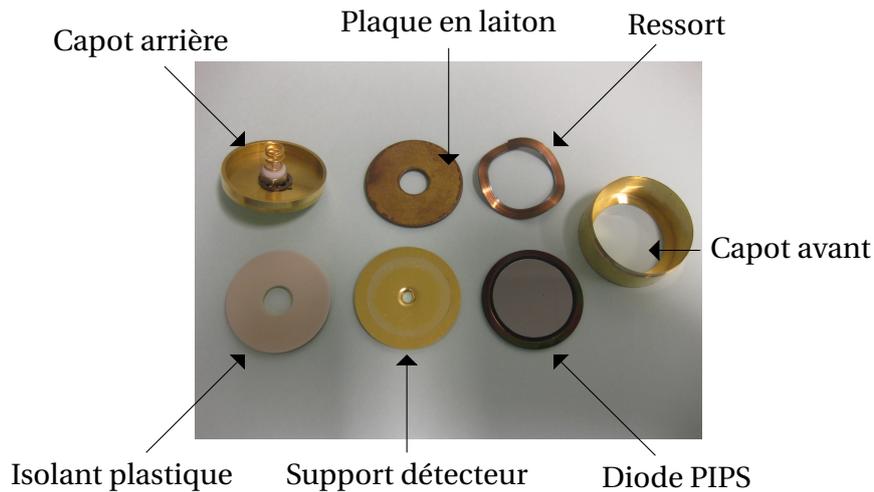


FIGURE 3.16 – Exemple de détecteur PIPS® démonté.

Assemblage PIPS®/Silicium :

Un dépôt de Ti/Au (10 nm/50 nm) a été effectué en surface d'une diode PIPS® et d'un substrat silicium découpé au bon diamètre. L'ajout de titane permet une meilleure adhésion de l'or sur le silicium et la silice (SiO_2). Les deux pièces ont été mises en contact puis l'ensemble a été placé sous compression. Après cela, un test d'arrachement au moyen d'une pince brucelles a montré que la plaque de silicium ne se décollait pas (figure 3.17).

Assemblage BDD/Silicium :

Une plaque de BDD d'une rugosité de l'ordre de 30 nm et une plaque de silicium de 7,5 cm de diamètre ont été utilisées pour procéder à l'assemblage par collage par thermocompression or-or à température ambiante. En raison de la rugosité du diamant, une épaisseur d'or de 100 nm en surface de BDD est nécessaire afin de gommer la rugosité et réaliser l'assemblage avec succès (figure 3.17).

Les tests d'adhérence "surface du détecteur-Ti/Au-tranche de silicium standard" et "tranche de silicium standard-Ti/Au-électrode BDD" ont été concluants : l'assemblage BDD-substrat Si était suffisamment résistant pour résister à la gravure mécanique (figure 3.17).

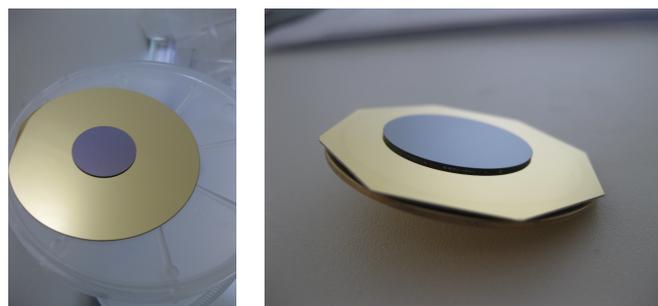


FIGURE 3.17 – Électrode en diamant assemblée au dessus d'une plaquette de silicium (à gauche) et plaquette de silicium assemblée au dessus du détecteur (à droite).

3.5.3 Report d'une structure diamantée sur une diode PIPS®

La différence d'état de surface entre la diode PIPS® et le diamant a nécessité l'atténuation des défauts de surface du diamant CVD. Pour cela une couche de Si₃N₄ de 200 nm puis une couche de 500 nm de silice (SiO₂) ont été déposées sur la plaque BDD par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à couplage inductif (en anglais : Inductively-Coupled Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition). La silice possède une rugosité identique à celle de la couche diamantée, soit 30 nm. Afin de procéder au collage par thermocompression or-or à température ambiante, la rugosité de la couche de silice a été diminuée à environ 10 nm par procédé de polissage mécano-chimique (CMP).

En parallèle à cela, la surface active d'une diode PIPS® a été nettoyée à l'aide de solvant (acétone et alcool) pour assurer un état de surface le moins pollué possible. Un dépôt de Ti/Au a été effectué sur cette surface active et sur la silice polie de la plaque BDD. L'assemblage a été réalisé par mise en contact, puis pression des deux éléments. Une compression de plusieurs MPa a été exercée sur l'ensemble afin de favoriser la diffusion de l'or et ainsi lier les deux couches d'or initialement déposées (figure 3.18).



FIGURE 3.18 – Photo d'un assemblage diode PIPS®-électrode diamant par collage par thermo-compression or-or à température ambiante.

Élimination du silicium en surface du diamant par voie humide

Une fois l'assemblage terminé, le silicium présent en surface du diamant doit être décapé afin de libérer une surface active pour l'électrode et le détecteur. Le substrat silicium, support de la plaque BDD, a été pré-usiné par rodage mécanique afin d'enlever environ 430 µm de silicium (figure 3.19a).

Pour finaliser l'usinage du silicium, la gravure humide a été envisagée initialement pour retirer le substrat silicium présent sur la couche diamant via des procédés standards développés à FEMTO. Cependant, il n'a pas été possible de retirer l'intégralité du substrat silicium à l'aide d'une solution de KOH concentré. L'utilisation du mélange HF/HNO₃ chauffé à 65 °C a très fortement altéré la diode PIPS® et le diamant, rendant ce premier prototype non utilisable (figures 3.19b et 3.19c) [?]. En raison de cela, une autre voie a été choisie.

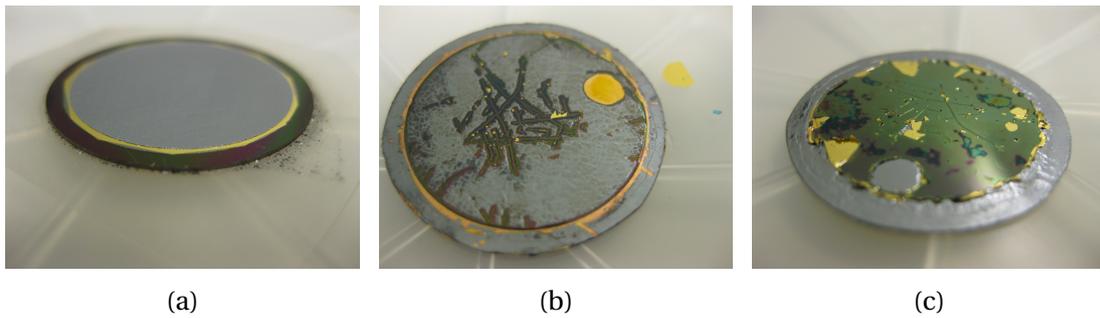


FIGURE 3.19 – Assemblage diode PIPS®-électrode diamant par collage par thermocompression or-or à température ambiante, (a) : après gravure mécanique, (b) : après gravure avec KOH et (c) : après gravure avec HF-HNO₃.

Élimination du silicium en surface du diamant par voie sèche

Comme précédemment, un pré-amincissement du silicium de 500 μm à environ 30 μm par rodage mécanique est réalisé. L'utilisation d'un grain plus abrasif que lors du procédé précédent permet d'obtenir un état de surface du silicium dépourvu de rayures.

La finalisation de l'élimination du silicium a été réalisée au moyen de la gravure sèche dans un bâti de gravure ionique réactive profonde (en anglais Deep Reactive Ion Etching DRIE), grâce à un flux de SF₆(g) permettant une vitesse de gravure du silicium de l'électrode diamant d'environ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ à une température de 15 °C [20, 21]. La DRIE est un procédé de gravure ionique réactive fortement anisotrope permettant de créer des trous et des tranchées profondes dans des substrats silicium au moyen d'un flux d'hexafluorure de soufre par exemple (figure 3.20) . Ce procédé, très utilisé en micro-électronique, permet notamment d'obtenir des rapports largeur/hauteur de 20 voire plus.

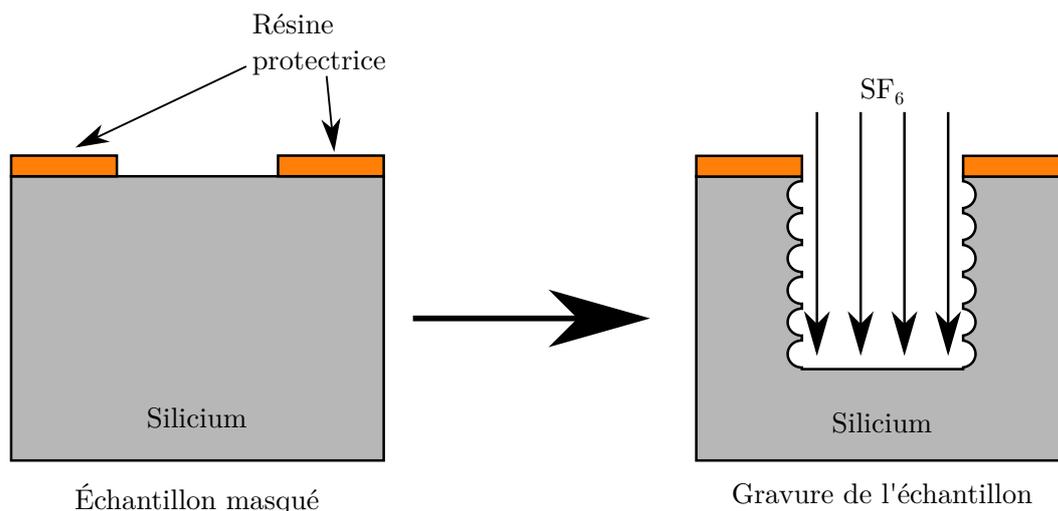


FIGURE 3.20 – Schéma de principe du procédé de DRIE.

La protection de la surface du PIPS® et la température ambiante utilisées pour cette étape devraient prémunir la diode PIPS® de toute altération.

Une fois le substrat silicium complètement éliminé, il ne persiste plus que les couches de silice (d'épaisseur 500 nm) et de nitrure de silicium (d'épaisseur 200 nm) en surface du



FIGURE 3.21 – (a) : photo du prototype avant passage en DRIE, (b) : photo du prototype après passage en DRIE.

diamant. L'élimination du silicium a mis en évidence la présence de défauts de surface sur la plaque BDD (figure 3.22).

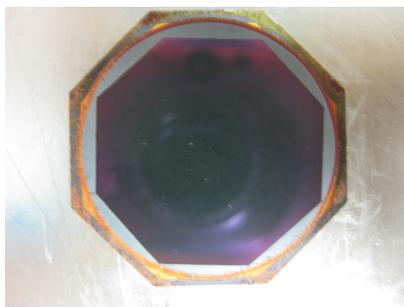


FIGURE 3.22 – Photo du prototype après enlèvement de la couche silicium.

Après cette étape, l'élimination des couches de silice et de nitrure de silicium est nécessaire pour libérer la surface de l'électrode diamant. La gravure de ces couches a été réalisée au moyen d'un bâti de gravure ionique réactive (en anglais Reactive-Ion Etching RIE) permettant le suivi de la gravure. Cet appareil, doté d'une source lumineuse, utilise l'indice de réfraction du matériau attaqué pour mesurer en temps réel l'épaisseur résiduelle. La vitesse d'attaque des couches de silice et de nitrure de silicium est d'environ $70 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour de tels procédés.

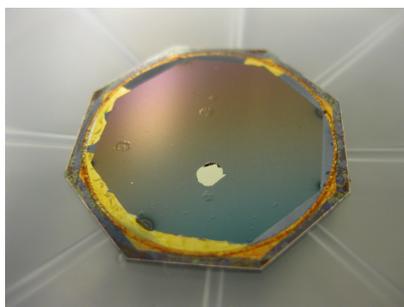


FIGURE 3.23 – Photo du prototype après passage en RIE.

Au cours de la réalisation de ce second prototype, plusieurs défauts se sont formés. Le défaut le plus notable est le trou présent sur l'électrode diamant où la couche d'or est à nu.

Ce trou, formé par décollement et aspiration d'un fragment de diamant lors de l'étape de RIE, rend délicat l'immersion de ce prototype dans une solution sans endommagement de l'assemblage (figure 3.23). D'autre part, l'analyse au microscope de la surface active du prototype révèle la présence d'autres défauts moins visibles présents sous forme de taches noires sur la figure 3.24.

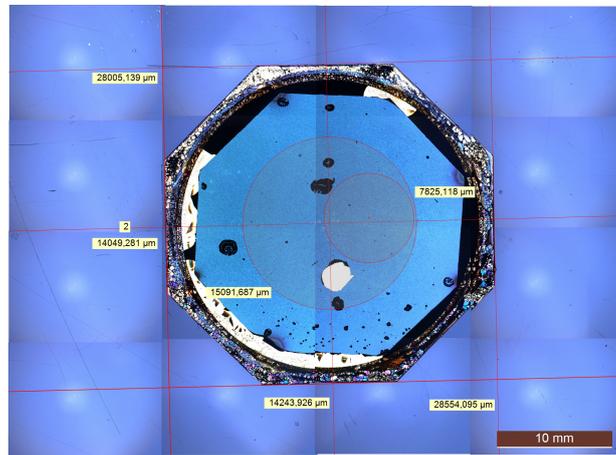


FIGURE 3.24 – Observation au microscope de la surface du prototype, l'hexagone central est la surface du diamant, les taches noires correspondent aux défauts de surface du diamant.

La présence de la moindre micro-poussière aux interfaces matériau/or ou or/or nuit potentiellement à l'intégrité de l'assemblage réalisé. Ce phénomène de fragilisation locale par la présence d'une pollution expliquerait la présence des défauts observés sur le prototype.

Les sources de pollution plausibles sont :

- **la pollution du matériau de départ** : une particule se trouve sur la surface active de la diode PIPS® et engendre une pollution locale lors du collage par thermocompression or-or à température ambiante. La surface ne peut être décapée par immersion en solution détergente sans endommagement de la diode PIPS®.
- **une pollution volatile** : une particule s'est introduite lors du dépôt de $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ sur la plaque BDD ou entre les deux plaques lors de l'étape d'assemblage du dispositif.

Les défauts présents sur la surface du diamant rendent impossible l'immersion de ce prototype dans une solution. Ce problème pourra être contourné par l'application d'une résine protectrice sur les parties endommagées de la surface. La surface active du détecteur s'en retrouve réduite mais l'immersion du dispositif dans une solution sera possible. Avant de procéder à cela, il convient de tester le bon fonctionnement du prototype dans le cadre d'une application en mesure radiologique α . Les résultats de ces essais de qualification permettront de valider ou non l'aspect non destructif du collage par thermocompression or-or à température ambiante pour assembler un détecteur silicium blindé diamant CVD.

3.6 Essais de qualification du prototype au moyen d'une source de ^{239}Pu dans l'air

Lors de l'assemblage du prototype, l'extraction de la diode a nécessité la destruction du boîtier la protégeant. Afin de pouvoir utiliser à nouveau la diode, un nouveau boîtier a été réalisé (figure 3.25).

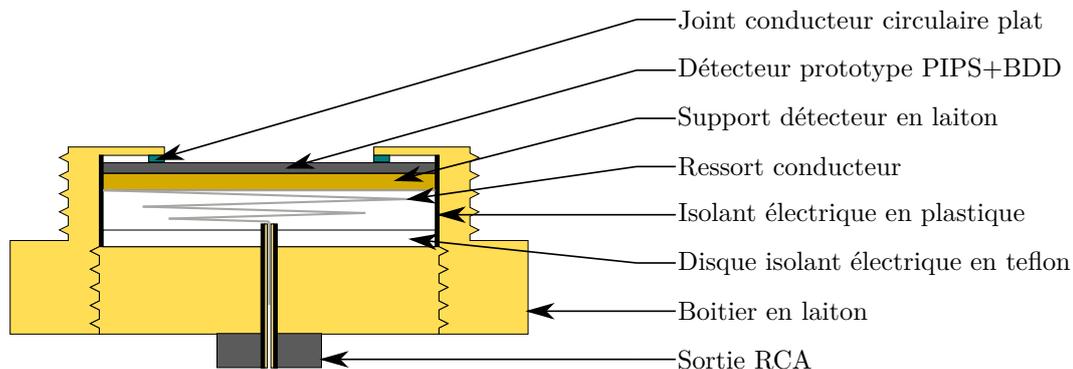


FIGURE 3.25 – Schéma du boîtier d'intégration du prototype

3.6.1 Test de fonctionnement du détecteur prototype : visualisation du signal électrique à l'oscilloscope

Les diodes utilisées pour ces essais datent de la période 1990-2000. Leur documentation complète n'est plus disponible, d'où l'absence de caractéristiques initiales. Après réintégration de la diode dans un boîtier démontable, une résistance de 228,19 k Ω a été mesurée (figure 3.25 et 3.26). La première étape du test consiste à déterminer la tension de fonctionnement du prototype et ainsi vérifier l'état de la diode.

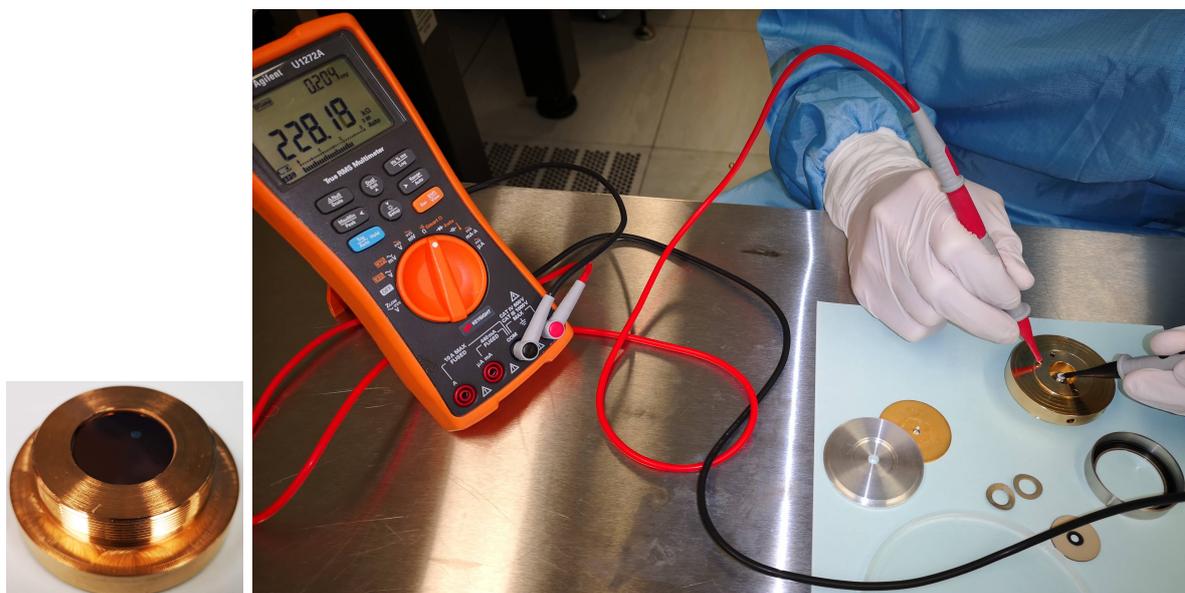


FIGURE 3.26 – Mesure d'une résistance électrique aux bornes du prototype

À cet effet, un oscilloscope² branché en sortie de l'amplificateur de la chaîne de spectrométrie a été utilisé. Ce montage permet de visualiser la forme du signal électrique du détecteur lorsqu'une particule α le traverse. Des supports en plastique PLA ont été réalisés à l'aide d'une imprimante 3D, afin de centrer la surface active du prototype au-dessus d'une source radiologique scellée de ^{239}Pu d'activité $188 \text{ Bq} \cdot 2\pi \cdot \text{sr}$. Les réglages de l'amplificateur utilisés pour l'acquisition sont compilés dans le tableau 3.5. La tension de seuil de l'oscilloscope a été ajustée jusqu'à voir apparaître un signal (figure 3.27). La tension de polarisation appliquée sur la diode a ensuite été augmentée de 0 à 40 V, une moyenne sur quatre acquisitions a été réalisée tous les cinq volts (figure 3.28).

TABLEAU 3.5 – Réglages de l'amplificateur de la chaîne de spectrométrie α

Gain	Fine Gain	Shaping Time (μs)
500	10	0,5

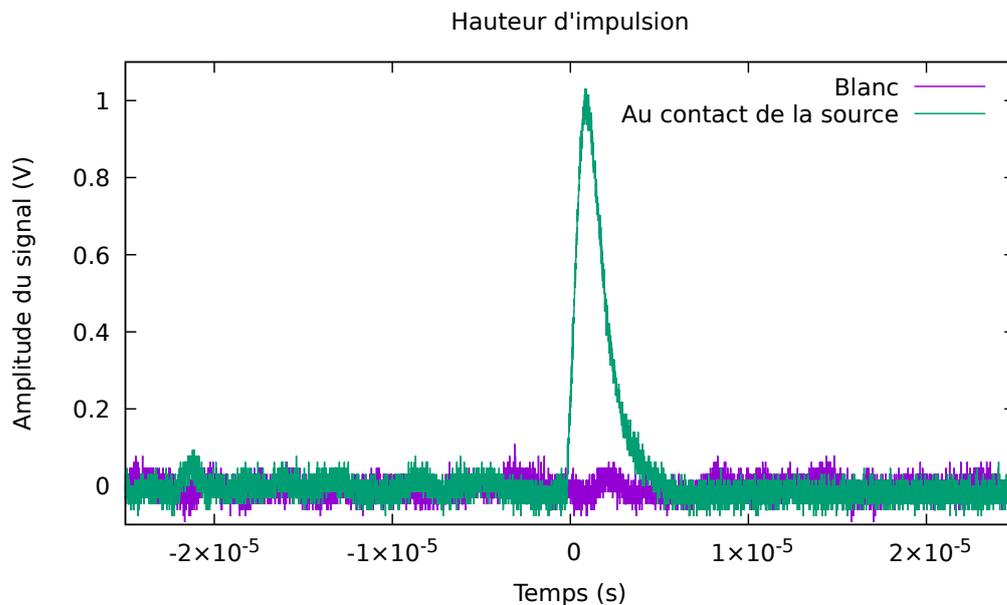


FIGURE 3.27 – Signal mesuré en sortie d'amplificateur avec une polarisation à +40 V.

D'après la figure 3.28, nous pouvons remarquer une augmentation de la hauteur d'impulsion en fonction de la tension de polarisation. En première approche, cette augmentation semble non linéaire, le signal enregistré à 35 V est plus important que celui à 40 V. Les acquisitions réalisées avec l'oscilloscope sont des "images" à un instant t donné et non une moyenne sur plusieurs heures. La source utilisée n'étant pas collimatée, les directions d'émission des particules α sont toutes différentes, engendrant des angles d'incidence par rapport à la surface du détecteur différents et donc des parcours différents. Néanmoins, une tension de polarisation de 40 V donne un signal bien défini sans endommager la diode (figures 3.27 et 3.28). De plus, nous pouvons observer que la ligne de base

2. Deux oscilloscopes ont été utilisés : un Tektronix TDS 220 simple d'utilisation et un LeCroy WD WaveSurfer 454 disposant d'une sortie usb pour l'acquisition du signal

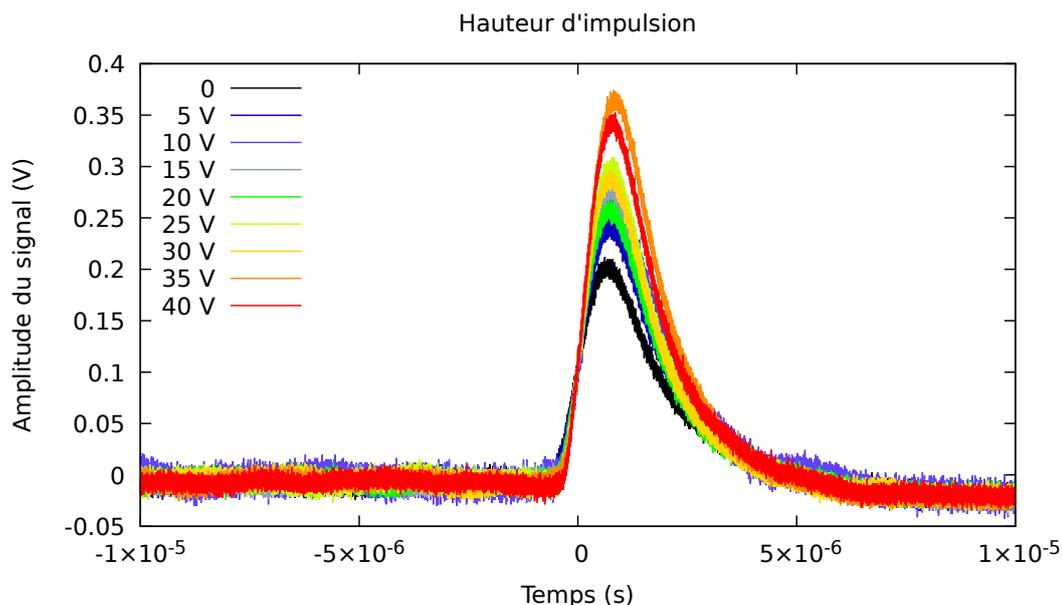


FIGURE 3.28 – Moyennes sur quatre acquisitions du signal en sortie d'amplificateur, pour différentes tensions de polarisation du détecteur prototype.

du signal n'évolue que très peu avec l'augmentation de la tension de polarisation, il y a donc peu de bruit électronique.

Les diodes PIPS® de cette génération avaient comme préconisation une tension de fonctionnement de 40 V pour la détection des particules α . Le fonctionnement du prototype dans ces conditions laisse présumer que le procédé d'assemblage développé n'a pas endommagé la diode PIPS®.

3.6.2 Test de fonctionnement du détecteur prototype : mesure en chaîne de spectrométrie α dans l'air

L'étape précédente ayant été qualifiée, la sortie de l'amplificateur a été connectée au canal d'acquisition de la chaîne de spectrométrie α . Pour confirmer le diagnostic réalisé à l'oscilloscope, l'impact de la variation de la tension de polarisation sur le spectre d'acquisition a été étudié. Une série d'acquisitions sur des durées de 400 secondes a été réalisée via le logiciel Genie2000, en faisant varier la tension de polarisation du détecteur de 0 à 40 V.

Comme nous pouvons l'observer en figure 3.29, l'augmentation de la tension de polarisation s'accompagne d'un élargissement du spectre d'acquisition vers les canaux élevés.

En l'absence de sources α multi-énergétiques de différentes activités et du fichier d'information sur la composition exacte du détecteur, l'étalonnage en énergie et en efficacité de détection de la chaîne de spectrométrie n'a pas pu être réalisé expérimentalement et numériquement. Cependant, le traitement du signal au moyen de fonctions mathématiques a permis l'extraction d'informations complémentaires à partir des données expéri-

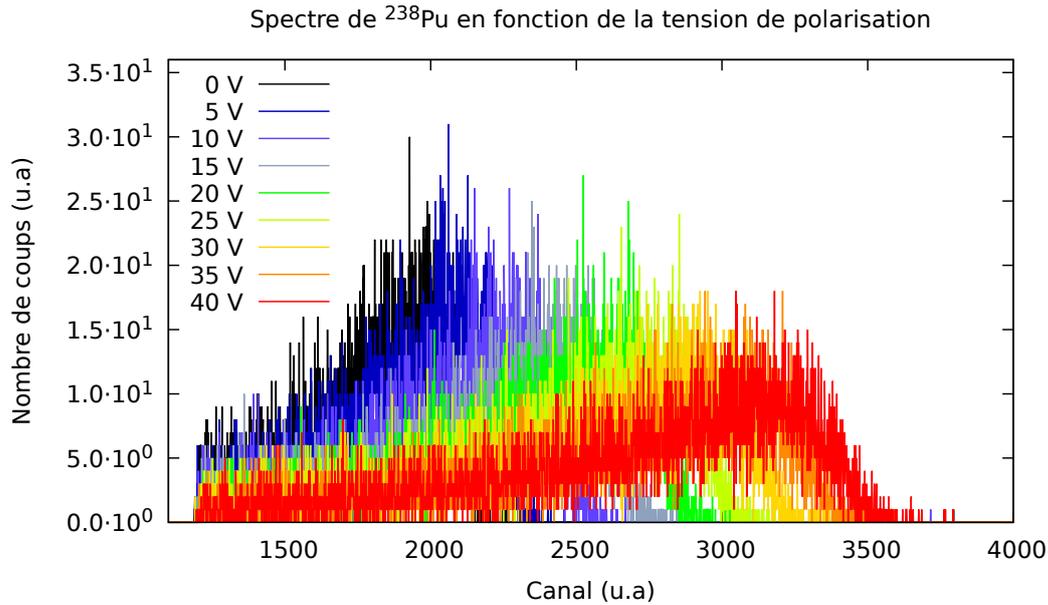


FIGURE 3.29 – Acquisitions réalisées avec le prototype pour différentes tensions de polarisation

mentales. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, le spectre d'acquisition d'une émission mono énergétique se compose de trois parties : le pic, la traîne et le bruit de fond. Sur ce sujet, le "**Dossier de Recommandations et d'Optimisation des mesures sur la mesure du rayonnement α** " [22] recommande de découper le spectre α en plusieurs régions, généralement au nombre de trois. L'ajustement du spectre se fait au moyen d'une fonction gaussienne avec une traîne définie selon une fonction homographique et une exponentielle. Le spectre α présente une forme asymétrique parfois exprimée par la somme de deux gaussiennes de hauteurs A et B, la plus petite permettant de traduire l'effet d'asymétrie :

$$Y(x) = Ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} + Be^{-\frac{(x-x_0+p\sigma)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.5)$$

Où

- x_0 est l'abscisse du centroïde,
- $Y(x)$ est la valeur de la fonction,
- $p = 2\sqrt{2\ln 2}$,
- $p\sigma$ est la largeur à mi-hauteur de la gaussienne (FWHM).

L'utilisation de lois normales pour ajuster les spectres d'acquisition obtenus en spectrométrie α est donc courante. Cependant, le traitement du spectre nécessite l'utilisation d'au moins trois fonctions pour rendre compte de son asymétrie [22]. L'allure d'un spectre α mono énergétique se rapproche aussi d'une fonction log-normale d'écart type μ et d'espérance σ centrée autour de l'énergie caractéristique du radionucléide, mais inversée (figures 3.30 et 3.31).

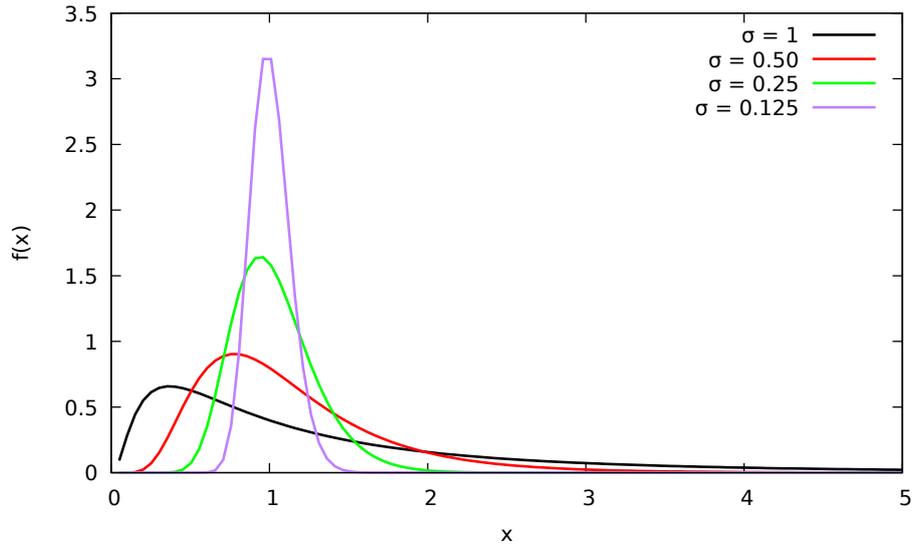


FIGURE 3.30 – Densités de probabilité selon une loi log-normale pour différentes valeurs de σ

Sur la figure 3.31, l'ajustement des résultats expérimentaux avec ce type de fonction (3.6), permet de déterminer les valeurs du centroïde, de la hauteur maximale et de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) selon :

— Fonction log-normale :

$$f(x; A, \mu, \sigma) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}}}{x} \quad (3.6)$$

avec A l'amplitude, μ l'écart type et σ l'espérance

— Hauteur de la fonction log-normale : le maximum se produit quand $x = e^{\mu - \sigma^2}$

$$\text{Hauteur} = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{\sigma^2}{2} - \mu} \quad (3.7)$$

— Largeur totale à mi-hauteur :

$$\text{FWHM} = e^{(\mu - \sigma^2) + \sqrt{2\sigma^2 \ln 2}} - e^{(\mu - \sigma^2) - \sqrt{2\sigma^2 \ln 2}} \quad (3.8)$$

Pour des temps d'acquisition plus longs, l'allure du spectre ressemble à celui d'un spectre α classique avec une traîne vers les canaux bas (figure 3.32).

Pour des temps aussi longs, le nombre de coups dans les premiers canaux est très supérieur à 0, la fonction log-normale seule ne suffit plus à identifier ces différents paramètres. L'ajout d'une fonction bruit de fond à la fonction d'ajustement suffit à résoudre ce problème. Ainsi, le spectre expérimental a été ajusté et ses principaux paramètres déterminés (figure 3.33).

La comparaison des paramètres d'ajustement obtenus en figures 3.31 et 3.33 montre

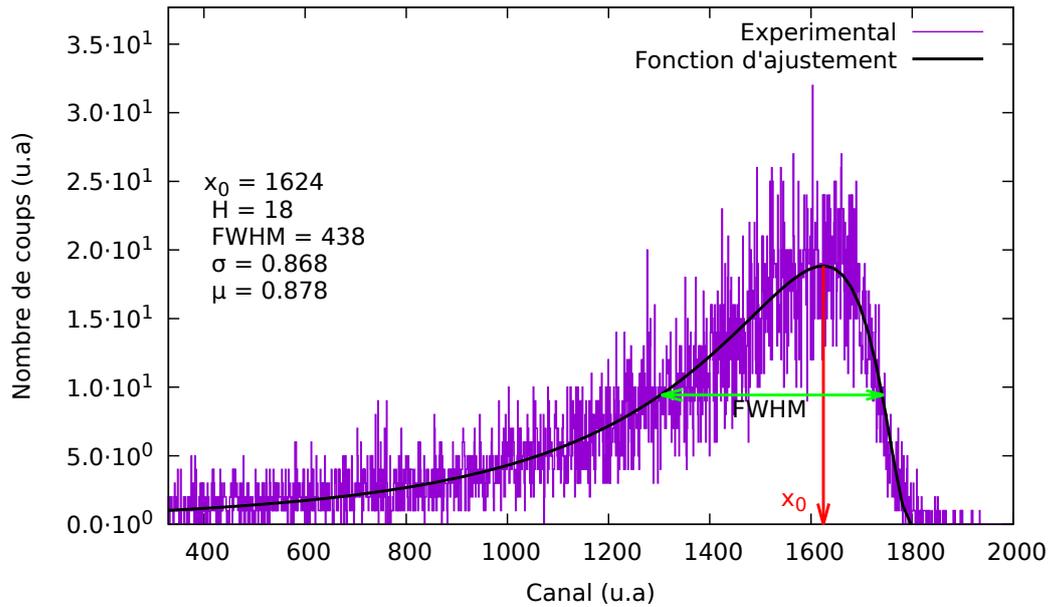


FIGURE 3.31 – Spectre α de ^{239}Pu obtenu avec le prototype en un temps d'acquisition de 400 seconde

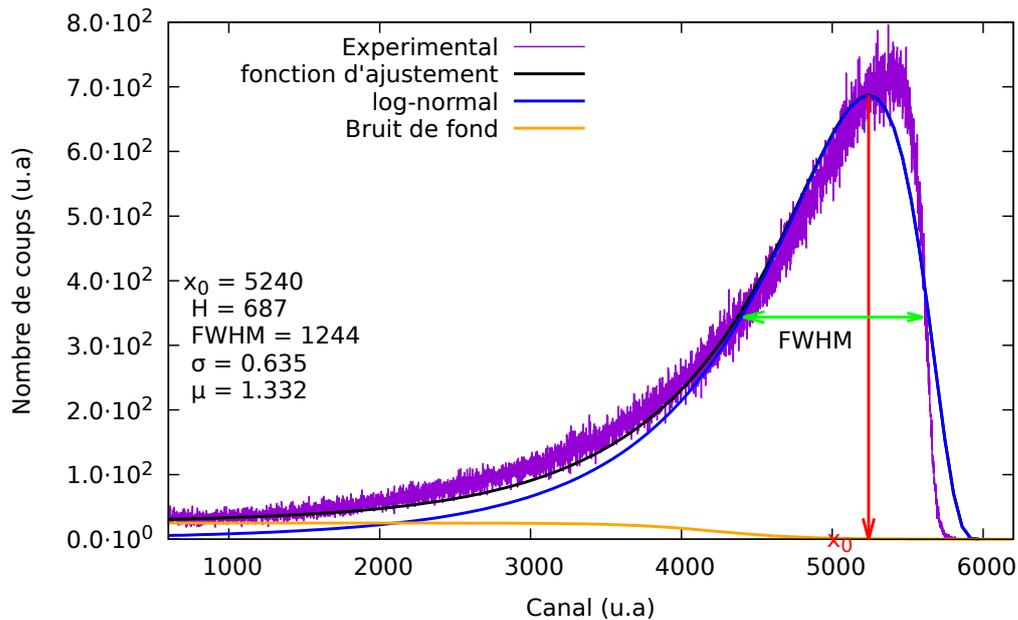


FIGURE 3.32 – Spectre α de ^{239}Pu obtenu avec une diode PIPS® CAM900 de Mirion Technologies sur une source de ^{239}Pu en un temps d'acquisition de 5 heures.

la diminution de l'écart type σ de 0,868 à 0,505 et l'augmentation de l'espérance μ . La diminution de σ traduit un resserrement de la densité de probabilité autour de la valeur du centroïde. Comme attendu en spectrométrie α , un temps d'acquisition plus long améliore la précision de la mesure.

Comme nous venons de le présenter, les essais de qualifications en mesure nucléaire α réalisés sur le prototype sont concluants. Le procédé par collage par thermocompression or-or à température ambiante développé en collaboration avec FEMTO-Engineering

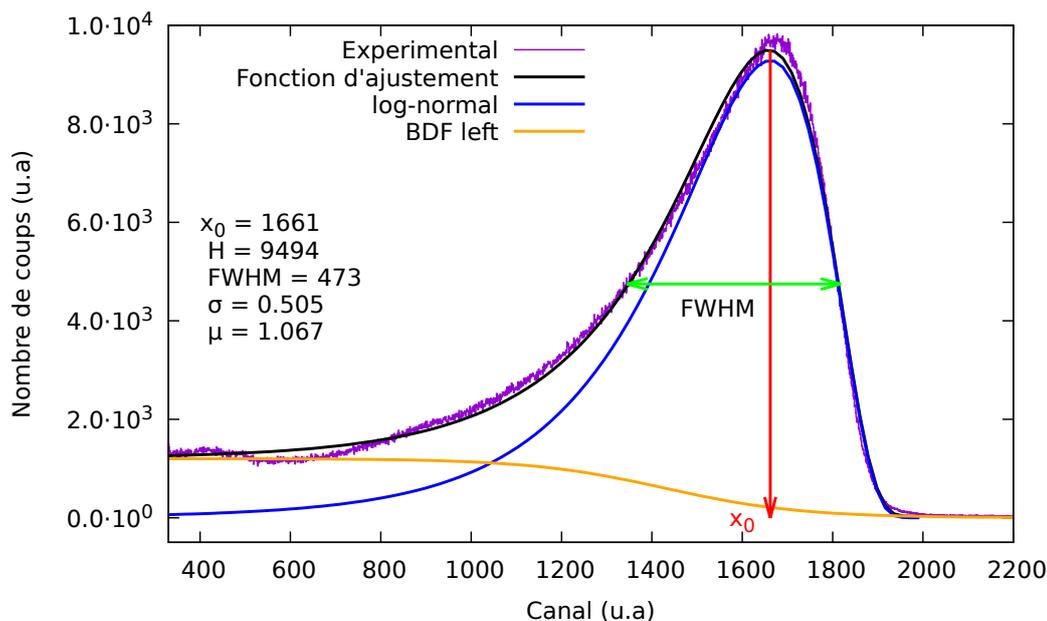


FIGURE 3.33 – Spectre α de ^{239}Pu obtenu avec le prototype en un temps d'acquisition de 60 heures.

a bien permis le report d'une structure diamantée sur une diode PIPS® sans endommagement notable.

3.7 Bilan

L'absence de détecteur de particule α immergeable en solution applicable à l'échelle industrielle nécessite le développement d'un nouveau type de détecteur : les détecteurs blindés silicium-diamant. Ces détecteurs, constitués d'une diode silicium sur laquelle est ajoutée une électrode diamant, combinent les propriétés de détection des semi-conducteurs silicium avec la grande résistance chimique du diamant [5, 8, 9, 11, 23]. Le caractère hydrophobe du diamant limite quant à lui la contamination du dispositif. L'utilisation d'un diamant dopé au bore permettrait le fonctionnement simultané du dispositif comme électrode polarisable en plus du détecteur silicium. Ainsi il serait possible de former la source radiologique directement en surface du détecteur et d'en mesurer l'émission α . Le parcours des particules α entre la source et le détecteur est donc réduit à l'épaisseur de la source et de l'électrode en diamant.

Initialement, la voie choisie par le CEA LIST pour la fabrication de ces détecteurs blindés est la croissance diamant par procédé CVD sur la diode silicium. Ce choix s'explique historiquement par leur maîtrise des procédés CVD pour la fabrication de diamant [2, 3]. Cependant, le traitement thermique à haute température conduit à un recuit du cristal de silicium et à l'augmentation de l'épaisseur de la zone morte. La voie par procédé CVD induit donc une forte altération des propriétés de détection de la diode silicium et ne peut être améliorée sans détérioration de la qualité du film diamant déposé.

Pour éviter cela, une autre voie d'assemblage a été développée. Le très faible parcours

des particules α dans la matière induit une contrainte forte sur l'épaisseur de la structure de l'électrode diamant à ajouter aux diodes PIPS®, tandis que la conservation des propriétés physiques intrinsèques des différentes couches constituant l'assemblage induit une épaisseur minimale pour les couches d'isolant et de diamant. Ainsi la structure diamantée à reporter n'est épaisse que de 1 μm environ et ne peut être manipulée à main nue. Le recours aux technologies de micro-fabrication en salle blanche a permis le développement d'un procédé de report d'une structure diamantée sur la surface d'un détecteur semi-conducteur silicium faisant intervenir le collage par thermocompression or-or à température ambiante et les technologies de gravures mécanique et ionique.

Comme cela a été présenté dans ce chapitre, le procédé d'assemblage développé, sans traitement thermique, n'induit pas d'altération notable des propriétés de détection du détecteur silicium. Aucune variation de la plage de tension de polarisation du détecteur n'a été remarquée de même que l'allure du spectre d'acquisition obtenu avec le prototype est similaire à celui obtenu avec un détecteur PIPS® commercial classique. Les simulations MCNP6 ont permis d'anticiper la perte de résolution observable sur ce prototype et de relier son origine essentiellement à la couche isolante (silice et nitrure de silicium), et dans une moindre mesure aux couches de diamant et d'or.

Cette voie d'assemblage constitue donc une alternative intéressante à la voie CVD tout en offrant une surface atteignable potentiellement plus importante. Cependant, la propriété de l'environnement de travail lors de l'assemblage est indispensable. La moindre poussière présente sur les matériaux peut entraîner l'apparition de défauts de surface. Ces défauts, sous forme de bulles, fragilisent la surface de l'électrode diamant. En raison de sa finesse (épaisseur totale de 1 μm), une exposition à de fortes contraintes mécaniques suffit à la faire rompre.

Il reste maintenant à qualifier ce prototype de détecteur blindé vis à vis d'un fonctionnement en mesure directe en solution aqueuse. Dans un premier temps la vérification de la résistance du film diamant ouvrira le champ d'applications comme détecteur de particule α blindé, tandis que la faisabilité du fonctionnement simultané comme électrode polarisable et détecteur de particules α permettrait une mesure α directe assistée par électroprécipitation.

3.8 Références

- [1] S.F. KOZLOV, E.A. KONOROVA, M.I. KRAPIVIN, V.A. NADEIN et V.G. YUDINA : Usage of diamond detectors as immersed alpha-counters. *IEEE Transactions on nuclear science*, 24(1):242–243, 1977. [86](#)
- [2] P. BERGONZO, F. FOULON, A. BRAMBILLA, D. TROMSON, C. JANY et S. HAAN : Corrosion hard cvd diamond alpha particle detectors for nuclear liquid source monitoring. *Diamond and Related Materials*, 9(3):1003 – 1007, 2000. [115](#)
- [3] P. BERGONZO, A. BRAMBILLA, D. TROMSON, C. MER, B. GUIZARD, R.D. MARSHALL et F. FOULON : Cvd diamond for nuclear detection applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 476(3):694 – 700, 2002. Proc. of the 3rd Int. Conf. on Radiation Effects on Semiconductor Materials, Detectors and Devices. [86](#), [115](#)
- [4] F. SCHIRRU, D. CHOKHELI et M. KIS : Thin single crystal diamond detectors for alpha particle detection. *Diamond and Related Materials*, 49:96 – 102, 2014. [86](#)
- [5] J.A. DUEÑAS, J. de la TORRE PÉREZ, A.M. SÁNCHEZ et I. MARTEL : Diamond detector for alpha-particle spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, 90:177 – 180, 2014. [86](#), [115](#)
- [6] R COULON : Mesure en ligne par spectrométrie de l'activité alpha contenue dans les cuves d'effluents, 2007. [86](#)
- [7] C. MER, D. TROMSON, J. DE SANOIT, M. POMORSKI et P. BERGONZO : Diamond detectors for alpha monitoring in corrosive media for nuclear waste activity monitoring. *In 2009 1st International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their Applications*, pages 1–4. IEEE, June 2009. [86](#)
- [8] J. de SANOIT, T. Q. TRAN, M. POMORSKI, S. PIERRE, C. MER-CALFATI et P. BERGONZO : Design of an electrochemically assisted radiation sensor for α -spectrometry of actinides traces in water. *Applied Radiation and Isotopes*, 80:32 – 41, 2013. [86](#), [115](#)
- [9] Q. T. TRAN, M. POMORSKI, J. de SANOIT, C. MER-CALFATI, E. SCORSONE et P. BERGONZO : Optimization of actinides trace precipitation on diamond/si pin sensor for alpha-spectrometry in aqueous solution. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61(4):2082–2089, Aug 2014. [115](#)
- [10] A. DIENER et C. WILHELM : Tests of a novel sensor for alpha-spectrometry in drinking water matrices. *Applied Radiation and Isotopes*, 103:151 – 159, 2015. [86](#)
- [11] J. DE SANOIT, C. MER-CALFATI et M. POMORSKI : Detecteur alpha électrochimiquement assisté pour la mesure nucléaire en milieu liquide et procédé associé, octobre 07 2010. [87](#), [115](#)

- [12] F. AMOUDRY et P. BURGER : Determination of the 239pu/240pu isotopic ratio by high resolution alpha spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223(2):360 – 367, 1984. [x](#), [87](#), [88](#)
- [13] G. K. MEZEK : Semiconductor detectors for detection of elementary particles, 2013. [87](#)
- [14] C. GIESE, G. LEWES-MALANDRAKIS, J. de SANOIT, M. POMORSKI et C. NEBEL : Towards alpha radiation detection in aqueous solution : Vlsi technology development for diamond-silicon hybrid sensors. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1788:49–55, 2015. [x](#), [89](#), [90](#)
- [15] B. LAPEYRE, E. PARDOUX et R. SENTIS : Méthodes de monte-carlo pour les équations de transport et de diffusion, mathématiques et applications 29, 1998. [91](#)
- [16] N. METROPOLIS et S. ULAM : The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, 44(247):335–341, 1949. [91](#)
- [17] D. B. PELOWITZ : Mcnpxtm user's manual, version 2.7. 0, report la-cp-11-01708. *Los Alamos National Laboratory, USA*, 2011. [92](#)
- [18] D. B. PELOWITZ : Mcnp6 user's manual, version 1.0. la-cp-13-00634. *Los Alamos National Laboratory, USA*, 2013. [92](#)
- [19] F. BASSIGNOT, E. COURJON, G. ULLIAC, S. BALLANDRAS, J.-M. LESAGE et R. PETIT : Acoustic resonator based on periodically poled transducers : Fabrication and characterization. *Journal of Applied Physics*, 112(7):074108, 2012. [102](#)
- [20] N SCHMITT, S COLAS, N SAUREL, F BASSIGNOT, B VUILLEMIN et J-E GROETZ : Detector-electrode for alpha spectrometry in water sample, numerical and early feasibility investigation toward thermocompression bonding assembly process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 953:163270, 2020.
- [21] F. LAERMER et A. SCHILP : United states patent : Method of anisotropically etching silicon, March 1996. [106](#)
- [22] F. LAERMER et A. SCHILP : United states patent : Method of anisotropic etching of silicon, March 2003. [106](#)
- [23] E. ANSOBORLO, J. AUPIAIS et N. BAGLAN : *Dossier de recommandation pour l'optimisation des mesures : Mesure du rayonnement α* . Lavoisier, 2012. [112](#)
- [24] J. DE SANOIT, C. MER-CALFATI et M. POMORSKI : Detection method using an electrochemically-assisted alpha detector for nuclear measurement in a liquid medium, novembre 18 2014. US Patent 8,888,981. [115](#)

Chapitre 4

Développement d'une cellule électrochimique pour la mesure in situ assistée par électroprécipitation

Sommaire

4.1 Introduction	121
4.2 Dispositif expérimental : Cellule électrochimique à écoulement laminaire	121
4.2.1 Géométrie de la cellule d'écoulement laminaire	122
4.2.2 Simulation numérique de l'écoulement	122
4.2.3 Résultats des simulations numériques	124
4.3 Développement du mode opératoire pour l'électroprécipitation de cations dans la cellule	126
4.3.1 Méthodes électroanalytiques	126
Voltampérométrie linéaire	126
Chronoampérométrie	126
Spectroscopie d'impédance électrochimique	127
Séquence expérimentale	129
4.3.2 Composition des solutions étudiées	130
4.3.3 Essais d'électroprécipitation sur un cation trivalent : cérium	131
Détermination du potentiel de travail	132
Chronoampérométrie	132
Diagrammes d'impédance électrochimique	134
Caractérisation des dépôts par microscopie électronique à balayage et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	136
4.3.4 Essais d'électroprécipitation sur une solution de thorium (IV)	138
Voltampérométrie linéaire	138
Chronoampérométrie	138

Spectrométrie d'impédance électrochimique	140
4.4 Électro-précipitation du thorium sur électrode de diamant en milieu Na₂SO₄ 0,3 mol.L⁻¹	142
4.4.1 Caractéristiques des électrodes en diamant dopé bore (BDD)	142
4.4.2 Détermination du potentiel de travail	142
4.4.3 Chronoampérométrie	142
4.5 Estimation de l'activité des dépôts de thorium sur électrodes diamant et sur acier inox par spectrométrie γ	144
4.5.1 La chaîne de spectrométrie γ :	144
Identification des radionucléides	144
Estimation de l'activité radiologique	144
Étalonnage en efficacité	146
Estimation du rendement de déposition	146
4.5.2 Résultats obtenus en spectrométrie γ	146
Spectre γ d'un dépôt de thorium	146
Activité et rendement de déposition	146
4.6 Intégration du prototype de détecteur blindé dans la cellule électrochi- mique	148
4.6.1 Résistance du détecteur en solution aqueuse	149
4.6.2 Mesure de l'activité d'une goutte de solution de thorium en surface de détecteur	149
4.7 Bilan	150
4.8 Références	152

4.1 Introduction

Les chambres de mesure actuellement utilisées en spectrométrie α classique sont faites pour accueillir une source radiologique sous la forme d'un disque métallique. Dans le chapitre 2, les méthodes de préparation de sources ont été présentées et l'électroprécipitation semble être la plus adaptée pour une mesure in situ.

Les procédés d'électroprécipitation requièrent la création d'une couche d'hydroxyde en surface de cathode afin de former la source radiologique α . Au sein de cette couche d'hydroxyde, les cations actinide se diffusent, s'y hydrolysent et y précipitent lorsque le produit de solubilité est atteint. Le dépôt ainsi formé constitue la source radiologique mesurée en spectrométrie α . La formation et le maintien de cette couche d'hydroxyde sur un temps compatible avec la mesure radiologique semblent donc indispensables à la réalisation d'une mesure in situ en solution aqueuse au moyen de l'électroprécipitation.

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la conception et la réalisation d'un détecteur silicium blindé diamant. Ce détecteur, destiné à la mesure directe d'activité radiologique en milieu liquide, est assemblé au moyen d'un procédé de collage, par thermocompression or-or à température ambiante, d'une électrode de diamant sur une diode silicium. Ainsi, ce détecteur-électrode devrait fonctionner simultanément comme détecteur de particules α et comme électrode polarisable.

Cependant, il n'existe pas de chambre de mesure commercialisée permettant ce type de fonctionnement. Le développement d'une chambre de mesure permettant l'intégration du détecteur blindé constitue une seconde étape pour la mesure radiologique directement au sein d'une solution aqueuse.

Ce chapitre présente la conception d'une cellule électrochimique à écoulement laminaire, les essais d'électroprécipitation de cations réalisés sur des électrodes en inox et diamant, puis les tests de résistance du détecteur prototype.

4.2 Dispositif expérimental : Cellule électrochimique à écoulement laminaire

Dans le chapitre 2, il a été établi que les procédés de fabrication de source radioactive α par électroprécipitation d'hydroxydes d'actinide nécessitent la formation d'une couche hydroxyde en surface de cathode. La formation de cette couche hydroxyde se fait par réduction du proton, de l'oxygène dissous ou de l'eau en potentiel imposé ou en courant imposé. L'augmentation du pH dans la couche hydroxyde favorise l'hydrolyse des cations actinide, ainsi que la précipitation des hydroxydes d'actinide insolubles. Il en résulte une augmentation du pH en surface de l'électrode conduisant à la précipitation des actinides transportés vers l'électrode par [diffusion](#) et/ou [migration](#) lorsque le produit de solubilité est atteint.

La source radiologique ainsi formée est ensuite mesurée par spectrométrie α en chambre à vide (section 2.5.2).

4.2.1 Géométrie de la cellule d'écoulement laminaire

Pour les besoins de cette étude, une cellule a été conçue avec l'idée directrice d'intégrer un dispositif électrochimique classique à trois électrodes dans une cellule à écoulement laminaire. Ainsi l'opérateur aura le contrôle des conditions de tension, de courant et d'hydrodynamique dans la cellule. La géométrie de la cellule, présentée en 4.1, est basée sur celle des cellules de Lewis. Elle est composée d'une paroi externe, d'une paroi interne, maintenue par des pièces rectangulaires, non modélisées ici pour économiser de l'espace mémoire et du temps de calcul, entourant une hélice à 4 pâles inclinées à 45°; au fond de la cellule un puits est présent pour l'insertion d'une électrode sous forme de disque offrant une surface active de 1,776 cm² (figure 4.1).

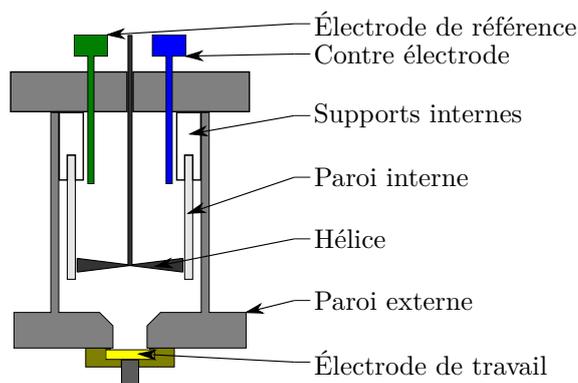


FIGURE 4.1 – Schéma de la cellule électrochimique à écoulement laminaire.

4.2.2 Simulation numérique de l'écoulement

Le logiciel [COMSOL®Multiphysics](#) est un logiciel de simulation numérique utilisant la méthode des éléments finis, doté de plusieurs modules intégrant des paramètres physiques (fluidique, électrostatique, chimique...) pouvant interagir ensemble.

La cellule de travail a fait l'objet d'expériences numériques. Leur but est de simuler l'écoulement d'un fluide liquide au sein d'une géométrie simple. L'objectif final est l'estimation du régime d'écoulement en surface de cathode ainsi que l'approximation de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de diffusion.

Dans un premier temps, un modèle numérique tridimensionnel de la cellule d'écoulement a été réalisé à l'aide de l'interface du logiciel et des données techniques détaillées dans le manuel d'utilisation et la bibliothèque d'application du logiciel. Similairement à MCNP6 et aux logiciels de création assistée par ordinateur (CAO), la structure en trois dimensions a été construite en assemblant plusieurs formes géométriques (cylindres et

cônes tronqués) selon des opérations booléennes. La structure est composée de deux pièces : le volume occupé par l'eau et l'hélice.

Dans le cas présent, le logiciel se charge de réaliser le maillage tridimensionnel de la structure au moyen de tétraèdres dont le dimensionnement et l'agencement est imposé par les équations mathématique des lois physiques modélisées.

Dans un second temps, le matériau utilisé pour les expériences de simulation numérique doit être déterminé. L'eau a été assignée comme fluide de référence car elle sera utilisée comme solvant lors des essais de qualification. Les différents paramètres physiques de l'eau nécessaires pour les calculs ont été attribués à partir de la bibliothèque de matériaux intégrée au sein du logiciel.

Le logiciel **COMSOL®Multiphysics** est doté d'un outil spécialisé pour l'étude des écoulements fluidiques comportant plusieurs modules dédiés à différentes applications. Pour réaliser les simulations numériques, il faut paramétrer l'interface de calcul du logiciel en sélectionnant le type de module voulu.

Dans notre cas, le module le plus adapté est le module machine tournante (ou MIXER module). Ce module gère les écoulements laminaires et turbulents de fluides incompressibles, tel que l'eau dans notre étude, et compressibles à faible nombre de Mach (inférieur à 0,3) en résolvant les équations de Navier-Stokes [1]. Les équations de Navier-Stokes pour un fluide newtonien incompressible sont de la forme :

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \rho \mathbf{g} \quad (4.1)$$

avec en surface de paroi :

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.2)$$

où

- ρ est la masse volumique,
- \mathbf{u} est la vitesse eulérienne d'une particule du fluide,
- μ est la viscosité dynamique,
- T est la température,
- p est la pression,
- \mathbf{I} est le tenseur unité,
- \mathbf{g} est la gravité ou toute autre force massique extérieure.

Enfin, le logiciel procède aux différents calculs à l'aide d'un outil solveur stationnaire ou temporel selon l'expérience numérique et la géométrie du système étudié. Le choix du solveur stationnaire est adapté à l'étude d'une machine tournante avec écoulement laminaire dans une structure tridimensionnelle. Le solveur a pour rôle d'effectuer les calculs aux frontières des éléments du maillage, après quoi ils sont compilés puis affichés dans l'interface des résultats.

4.2.3 Résultats des simulations numériques

L'écoulement de l'eau dans la cellule a été modélisé selon les paramètres que nous venons de présenter. Le but de ces simulations est d'étudier l'écoulement en surface de cathode pour deux configurations de contre électrode. Dans le premier cas étudié, la contre électrode est une contre électrode classique placée loin de la cathode. Dans le second cas étudié, la contre électrode est une grille placée en aplomb de l'électrode de travail, cette disposition devrait permettre une meilleure homogénéité des dépôts lors de l'électroprécipitation [2, 3]. Pour départager ces deux situations, nous avons étudié la répartition de la vitesse de l'eau et les lignes de champ de vitesse dans ces deux cas. Les expériences de simulation numérique sont présentées dans les figures 4.2 et 4.3.

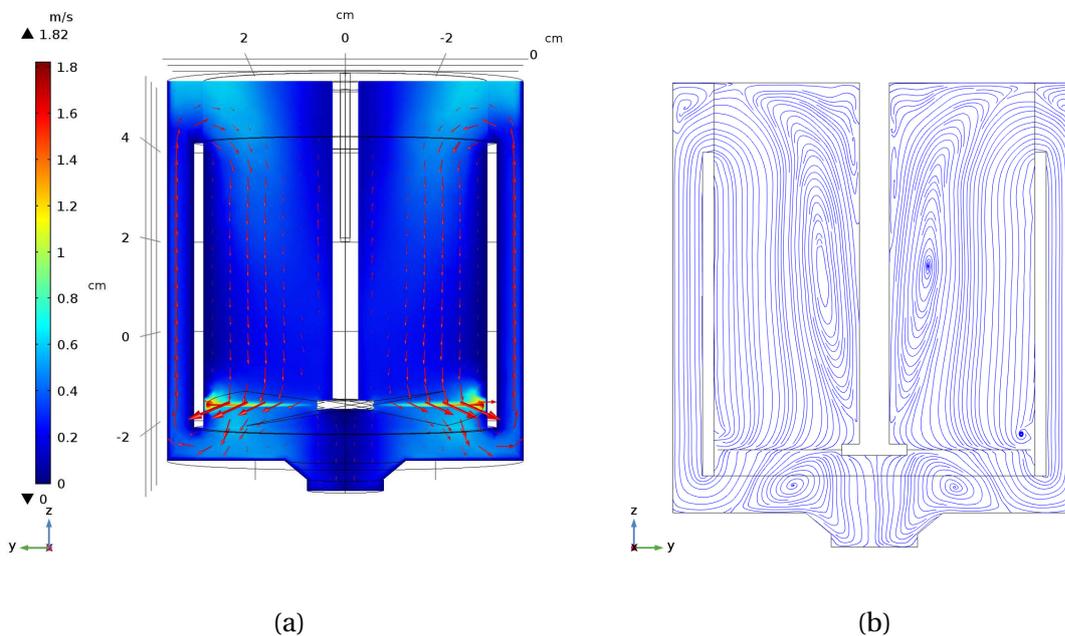


FIGURE 4.2 – Cartographie en tranche de la vitesse (a), (b) et des lignes de champ de vitesse de l'eau circulant dans la cellule d'écoulement avec une électrode tubulaire, vitesse de rotation de l'hélice : 600 rpm (rotations par minutes)

La figure 4.2a présente une vue 2D de la distribution de vitesse de l'écoulement dans la cellule. Nous pouvons observer que la vitesse du fluide n'est pas parfaitement homogène au sein de la cellule, avec trois régimes d'écoulement identifiables. Au niveau de l'hélice, une forte agitation en régime turbulent est visible, un régime d'écoulement laminaire est établi le long de paroi externe, une faible agitation est présente au niveau de la cathode. Ces trois régimes d'écoulement sont aussi visibles sur les lignes de champ de vitesse observées en figure 4.2b. Concernant la cellule dotée d'une contre électrode grille, la figure 4.3a montre un profil de vitesse peu différent de celui en figure 4.2a. Les lignes de champ de vitesse observées en figures 4.3b montrent que la présence de la grille perturbe les conditions d'écoulement qui sont moins homogènes en surface de cathode. En raison des perturbations sur l'écoulement en surface de cathode engendrées par la grille et des

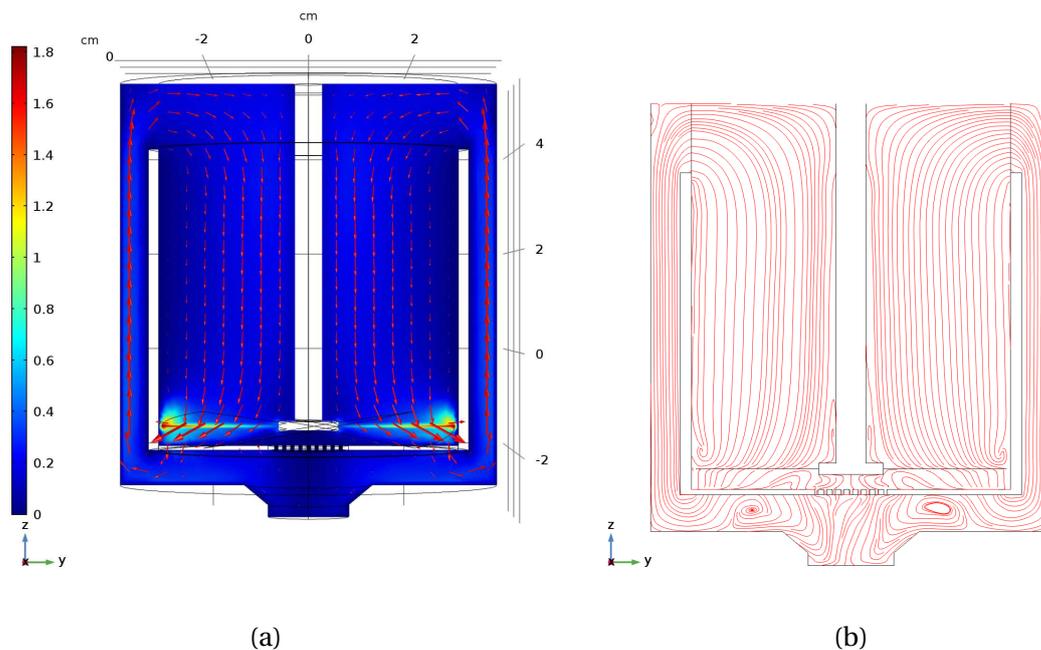


FIGURE 4.3 – Cartographie en tranche de la vitesse (a), (b) et des lignes de champ de vitesse de l'eau circulant dans la cellule d'écoulement avec une électrode grille, vitesse de rotation de l'hélice : 600 rpm (rotations par minutes)

difficultés rencontrées pour trouver un fournisseur, nous avons abandonné cette option.

La différence d'ordre de grandeur entre le dimensionnement de la cellule et la taille minimale de maillage limite l'estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion pour les simulations réalisées (figure 4.4). Un maillage fin améliore la précision mais nécessite plus de mémoire, de temps de calcul et une station de calcul plus puissante. Aussi, pour une vitesse d'agitation de 600 rpm, l'épaisseur de la couche de diffusion est de l'ordre d'une centaine de micromètres.

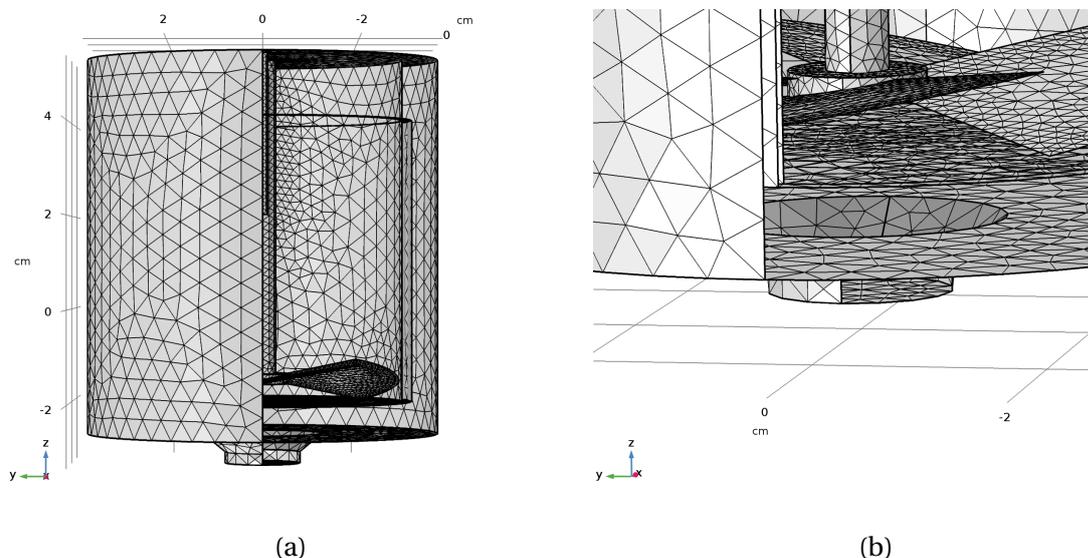


FIGURE 4.4 – Représentation du maillage de la cellule avec électrode tubulaire (a) : vue globale, (b) : vue localisée au voisinage de la cathode.

Cette phase de conception terminée, une cellule électrochimique à écoulement laminaire en PVC a été réalisée par l'atelier de l'Institut Carnot de Bourgogne. Les dimensions utilisées correspondent à celles utilisées en simulation soit un volume de travail de 300 mL pour une surface d'électrode de travail de 1,78 cm².

4.3 Développement du mode opératoire pour l'électroprécipitation de cations dans la cellule

Au chapitre 2, les conditions nécessaires à la précipitation des cations actinide ont été présentées : la réduction de l'oxygène dissous permet la formation d'un gradient de pH en surface de cathode et, au sein de cette couche hydroxyde, les cations s'hydrolysent puis précipitent si le produit de solubilité est atteint. La simulation numérique ne permet pas la prise en compte de tous les paramètres inhérents à une électroprécipitation dans une cellule en fonctionnement, donc les conditions d'électroprécipitation ont dû être déterminées expérimentalement. La présente étude sur l'établissement de conditions d'électroprécipitation dans la cellule a nécessité l'utilisation de différentes méthodes électrochimiques classiques qu'il convient de présenter brièvement.

4.3.1 Méthodes électroanalytiques

Voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie linéaire est une méthode électrochimique consistant en l'enregistrement de diagrammes courant-tension en courant ou potentiel imposé avec une vitesse de balayage donnée. Les courbes obtenues peuvent renseigner sur la vitesse de réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange à l'électrode.

Dans le cadre de ce travail de thèse, la voltampérométrie linéaire a été utilisée pour déterminer la gamme de potentiel de la réduction de l'oxygène dissous (4.3) :



Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et permet la mesure de la réponse en courant en fonction du temps. La diminution de la norme du courant cathodique peut indiquer la formation d'un dépôt ou la diminution de la surface d'échange à la cathode. Pour compléter le suivi des phénomènes se produisant en surface de la cathode, cette méthode a été couplée à la technique électrochimique présentée dans le paragraphe suivant.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiométrique (SIEP ou PEIS en anglais) est une technique consistant à mesurer la réponse de l'électrode de travail lorsqu'une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est surimposée au potentiel de travail (figure 4.5).

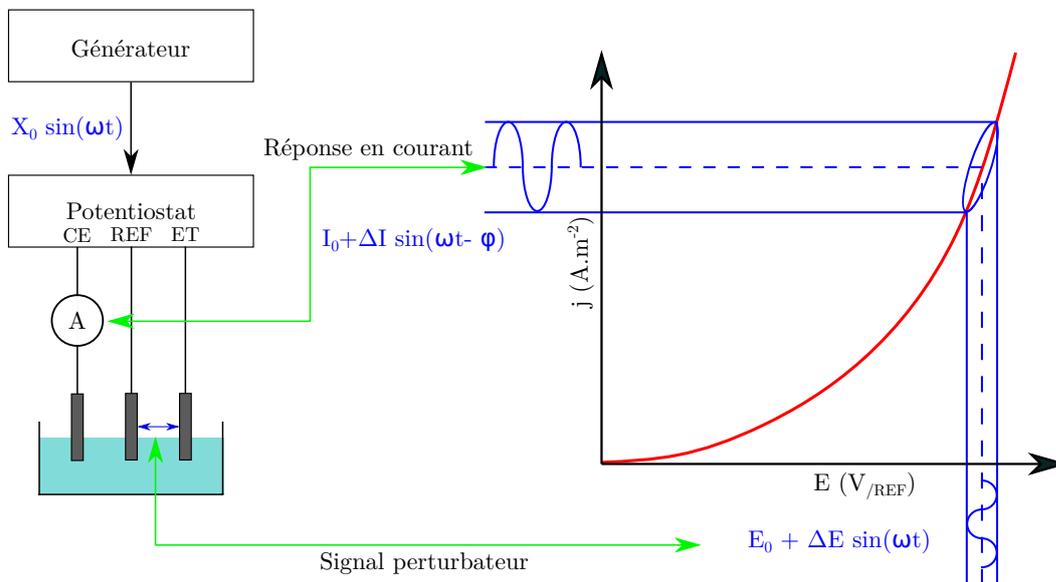


FIGURE 4.5 – Schéma de principe du dispositif de spectroscopie d'impédance électrochimique

Le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (4.4)$$

où $\omega=2\pi f$ est la pulsation et f la fréquence. Généralement, le domaine fréquentiel exploré s'étend de 10^5 à 10^{-3} Hz. La réponse du système électrochimique à la perturbation est un courant sinusoïdal ΔI superposé au courant stationnaire I_0 et déphasé d'un angle ϕ par rapport au potentiel :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \phi) \quad (4.5)$$

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie par le rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (4.6)$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ sont les transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, $Z(\omega)$ est donc un nombre complexe pouvant s'écrire :

— sous forme algébrique :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + iZ_i(\omega) \quad (4.7)$$

— sous forme exponentielle :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{i\phi(\omega)} \quad (4.8)$$

où

— $|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance :

$$\|Z(\omega)\| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2} \quad (4.9)$$

— Z_r et Z_i sont les parties réelle et imaginaire,

— φ est la phase :

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_i}{Z_r} \right) \quad (4.10)$$

Ainsi, il est possible de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface électrode/électrolyte (figure 4.6) afin de proposer un ou des mécanismes, mais aussi de déterminer les paramètres cinétiques de chaque étape. Dans le cadre de ce travail de

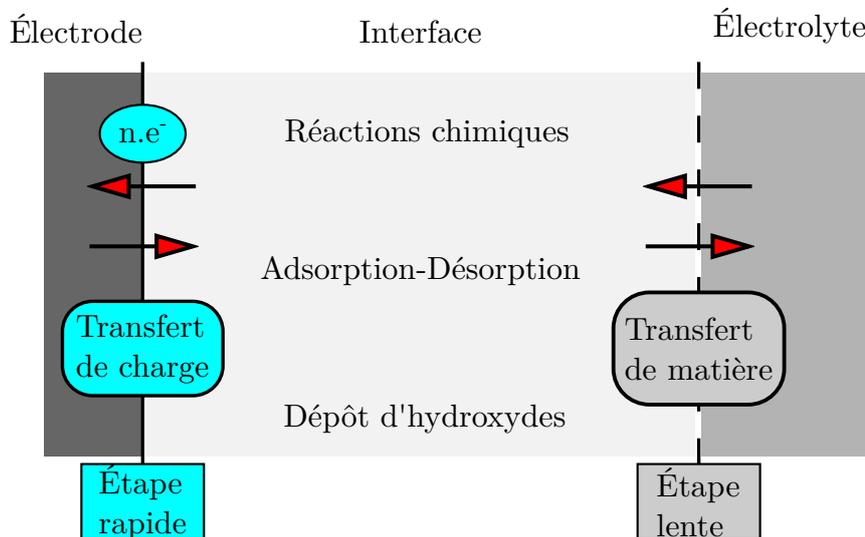


FIGURE 4.6 – Schéma des principaux processus à l'interface électrode/électrolyte.

thèse, nous avons considéré des cas simples décrits par les circuits de Randles pour simuler le comportement de l'interface électrochimique (figure 4.7).

Le circuit de Randles est un circuit équivalent composé d'une résistance R_{ct} en dérivation avec un condensateur C_{dl} , tous deux montés en série avec une seconde résistance R_s (figure 4.7a) :

- R_s est la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Elle est définie à haute fréquence, lorsque ω tend vers l'infini.
- R_{ct} représente la résistance de transfert de charge (composante faradique de l'impédance totale). Cette résistance, définie aux basses fréquences lorsque ω tend vers 0, prend en compte la vitesse du transfert de charge au travers de l'interface.
- La capacité C_{dl} représente le condensateur formé par la double couche électrique à

la surface de l'électrode¹. Son impédance est définie par :

$$Z_{C_{dl}} = -\frac{i}{\omega C_{dl}} \quad (4.11)$$

L'impédance totale peut être représentée dans un diagramme de Nyquist (figure 4.7b), où la valeur de la pulsation ω au sommet du demi-cercle vaut :

$$\omega = \frac{1}{C_{dl}R_{ct}} \quad (4.12)$$

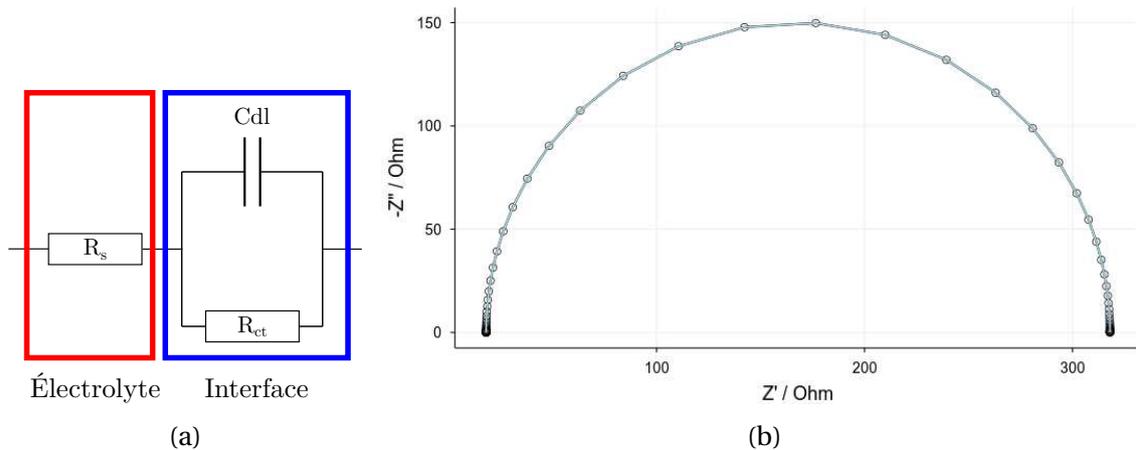


FIGURE 4.7 – (a) : Circuit équivalent dit de Randles simple et (b) : Impédance du circuit électrique équivalent de Randles représentée dans le plan complexe (simulé avec $R_s = 18 \Omega$, $C_{dl} = 100 \mu F$, $R_{ct} = 300 \Omega$).

Dans certains cas, le diagramme de Nyquist présente une droite avec un angle de 45° dans le domaine des basses fréquences du spectre d'impédance électrochimique. Cette évolution de l'impédance résulte de la relaxation d'un processus de diffusion. On nomme cette contribution W (élément de Warburg) dans le schéma électrique équivalent (figure 4.8) :

$$Z_W = \frac{A_W}{(i\omega)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.13)$$

où A_W est le coefficient de Warburg.

Les circuits équivalents que nous venons de présenter sont les modèles les plus simples permettant de décrire des processus électrochimiques se produisant à l'interface d'une électrode. Grâce à la SIEP, nous avons mesuré cette impédance en solution et suivi son évolution pendant le temps de polarisation cathodique.

Séquence expérimentale

Les mesure électrochimiques ont été réalisées au moyen d'un potentiostat Biologic SP-300 piloté par le logiciel EC-Lab®. Ce logiciel permet l'utilisation de différentes tech-

1. En SIEP, il est courant de remplacer la capacité de double couche par un élément à phase constante CPE

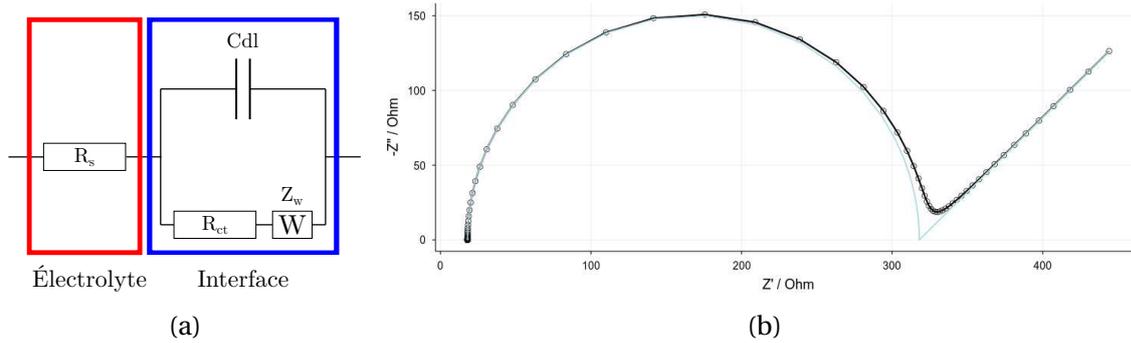


FIGURE 4.8 – (a) : Circuit équivalent dit de Randles avec élément de Warburg et (b) : Impédance du circuit électrique équivalent de Randles avec élément de Warburg représentée dans le plan complexe (simulé avec $R_s = 18 \Omega$, $C_{dl} = 100 \mu F$, $R_{ct} = 300 \Omega$ et $W = 10 \Omega \cdot s^{-\frac{1}{2}}$).

niques électrochimiques ainsi que le paramétrage d'une séquence expérimentale complète. La séquence expérimentale se compose ainsi :

- Étape 1 : Détermination de la tension de travail V_p par voltampérométrie linéaire,
- Étape 2 : Relaxation du système pendant quinze minutes,
- Étape 3 : Chronoampérométrie pendant cinq minutes à la tension V_p ,
- Étape 4 : SIEP à la tension V_p sur plage de fréquence comprise entre 10 kHz et 100 mHz¹,
- Étape 5 : Boucle de trois répétitions à partir de l'étape 3,
- Étape 6 : Chronoampérométrie pendant une durée variant de 5 minutes à une heure, à la tension V_p ,
- Étape 7 : SIEP à la tension V_p sur une plage de fréquence comprise entre 10 kHz et 100 mHz¹,
- Étape 8 : Boucle de répétitions à partir de l'étape 6 pour une durée totale comprise entre une et vingt heures.
- Étape 10 : Arrêt de l'expérience.

4.3.2 Composition des solutions étudiées

Les actinides étant des radioéléments, il est nécessaire de limiter l'exposition au risque radiologique en réalisant des expériences "à froid" sur des cations possédant des propriétés chimiques et physiques semblables que l'on nomme fantôme d'actinide². Une fois le mode opératoire développé, cette étude a été poursuivie sur un actinide tétravalent. En milieu aqueux, la fenêtre de potentiel applicable ne permet pas la réduction des cations actinide à l'état métallique, l'état trivalent est généralement le degré d'oxydation le plus bas possible. La présente étude a été réalisée pour un cation trivalent et un cation tétravalent.

1. Dans certains cas, des mesures cohérentes d'impédance ont pu être faites jusqu'à des fréquences de 10 mHz

2. fantôme d'actinide : cation lanthanide présentant des propriétés redox, complexation et hydrolyse similaire au cation actinide étudié

Le fort potentiel standard du couple Ce(IV)/Ce(III) ($E^{\circ}_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}} = +1,6 \text{ V}_{/\text{ENH}}$) et la similarité des constantes de complexation $\text{Ce(OH)}_n/\text{Am(OH)}_n$ font de ce lanthanide, le cérium, un bon candidat pour étudier la spéciation des actinides III tels que l'américium en solution (tableau 4.1) :

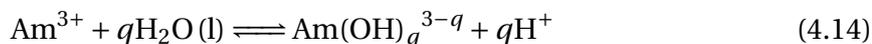


TABLEAU 4.1 – Constantes de complexation de l'américium et du cérium [4–6]

Constantes de complexation	Am(III)	Ce(III)
$\log^* \beta_{1,1}^{\circ}$	-7,2	-8,1
$\log^* \beta_{2,1}^{\circ}$	-15,1	-16,3
$\log^* \beta_{3,1}^{\circ}$	-26,2	-26,0

Ce choix permet l'usage de la microscopie électronique à balayage sans risque de contamination ou de pollution de l'outil par des radioéléments, ainsi il sera possible d'obtenir des images MEB de la surface des électrodes pour valider ou non les conditions de dépôt.

L'étude de la précipitation des actinides tétravalents a été complétée par des expériences sur le thorium dont, comme nous l'avons présenté au chapitre 2, seul l'état tétravalent est stable en solution aqueuse. Le thorium et ses descendants étant naturellement radioactifs, la caractérisation par MEB n'a pas été mise en œuvre pour cet élément. La spectrométrie γ a ainsi été privilégiée pour la caractérisation des dépôts obtenus avec le thorium.

Les solutions de cérium III et thorium IV ont été réalisées par dilution de solution étalon pour ICP-MS (solutions de $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Th(NO}_3)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ à $10000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en milieu nitrique concentré) dans une solution de sulfate de sodium de concentration $0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis ajustées au pH de l'expérience au moyen d'acide nitrique concentré.

L'usage de sulfate de sodium comme sel de fond limite la chute ohmique entre l'électrode de travail et la référence lors de l'électroprécipitation [7–10]. Ainsi, cette étude est focalisée sur les seuls phénomènes se produisant au voisinage de la cathode.

4.3.3 Essais d'électroprécipitation sur un cation trivalent : cérium

Cette étude préliminaire débute par la définition des conditions d'électroprécipitation du cérium trivalent à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La vitesse de rotation de l'hélice choisie pour cette étude est de 600 rpm, une vitesse plus importante conduisant à la formation de bulles non désirées au sein de la cellule et donc susceptible de défavoriser la formation d'un dépôt. Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 2, un milieu trop acide, de pH inférieur à 3, défavorise la formation et le maintien d'une couche d'hydroxyde en surface de cathode. Ce phénomène de corrosion localisée par dépassivation

de l'inox est détectable par la présence de trous en surface de cathode, comme le montre l'image MEB en figure 4.9a. Les résultats présentés dans cette section ont été réalisés à pH 5,3 sans détérioration notable de la cathode 4.9b.

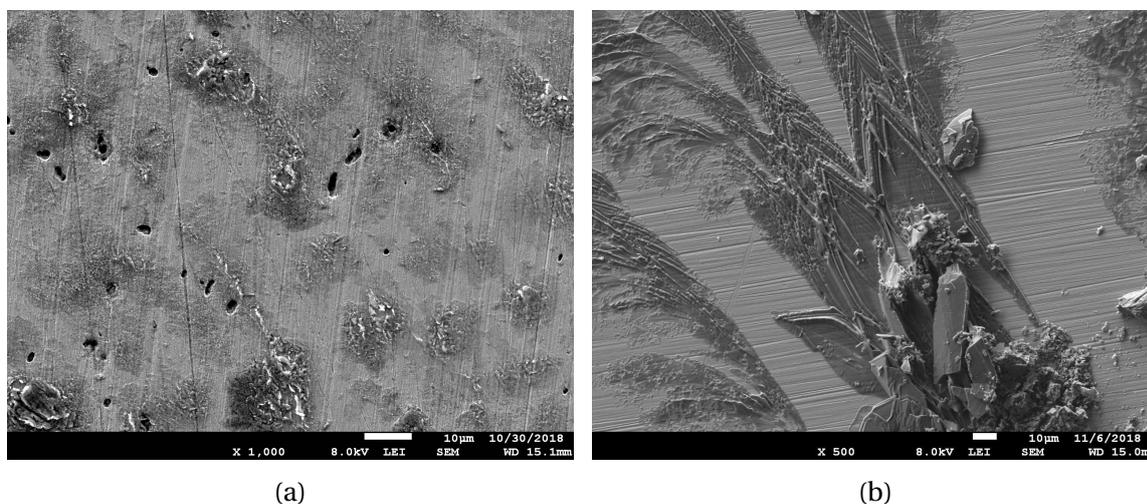


FIGURE 4.9 – Observations MEB de la surface d'une électrode d'inox en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$, (a) : après une heure de polarisation à $-0,55 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et pH 2,00, (b) après une heure de polarisation à $-1,00 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et pH 5,3

Dans un premier temps il convient de définir le potentiel de travail.

Détermination du potentiel de travail

En figure 4.10 sont représentées les courbes voltampérométriques réalisées sur une électrode en inox. La courbe du blanc composé de Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ présente un palier compris entre $-1,00$ et $-0,80 \text{ V}_{\text{ECS}}$. En présence de cérium (III), un palier similaire est observé pour un courant plus haut

Dans le cas présenté ici, nous avons choisi de mener les essais d'électroprécipitation du cérium sur électrode en inox à une tension de polarisation cathodique de $0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

Chronoampérométrie

En figure 4.11, nous pouvons observer que pour des conditions données, la valeur de la norme de la densité de courant, $|j_c|$, du blanc est supérieure à celle de l'échantillon contenant du cérium.

En présence de Ce, le courant stationnaire est plus faible. La réduction de Ce^{3+} se produit à une tension plus basse ($E^\circ_{\text{Ce(III)}/\text{Ce}} = -2,48 \text{ V}_{\text{ENH}}$), le courant observé ne peut donc lui être attribué. Il serait donc dû à la réduction de O_2 dans les deux cas mais qui serait inhibée en présence de Ce(III). Ce phénomène peut être expliqué par deux hypothèses :

1. La couche d'hydroxyde en surface de cathode couvre partiellement la surface de l'électrode. La diminution de la surface active de l'électrode se traduirait alors par une diminution du courant de réduction de O_2 .

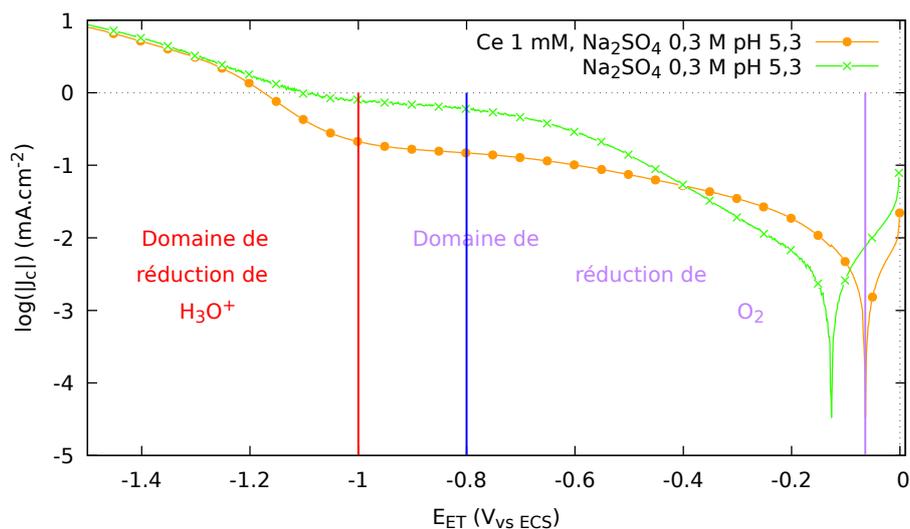


FIGURE 4.10 – Courbes voltampérométriques en présence de cérium (III) en milieu Na₂SO₄ 0,3 mol.L⁻¹ à pH 5,3 sur électrode d'inox, balayage : 0,01 Vps, vitesse d'agitation 600 rpm.

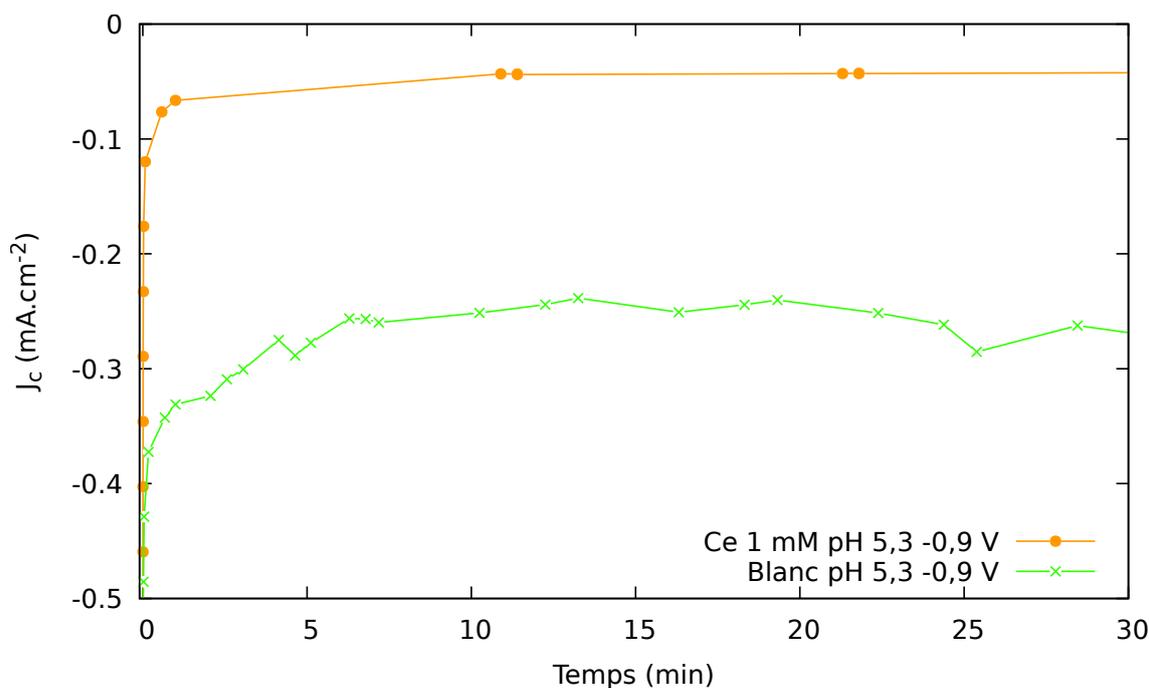


FIGURE 4.11 – Suivis chronoampérométriques en milieu Na₂SO₄ 0,3 mol.L⁻¹ à pH 5,3 sur électrode d'inox, avec et sans cérium (III), polarisation cathodique V=-0,9 V/ECS, vitesse d'agitation 600 Rpm.

2. La couche d'hydroxyde en surface de cathode recouvre toute la surface de la cathode mais agit sur le **transport** de O₂ vers l'électrode. La diminution du courant de palier serait alors due à l'ajout d'une couche de diffusion supplémentaire en surface de cathode.

L'analyse des résultats obtenus en spectrométrie d'impédance électrochimique devrait nous permettre de départager ces deux hypothèses.

Diagrammes d'impédance électrochimique

Sur la figure 4.12 sont présentés les diagrammes de Nyquist obtenus sur cérium à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à pH 5,30. Sur ces diagrammes, il est possible d'observer une demi-boucle suivie de l'amorce d'une légère remontée à l'approche des basses fréquences vers 100 mHz. Comme nous l'avons présenté en section 4.3.1, la présence d'une boucle suivie d'une partie linéaire dans les basses fréquences est caractéristique d'un circuit de Randles avec une impédance de Warburg (figure 4.8b).

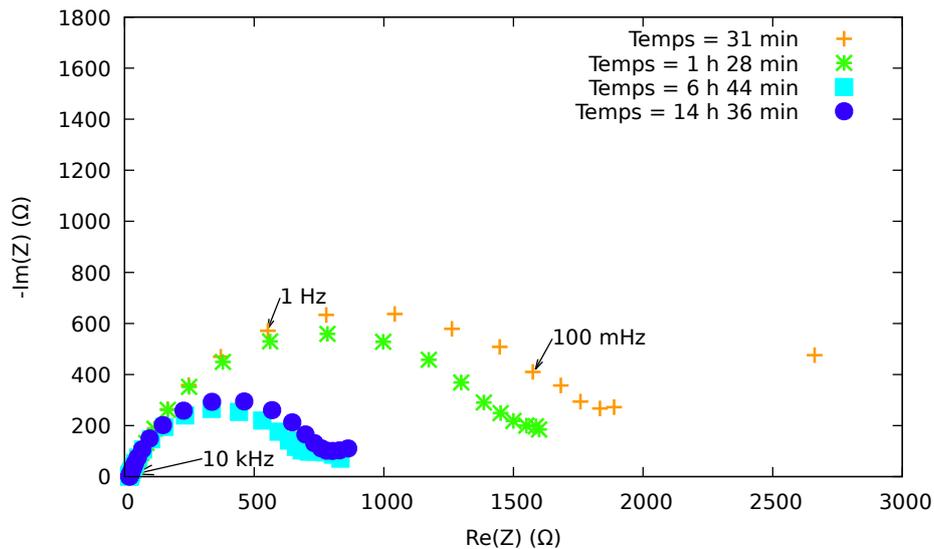


FIGURE 4.12 – Diagrammes de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de cérium (III) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V = -0,90 \text{ V}_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm

En remplaçant la capacité C_{dl} du circuit équivalent de Randles avec impédance de Warburg par un élément à phase constant dont l'impédance est fonction de la fréquence, il est possible de simuler de façon très satisfaisante le système électrochimique étudié (figure 4.13).

L'utilisation de ce modèle a permis de déterminer les valeurs de R_{ct} en fonction du temps, présentées figure 4.14. Au cours de la polarisations, deux phases de variation de R_{ct} sont observées :

- une phase de décroissance au cours des six premières heures,
- une phase quasi stationnaire au-delà.

Comme nous pouvons l'observer en figure 4.14, les variations de R_{ct} sont très bien corrélées avec les variations de J_c . Précisons que l'augmentation de R_{ct} peut être un indicateur de la formation d'un film d'hydroxyde en surface d'électrode. En l'état, la baisse de R_{ct} durant les six premières heures peut difficilement être interprétée autrement que par la présence d'un hydroxyde métallique qui catalyserait la réaction de réduction de l'oxygène dissous sur l'électrode d'inox.

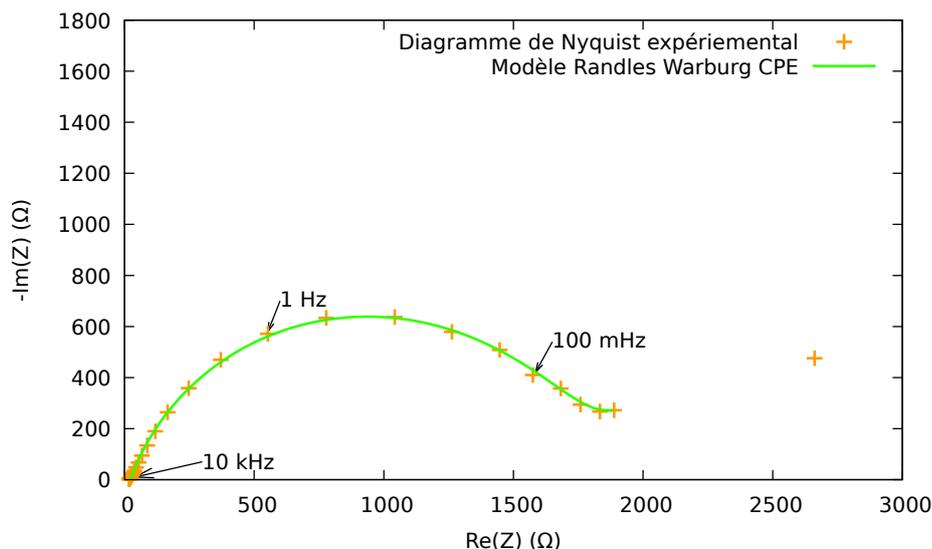


FIGURE 4.13 – Diagrammes de Nyquist expérimental et modélisé en présence d'une solution de cérium (III) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V = -0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pendant 31 minutes, vitesse d'agitation 600 rpm,

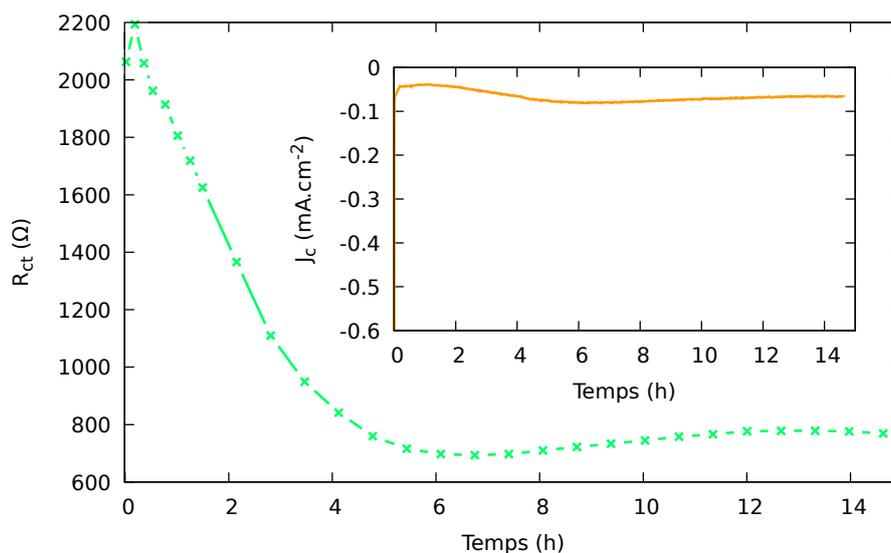


FIGURE 4.14 – Évolution de R_{ct} en fonction du temps de polarisation, cérium $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 , pH 5,3, polarisation cathodique $V = -0,90 \text{ V}_{\text{ECS}}$, vitesse d'agitation 600 rpm

Compte tenu de l'agitation, l'arrêt de la polarisation entraîne la destruction du film formé en surface de cathode. La réalisation d'analyse ex situ nécessite donc de la prudence sur les conditions d'arrêt de la polarisation cathodique. Afin de limiter l'éventuelle redissolution de la couche d'hydroxyde, l'agitation est arrêté avant l'arrêt de la polarisation.

Pour compléter ces analyses et valider la présence de cérium dans les dépôts obtenus par électroprécipitation sur électrode en acier inox, la surface de ces électrodes a été analysée par une **Microscopie Électronique à Balayage (MEB)** couplée à une analyse par **Spectroscopie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDS)**. Les résultats obtenus sont

présentés dans le paragraphe suivant.

Caractérisation des dépôts par microscopie électronique à balayage et spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

En figure 4.15, nous pouvons observer deux images MEB de la surface d'une électrode d'inox après polarisation à $-1,00 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pendant une heure en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3. Au premier aspect, la structure de l'électrode ne semble pas avoir été endommagée : aucun trou n'est présent et il est toujours possible d'observer les microsillons causés par le polissage mécanique (figure 4.15b). La structure observable sur les figures 4.15a et 4.15b n'est pas un dépôt obtenu par électroprécipitation, mais le sulfate de sodium qui a cristallisé lors du séchage de l'électrode d'inox.

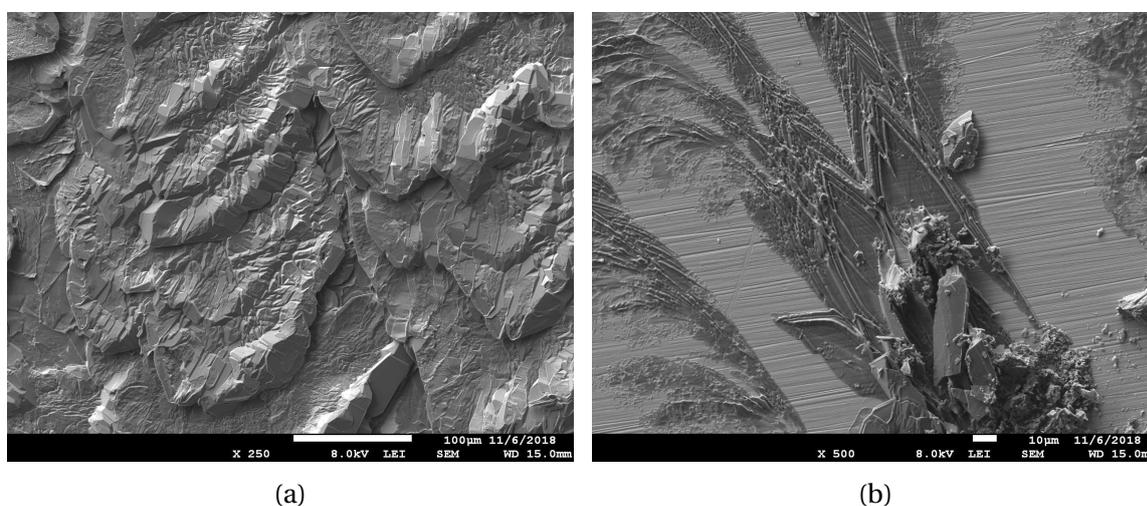


FIGURE 4.15 – Observations MEB de la surface d'un disque inox après une heure de polarisation à $-1,00 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3.

Sur la figure 4.16, nous pouvons observer la surface d'un disque en inox après une nuit de polarisation cathodique à $-1,00 \text{ V}_{\text{ECS}}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ contenant une concentration de cérium de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Nous pouvons y observer la présence de "copeaux" en surface d'électrode. Trois zones d'intérêt ont été retenues (figure 4.16 et tableau 4.2). La première zone, localisée en bas à droite, est riche en copeaux, l'analyse MEB y a révélé la présence d'une forte teneur en cérium. La deuxième zone d'intérêt, située au centre, possède une plus faible abondance en cérium mais ne montre pas la présence de Fe ni d'autres métaux. Dans la troisième zone, nous pouvons observer la surface d'inox à nu qui n'a pas été attaquée pendant la durée de polarisation cathodique. Pour la suite de l'analyse, nous nous sommes intéressés aux copeaux qui sont le squelette du film formé lors de l'électroprécipitation.

Cependant, en nous focalisant sur la tranche d'un copeau, nous avons pu estimer l'épaisseur du dépôt réalisé à $2 \mu\text{m}$ et mettre en évidence la présence d'une teneur atomique en carbone de 14,3%, en oxygène de 53,9%, en sodium de 20,4%, en sulfate de 6,3% et en cérium de 5,1% (figure 4.17a et tableau 4.3).

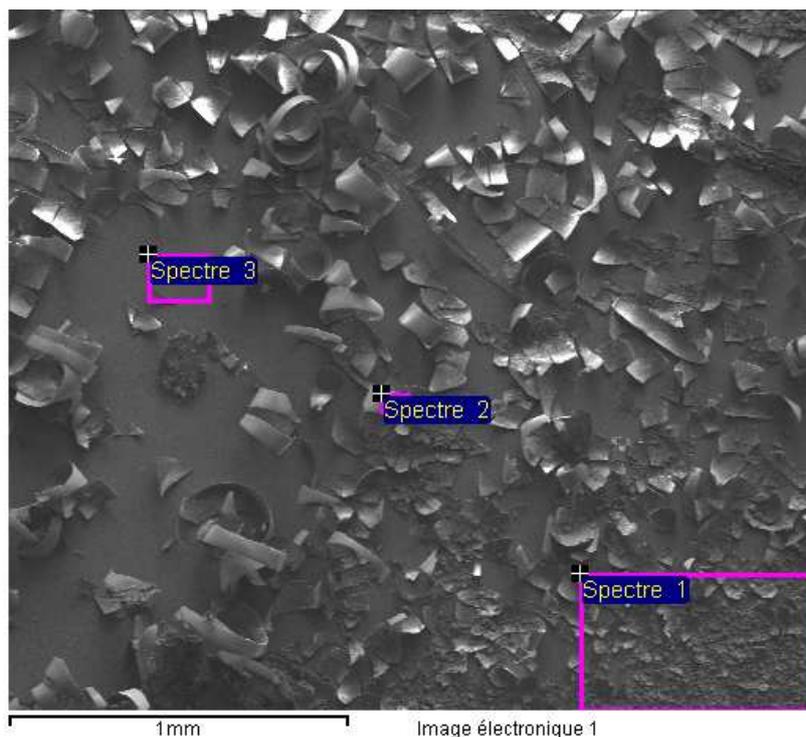
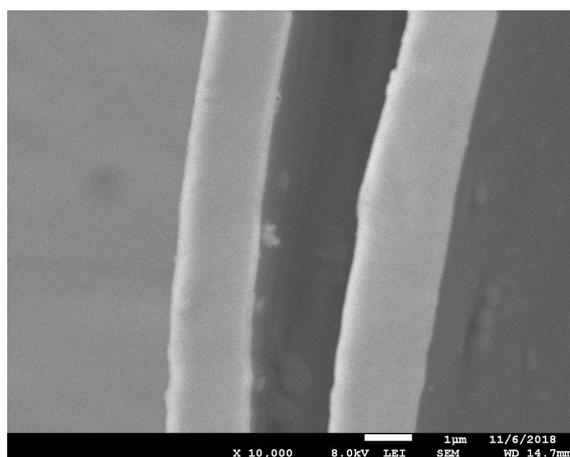


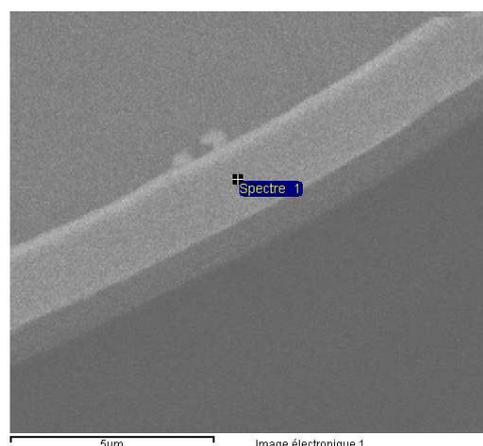
FIGURE 4.16 – Observation MEB de la surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

TABEAU 4.2 – Analyse MEB EDS des zones d'intérêt de la surface du disque inox, après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, présenté en figure 4.16. Résultats en fraction atomique.

Élément	C	O	Na	Al	Si	S	Cr	Fe	Ni	Ce
Spectre 1	7,0	46,9	5,6	0,6	-	7,4	-	18,6	2,4	11,5
Spectre 2	14,1	73,7	3,9	0,6	-	5,2	-	-	-	2,5
Spectre 3	-	3,4	-	-	0,7	-	15,8	66,8	13,3	-



(a)



(b)

FIGURE 4.17 – Observation MEB d'un copeau de dépôt à la surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

TABLEAU 4.3 – Analyse MEB EDS d'un copeau en surface d'un disque inox après une nuit de polarisation à $-0,90 V_{/ECS}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 5,3, en présence de cérium (III) à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Élément	C	O	Na	S	Ce
% atomique	14,3	53,9	20,4	6,3	5,1

Ces analyses confirment donc la présence d'un dépôt contenant du cérium sur l'électrode d'inox. À la lecture des valeurs obtenues lors de l'analyse MEB-EDS, le dépôt obtenu pourrait contenir du carbonate de cérium $Ce_2(CO_3)_3$ et des hydroxydes de cérium $Ce(OH)_3$ dans une matrice de sulfate de sodium. Cependant, en raison de la faible épaisseur des dépôts réalisés et de leur fragilité, il n'a pas été possible d'affiner cette analyse et conclure sur la forme sous laquelle se trouve le cérium dans ces dépôts.

Comme nous venons de le présenter, les mesures électrochimiques n'ont pas permis de mettre en évidence la formation d'un hydroxyde de Ce. En effet, si la présence de Ce(III) se traduit par une diminution du courant de palier de réduction de O_2 dissous en régime potentiostatique, la spectrométrie d'impédance électrochimique ne permet pas de conclure sur la croissance d'un hydroxyde en surface. Par ailleurs, les analyses EDS réalisées après des temps de polarisation longs mettent en évidence de faibles quantités de Ce dans un film mince (épaisseur d'environ $2 \mu\text{m}$) formé en surface de l'électrode.

4.3.4 Essais d'électroprécipitation sur une solution de thorium (IV)

La présente étude est consacrée à l'électroprécipitation du thorium aux concentrations de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4. Un pH plus acide que précédemment permet de limiter l'hydrolyse et la précipitation du thorium au sein de la solution (voir chapitre 2).

Voltampérométrie linéaire

Sur la Figure 4.18 sont présentées les courbes voltampérométriques réalisées en présence de thorium (IV) en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4. Similairement au cas du cérium, nous pouvons observer un palier compris entre $-1,00$ et $-0,80 V_{/ECS}$ pour le blanc Na_2SO_4 (figure 4.18).

Chronoampérométrie

Nous pouvons observer sur la figure 4.19 qu'au cours de la polarisation cathodique à $-1,00 V_{/ECS}$ la valeur absolue de la densité de courant $|J_c|$ diminue au cours du temps. Pour une concentration en thorium de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, cette valeur n'évolue plus significativement au bout de 10 heures, tandis que pour une concentration en thorium de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $|J_c|$ continue de diminuer. Cette diminution de $|J_c|$ traduit une augmentation de la résistance du système électrochimique pouvant s'expliquer par la formation

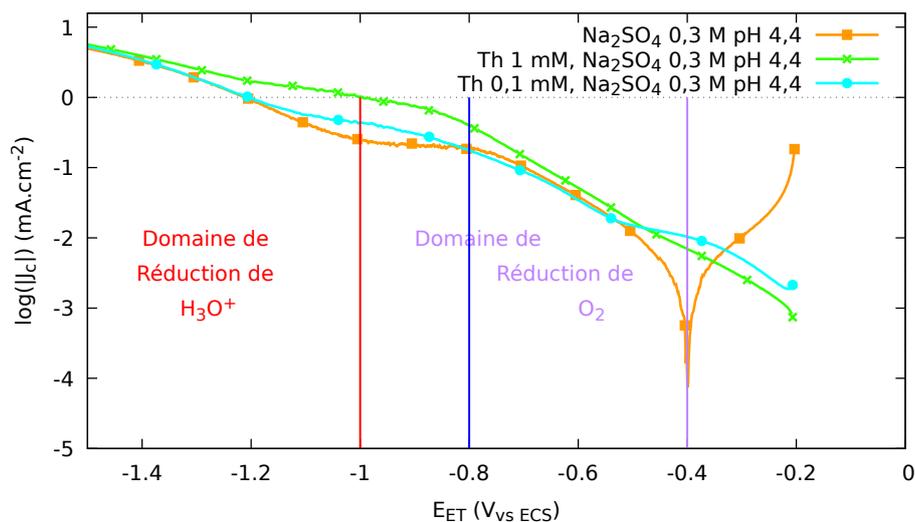


FIGURE 4.18 – Courbes voltampérométriques en présence de thorium (IV) en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode d'inox, balayage : $0,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, vitesse d'agitation 600 rpm.

d'un film ou d'un dépôt d'hydroxyde à la surface de la cathode.

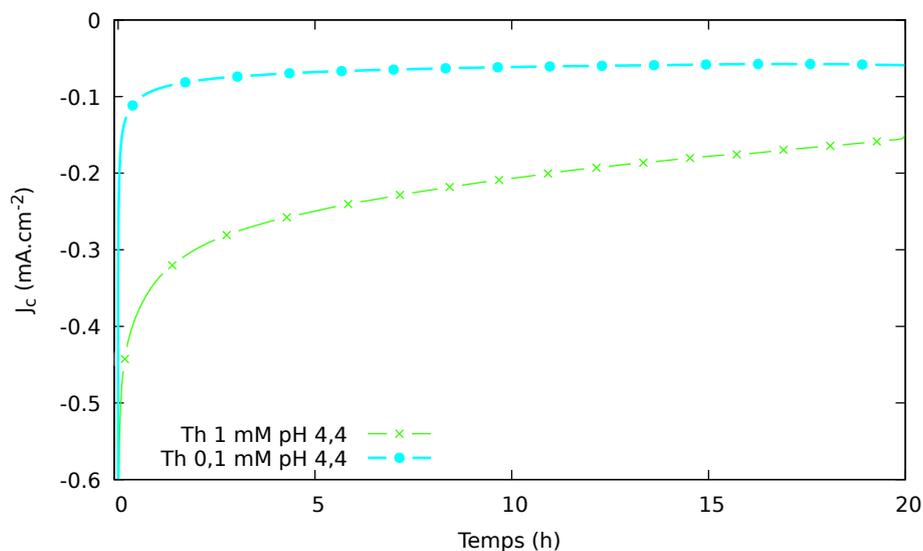


FIGURE 4.19 – Suivis chronoampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode d'inox en présence de Thorium (IV), polarisation cathodique $V = -1,0 \text{ V}_{ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm.

Comme pour le cas du cérium, en présence de Th le courant stationnaire est plus faible. La réduction de Th^{4+} n'est pas possible dans ces conditions expérimentales (4.15), le courant observé serait dû à la réduction de O_2 dissous.

$$E^\circ_{\text{Th(IV)/Th}} = 1,83 \text{ V}_{/ENH} \quad (4.15)$$

Spectrométrie d'impédance électrochimique

Similairement aux diagrammes d'impédance obtenus avec le cérium, ceux obtenus avec le thorium présentent une demi-boucle avec une section linéaire dans le domaine des basses fréquences caractéristique d'un circuit de Randles avec une impédance de Warburg.

Les figures 4.20 et 4.21 présentent l'augmentation de la valeur de R_{ct} au cours de l'électroprécipitation du thorium (IV) aux concentrations de $1,0 \cdot 10^{-3}$ et $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Comme pour le cas du cérium (III), l'utilisation du circuit équivalent de Randles avec impédance de Warburg avec un élément à phase constant dont l'impédance est fonction de la fréquence, permet de simuler le comportement de l'interface du système électrochimique étudié de manière très satisfaisante.

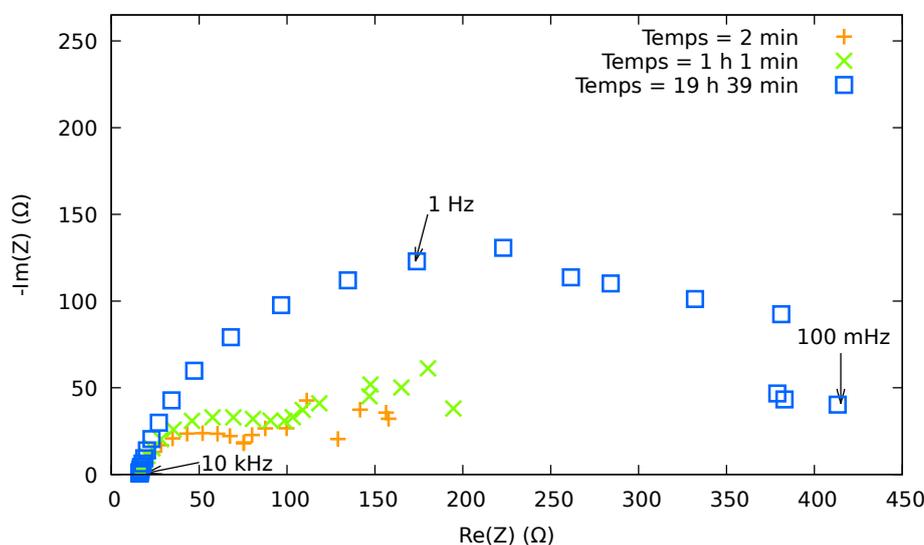


FIGURE 4.20 – Diagramme de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de thorium (IV) $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ en milieu Na₂SO₄ 0,3 mol.L⁻¹ à pH 4,4, polarisation cathodique $V = -1,0$ V_{ECS}, vitesse d'agitation 600 rpm.

L'évolution de R_{ct} , présenté figure 4.22, est identique pour les deux concentrations : une augmentation rapide de R_{ct} dans les premières heures, suivie d'une augmentation plus lente qui s'achève par une légère diminution.

Comme nous l'avons présenté en section 4.3.1, la résistance de transfert de charge (R_{ct}) est la composante faradique de l'impédance totale. Le transfert de charge ne constitue qu'une étape dans un processus électrochimique global complexe tel que la réduction de l'oxygène dissous. De plus, d'autres étapes d'adsorption ou de transport par exemple peuvent être présentes dans ce processus. L'augmentation de cette résistance peut résulter d'une diminution de la constante de vitesse de transfert de charge ou d'un recouvrement progressif de la surface de l'électrode par un film d'hydroxyde.

En effet, sous l'action du gradient de potentiel et ou de concentration, les cations se transportent vers l'électrode, subissent le phénomène d'hydrolyse et précipitent lorsque le produit de solubilité est atteint, jusqu'à saturation de la couche d'hydroxyde.

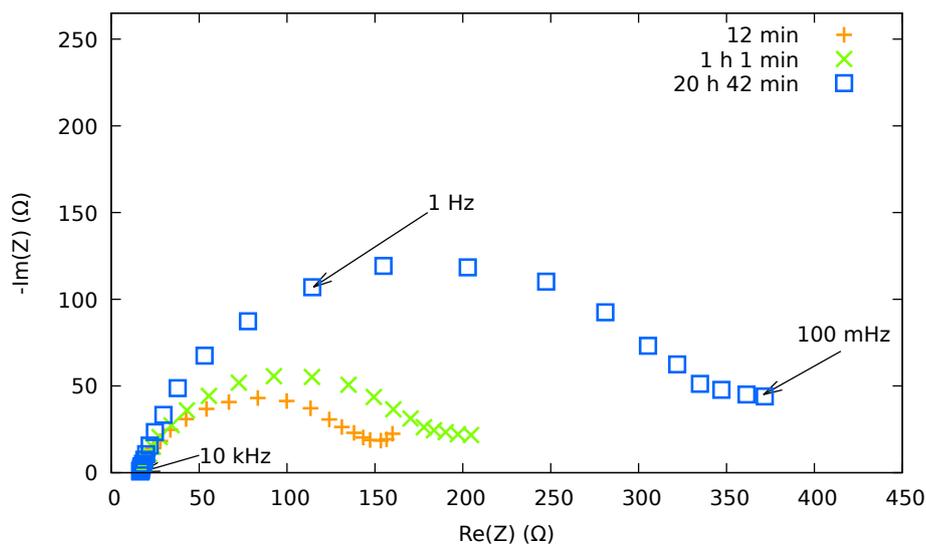


FIGURE 4.21 – Diagramme de Nyquist pour différents temps de polarisation en présence d'une solution de thorium (IV) $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4, polarisation cathodique $V=-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$, vitesse d'agitation 600 rpm.

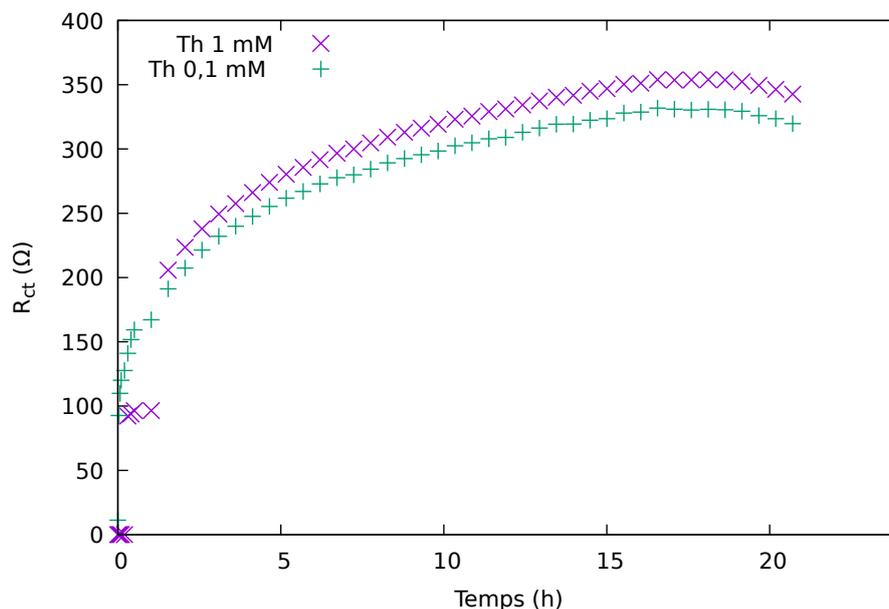


FIGURE 4.22 – Variation de R_{ct} en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de thorium au cours de la polarisation cathodique, $V=-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$.

En raison de la mauvaise adhérence de ces couches d'hydroxyde, leur caractérisation par microscopie à balayage n'a pas été réalisée comme précédemment dans le cas du Ce(III).

4.4 Électro-précipitation du thorium sur électrode de diamant en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$

4.4.1 Caractéristiques des électrodes en diamant dopé bore (BDD)

Dans le chapitre précédent, le prototype de détecteur-diamant conçu pour cette thèse a été présenté. Ce dernier se compose d'un détecteur silicium (PIPS®) sur lequel une structure en diamant dopé bore a été reportée sur la surface active au moyen du collage par thermocompression or-or à température ambiante. Ainsi la présente étude utilise des électrodes en BDD, réalisées par NEOCOAT, possédant les mêmes caractéristiques que celles utilisées pour le prototype (tableau 4.4).

TABLEAU 4.4 – Caractéristiques des électrodes en diamant polycristallin dopé bore (Données par NeoCoat).

Diamètre (cm)	Épaisseur du film (nm)	Rugosité (nm)	Dopage Bore (ppm)	Résistivité ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)
2,54	374	30	≈ 8000	≈ 3

4.4.2 Détermination du potentiel de travail

Les voltampérométries linéaires du milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ sur électrode BDD à différentes vitesses d'agitation sont présentées figure 4.23. Entre $-1,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ et $-0,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ un pseudo-palier est observable. Ce palier est plus large que ceux observés sur électrode d'inox (figure 4.10 et 4.18). Cela se traduit par une plus forte surtension d'hydrogène sur ce type d'électrode ($-1,7 \text{ V}_{\text{ECS}}$ contre $-1,0 \text{ V}_{\text{ECS}}$ pour l'inox). Contrairement à ce que nous avons pu observer précédemment sur l'électrode en inox (figures 4.18 et 4.24), le courant de palier ne dépend pas de la présence de thorium dans la solution. Par contre, la densité de courant de palier est du même ordre de grandeur pour les deux électrodes, à savoir de l'ordre de $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut donc supposer que si un film d'hydroxyde se forme sur l'électrode BDD, ce film sera suffisamment mince ou poreux pour ne pas affecter le courant limite de réduction de O_2 dissous.

4.4.3 Chronoampérométrie

Nous pouvons observer sur la figure 4.25 le suivi par chronoampérométrie de l'électroprécipitation du thorium à $-1,2 \text{ V}$. Similairement aux expériences précédentes, la valeur de $|J_c|$ diminue au cours du temps d'électroprécipitation et indique la formation d'un film d'hydroxyde à la surface de la cathode.

Les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique lors de ces expériences n'ont pas été concluants : les diagrammes d'impédance n'ont pas permis de suivre la variation de R_{ct} au cours de la polarisation. Notre dispositif expérimental ne

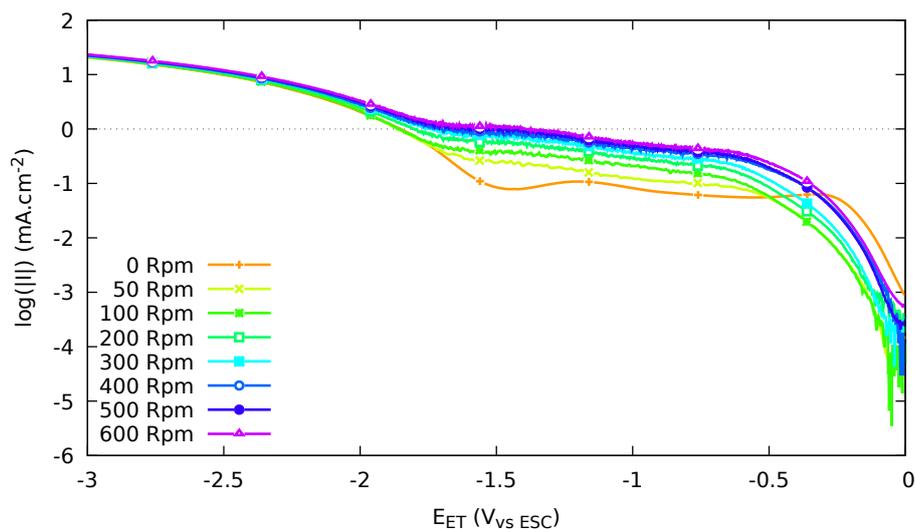


FIGURE 4.23 – Courbes voltampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode de diamant dopé bore pour différentes vitesses d'agitation, balayage : $0,01 \text{ V.s}^{-1}$.

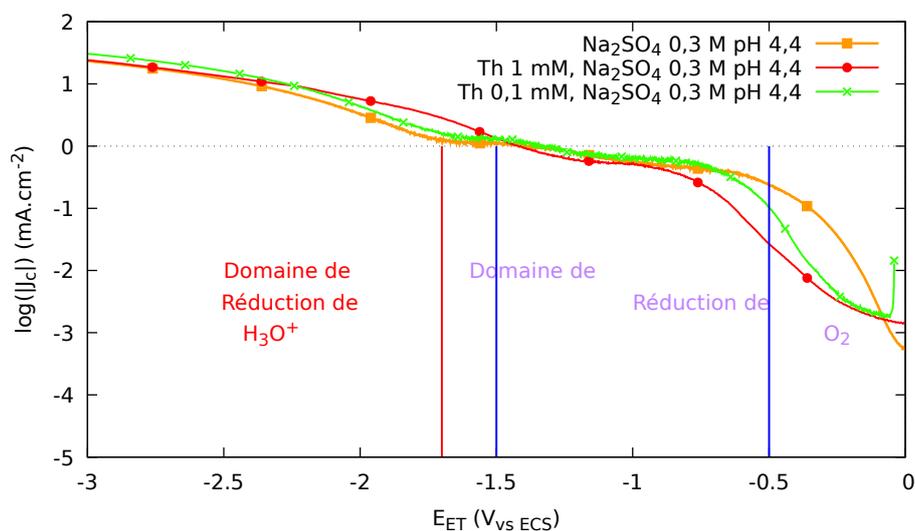


FIGURE 4.24 – Courbes voltampérométriques en présence de thorium (IV) en milieu Na_2SO_4 $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode de diamant dopé bore, balayage : $0,01 \text{ V.s}^{-1}$, vitesse d'agitation 600 rpm.

semble pas adapté à l'utilisation de la SIEP sur des électrodes BDD. Comme énoncé en section 4.3.2, la caractérisation *ex situ* par spectrométrie γ a été mise en œuvre pour estimer la quantité de thorium déposée sur les électrodes. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

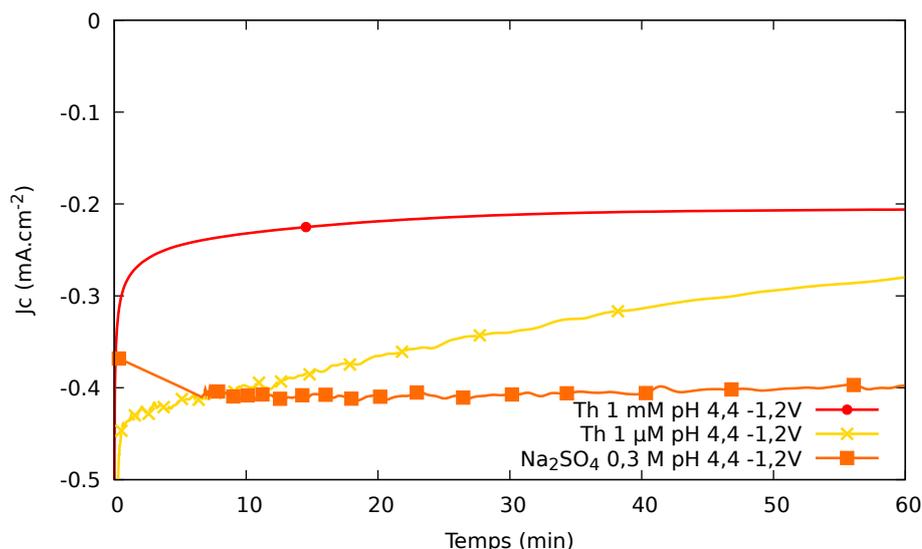


FIGURE 4.25 – Suivis chronoampérométriques en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ à pH 4,4 sur électrode diamant, avec et sans Thorium (IV), polarisation cathodique $V=-1,2 \text{ V}_{/ECS}$, vitesse d'agitation 600 rpm.

4.5 Estimation de l'activité des dépôts de thorium sur électrodes diamant et sur acier inox par spectrométrie γ

4.5.1 La chaîne de spectrométrie γ :

La chaîne de mesure par spectrométrie γ utilisée est une chaîne de mesure classique constituée d'une enceinte de mesure en plomb accueillant un détecteur germanium refroidi par azote liquide et connecté à la chaîne d'acquisition. Un porte échantillon est positionné en surface d'un détecteur planaire (BEGe) doté de bonnes performances pour la détection des photons gamma de basse énergie. Une fois l'échantillon positionné, les acquisitions sont réalisées au moyen du logiciel Génie2000™ de Mirion Technologie.

Remarque : Les lecteurs intéressés par les caractéristiques de ce type de détecteur et la méthode d'étalonnage de la chaîne de spectrométrie γ appliquée au sein du laboratoire Chrono-Environnement pourront consulter le manuscrit de thèse de D. Degrelle [11].

Identification des radionucléides

Comme en spectrométrie α , l'identification des radionucléides se fait par discrimination d'énergie : chaque radionucléide émetteur de photons γ est identifiable par l'énergie caractéristique du ou des photons émis.

Estimation de l'activité radiologique

L'estimation de l'activité se fait par intégration de l'aire nette sous le pic que l'on divise par le temps de mesure. Dans notre cas, les différents isotopes du thorium naturel (essen-

tiellement ^{232}Th) sont essentiellement émetteurs α . Le ^{232}Th appartenant à la famille de radionucléide $4n$ (voir figure 4.26), il n'est pas étonnant de retrouver ses descendants dans les dépôts obtenus sur les électrodes BDD et en acier inox.

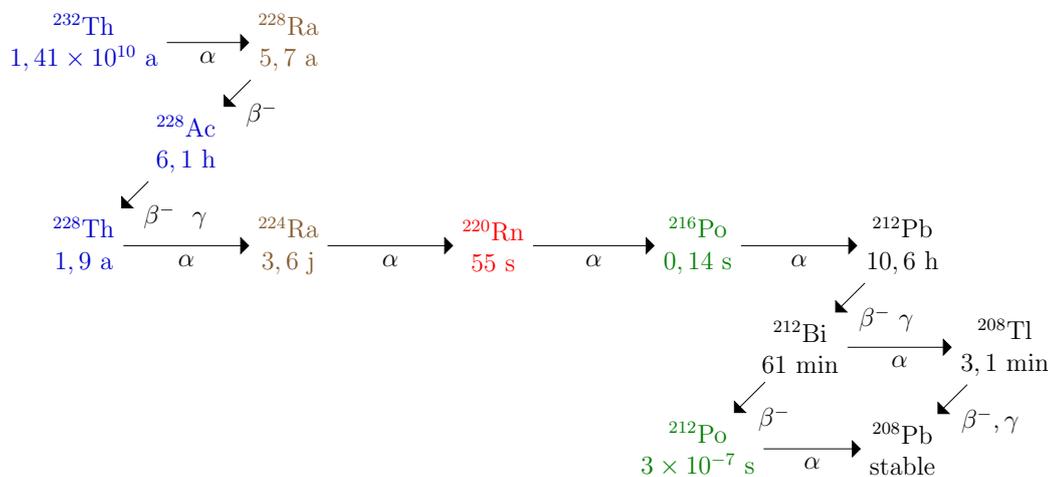


FIGURE 4.26 – Chaîne de décroissance du thorium 232 (famille $4n+0$) [12]

Lors de la désintégration du ^{232}Th en ^{228}Ra , deux photons γ d'énergies 63,81 keV et 140,88 keV sont émis, mais du fait de leur faible intensité (0,259% et 0,02%), leur identification n'est pas aisée. Son descendant direct, le ^{228}Ra n'émet des photons γ que de très basse énergie et faible intensité lors de sa désintégration β^- et est impossible à détecter avec cet outil analytique. L'actinium 228, quant à lui, possède plusieurs raies d'émissions γ de haute énergie et d'intensité plus que suffisante (tableau 4.5) ce qui le rend facilement identifiable et quantifiable. De plus, le rapport d'embranchement entre ^{232}Th et ^{228}Ac est de 1,0. En spectrométrie γ , l'estimation de l'activité radiologique de l'actinium 228 revient donc à estimer l'activité radiologique du thorium 232.

TABLEAU 4.5 – Principaux pics d'émission γ caractéristiques du thorium 232 d'après [13]

Radionucléides	Rapport d'embranchement	Énergie (keV)	Intensité (%)
^{232}Th	1 (Père)	63,81	$0,26 \pm 0,015$
		140,88	0,259%
^{228}Ra	1	12,88	0,30
		13,52	1,60
		26,40	0,14
^{228}Ac	1	338,00	$11,40 \pm 0,4$
		463,00	$4,45 \pm 0,24$
		911,20	$26,20 \pm 0,8$
		964,79	$4,99 \pm 0,17$
		968,96	$15,90 \pm 0,50$

Étalonnage en efficacité

Dans le cadre de cette étude, l'étalonnage en efficacité de la chaîne de spectrométrie γ a été réalisé au moyen du matériau de référence IAEA-RGTh-1, d'activité massique en ^{232}Th de $3250 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, dans une géométrie de comptage la plus proche possible de celle utilisée pour les échantillons expérimentaux.

À cette fin, un support d'échantillon a été réalisé par impression 3D en filament en acide polylactique (PLA) pour accueillir l'échantillon d'étalonnage. Ce support est positionné et centré dans le porte échantillon du détecteur BEGe et accueille une masse de 0,485 g du standard IAEA-RGTh-1 dans un puits de diamètre 1,5 cm et d'épaisseur 1 mm.

Après séchage, les dépôts de thorium (inox et diamant) ont un diamètre d'environ 1,5 cm. Pour les besoins de la mesure, des supports échantillons ont aussi été réalisés par impression 3D en filament PLA. Leur épaisseur, inférieure au millimètre, permet de considérer les phénomènes d'auto atténuation des rayonnements γ comme négligeables.

Estimation du rendement de déposition

L'estimation du rendement de déposition est nécessaire à l'évaluation des performances du dispositif expérimental. Il a été calculé selon la formule :

$$R_{\text{dépot}} = \frac{A_{\text{Th mesurée}}}{A_{\text{Th solution}}} \quad (4.16)$$

où $A_{\text{Th mesurée}}$ est l'activité radiologique γ mesurée et $A_{\text{Th solution}}$ l'activité radiologique γ totale théorique de la solution.

4.5.2 Résultats obtenus en spectrométrie γ

Spectre γ d'un dépôt de thorium

En figure 4.27, nous pouvons observer un spectre γ d'un dépôt de thorium sur électrode d'inox. Sur les spectres obtenus, les pics de ^{232}Th , de ^{228}Ac , ^{212}Pb et ^{208}Tl sont observables et confirment la présence du thorium et de ses descendants dans les dépôts réalisés.

Activité et rendement de déposition

Comme nous pouvons l'observer dans le tableau 4.6, les rendements de déposition obtenus au moyen du dispositif expérimental sont de 2,75 et 8,93% sur électrode en acier inox et de 0,15 et 1,05% sur les électrodes en diamant, respectivement pour une concentration initiale en thorium de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainsi, pour un substrat donné, le rendement de déposition semble plus important à basse concentration. Nous avons pu vérifier cela sur les électrodes diamant en obtenant un rendement de déposition de 87,9% pour une concentration en thorium de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tableau 4.6).

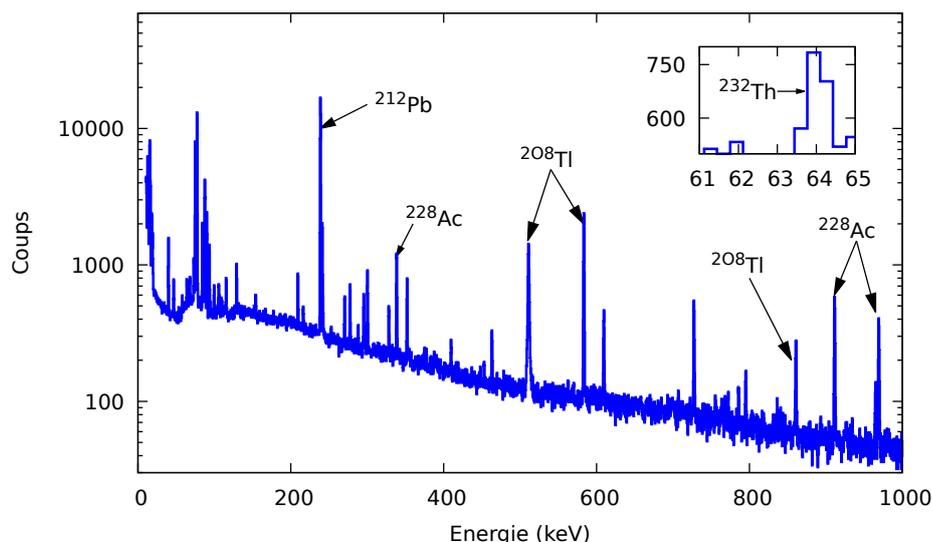


FIGURE 4.27 – Spectre γ d'un dépôt de thorium en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ sur électrode en inox, polarisation cathodique $V=-0,9 \text{ V}_{/ECS}$ pendant 20 H, vitesse d'agitation 600 rpm.

TABLEAU 4.6 – Activités des échantillons mesurées par spectrométrie γ et rendement de déposition calculés selon (4.16).

Échantillon	Étalon IAEA-RGTh1	Solution mère Étalon ICP-MS			Électrode				
		10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	Inox		Diamant		
$[\text{Th}]_{\text{sol}}$	-	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-6}
pH	-	-			4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Polarisation (V)	-	-			-1,0	-1,0	-1,2	-1,2	-1,2
Durée (H)	-	-			20	21	24	2	5
Activité (Bq)	1,58	283,09	28,31	0,28	7,79	2,53	0,44	0,29	0,25
$R_{\text{dépôt}}$ (%)	-	-			2,75	8,93	0,15	1,05	87,9

Les différences observées sur les rendements de déposition sont explicables par la nature des substrats électrodes utilisés. L'état de surface des électrodes en inox, beaucoup plus rugueux que celui des électrodes diamant, permet peut-être une meilleure adhésion du film électro-précipité. D'autre part, la nature hydrophobe du diamant peut être responsable d'une moins bonne adhérence du dépôt en surface d'électrode BDD. De plus, le temps nécessaire à la mise en arrêt de l'expérience peut suffire à la destruction du film ainsi que du précipité néoformé [14] d'où la nécessité de bien maîtriser les conditions expérimentales. Le dimensionnement de la cellule est aussi un élément responsable des faibles rendements observés : la surface de travail de $1,776 \text{ cm}^2$ est faible au regard du volume de solution de 300 mL dans la cellule.

La cellule d'électroprécipitation à écoulement laminaire a permis l'obtention de dépôts contenant les radionucléides et cations présents dans la solution. Bien que non sélectif, l'intégration du détecteur blindé dans cet outil devrait permettre de réaliser des mesures radiologiques α in situ plus rapidement que les procédés de préparation et me-

sure α classiques présentés dans le chapitre 2 et les brevets déposés par le CEA [9, 10]. La section suivante présente les résultats d'acquisition en spectrométrie α obtenus en intégrant le prototype de détecteur blindé dans la cellule et en réalisant des acquisitions in situ.

4.6 Intégration du prototype de détecteur blindé dans la cellule électrochimique

Les essais de qualification réalisés sur la cellule d'écoulement ont montré qu'il était possible de former et maintenir un film mince d'hydroxyde en surface d'une électrode BDD pendant un temps suffisant pour réaliser une mesure radiologique α . Il convient maintenant d'intégrer le détecteur prototype dans la cellule et de réaliser les derniers essais de qualifications du dispositif, ainsi nous pourrons valider ou non les choix technologiques et scientifiques effectués dans ce travail de thèse (figure 4.28).

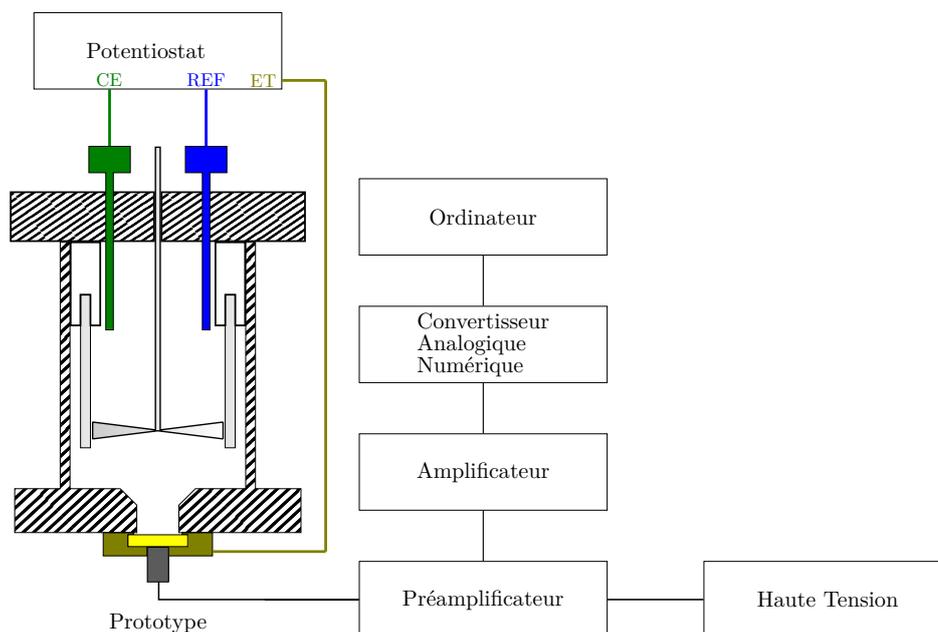


FIGURE 4.28 – Schéma du dispositif expérimental complet utilisé pour cette étude.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la surface du prototype réalisé présente des défauts. Ces défauts ont été masqués au moyen d'une résine durcissante de type époxy afin d'immerger le prototype dans une solution aqueuse tout en permettant que sa surface soit directement au contact de la solution. Le premier essai consiste à tester la résistance du détecteur à l'immersion en milieu aqueux et fait l'objet du paragraphe suivant [15].

4.6.1 Résistance du détecteur en solution aqueuse

Le détecteur a été intégré seul dans la cellule d'un volume de 300 mL de solution de Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2 et exempt de radionucléides. Indépendamment du dispositif électrochimique, une tension de polarisation de 40 V a été appliquée au détecteur pour le placer dans des conditions opératoires de mesure radiologique en solution. La cellule a ensuite été vidée, et le prototype extrait, rincé à l'eau distillée et séché. Une fois le prototype séché, une acquisition en spectrométrie α a ensuite été réalisée au moyen d'une source radiologique de ^{239}Pu d'activité $188 \text{ Bq}\cdot 2\pi\cdot\text{sr}$ dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre 3 section 3.6.

Le spectre obtenu en figure 4.29 présente une forme similaire aux acquisitions présentées au chapitre 3. La diode est toujours opérationnelle après six heures d'immersion en milieu liquide, le blindage diamant du détecteur est donc toujours fonctionnel et la résine époxy a bien protégé les défauts de surface de ce prototype.

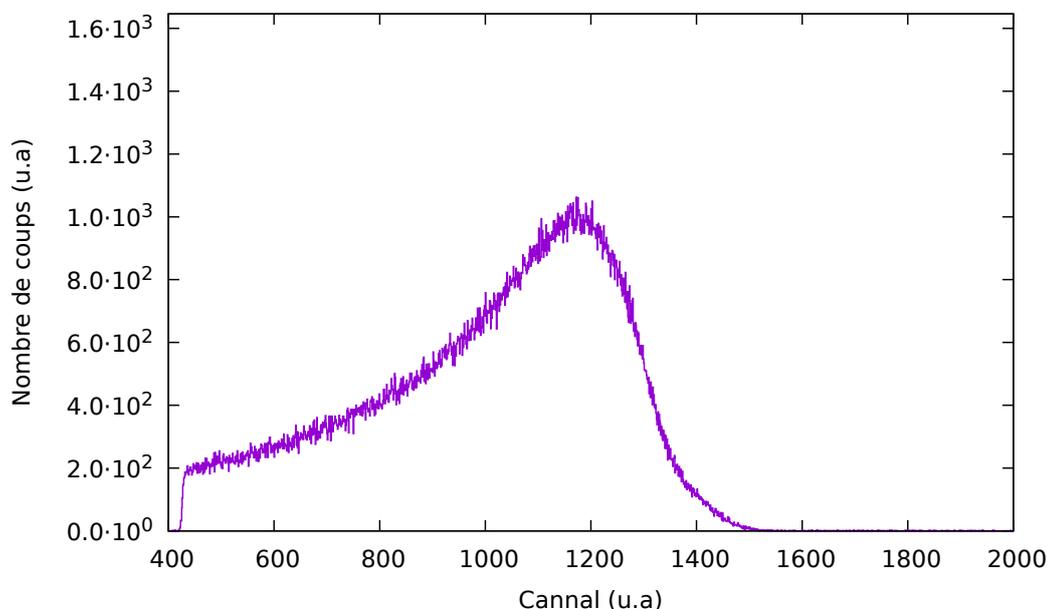


FIGURE 4.29 – Spectre de ^{239}Pu obtenu avec le détecteur après 6 heures d'immersion en milieu Na_2SO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2, temps d'acquisition : 12 heures

4.6.2 Mesure de l'activité d'une goutte de solution de thorium en surface de détecteur

Ce test a été réalisé en déposant $300 \mu\text{L}$ de la solution d'étalon thorium pour ICP-MS (à $10000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) directement sur la surface active du détecteur et recouvert de Parafilm pour limiter l'évaporation. La figure 4.30 présente les résultats d'acquisition de 24 heures. Il est possible d'identifier deux pics grossiers, (a) et (b), sur le spectre α obtenu. le premier pic, (a), s'étend du canal 750 au canal 1350 et le second, (b), entre les canaux 1351 et 1800. Lors des désintégration α du ^{220}Rn en ^{216}Po puis en ^{212}Pb , les particules α , respectivement

de 6,29 MeV et 6,78 MeV, sont émises (figure 4.26). Ainsi, le pics grossier (a) pourrait être attribué aux particules α émises lors de ces deux désintégrations. Le pic (b) pourrait être attribué aux particules α de 8,79 MeV émises lors de la désintégration de ^{212}Po en ^{212}Pb . Après rinçage de la surface du détecteur à l'eau distillée, l'absence de coup enregistré indiquerait la non contamination du détecteur blindé prototype grâce à son revêtement diamant.

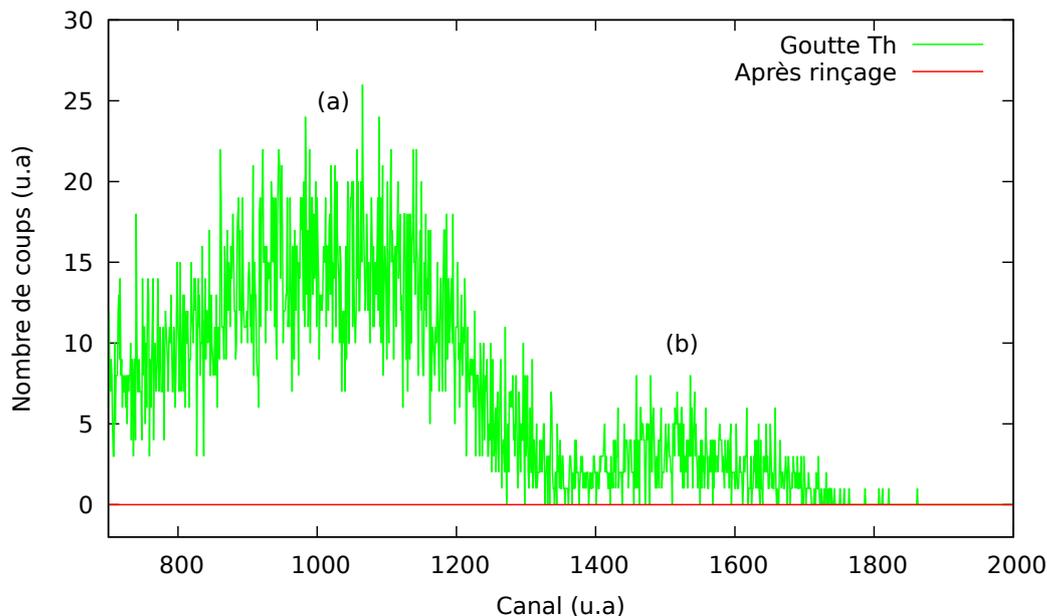


FIGURE 4.30 – Acquisitions obtenues avec le détecteur directement au contact d'une solution étalon thorium ICP-MS de 300 μL et après rinçage à l'eau distillée. Coarse gain : 200.

Ce premier prototype n'a pas permis de réaliser une mesure radiologique α dans la cellule électrochimique. Les acquisitions réalisées présentent toutes un fort bruit de fond qui serait attribué à des problèmes de connectique, éventuellement engendrés par la pression du liquide sur le détecteur (Annexe A.1.1). Une meilleure encapsulation pourra résoudre ces problèmes et réduire le bruit de fond.

4.7 Bilan

En régime de polarisation cathodique de l'électrode de travail, une couche d'hydroxyde se forme par réduction de l'oxygène dissous (chapitre 2). Le gradient de potentiel favorise la diffusion des cations de la solution vers la cathode au travers de la couche hydroxyde. La forte concentration d'hydroxyde au sein de cette couche favorise le phénomène d'hydrolyse des actinides qui, lorsque le produit de solubilité est atteint, précipitent sous forme d'hydroxyde pour former la source radiologique.

L'utilisation d'une cellule d'écoulement permet le contrôle des conditions hydrodynamiques au sein du dispositif électrochimique, la vitesse d'agitation impose alors une contrainte forte sur l'épaisseur de la couche de diffusion, notamment au voisinage de la

cathode. Lors de l'électroprécipitation, la couche d'hydroxyde est formée au sein de cette couche de diffusion. Ce dispositif permet donc de maîtriser l'épaisseur de la source radiologique que l'on souhaite former. En particulier, il est possible d'atteindre une épaisseur de source électroprécipitée de l'ordre du micromètre permettant l'identification de radionucléides par spectrométrie α .

Les résultats obtenus en spectrométrie d'impédance électrochimique (SIEP) sur des électrodes en acier inoxydable montrent que la formation du film d'hydroxyde d'actinide entraîne une augmentation de l'impédance à basse fréquence que l'on interprète par une augmentation de la résistance de transfert de charge dans un circuit équivalent de Randles Warburg avec élément à phase constant. Dans des conditions optimales, il est même possible de suivre la formation de la source radiologique via la SIEP. Le dispositif expérimental doit encore être optimisé pour la réalisation de mesures SIEP sur électrode diamant.

Comme cela a été présenté, les conditions de courant/potentiel appliquées imposent le pH en surface de cathode. La réduction de l'oxygène dissous permettant des conditions moins alcalines que celle du proton (respectivement pH de 10,6 et 13 en surface de cathode). Pour de tels pH, les conditions d'hydrolyse et de sursaturation sont donc atteintes pour plusieurs cations. La non-sélectivité de l'électroprécipitation et sa sensibilité complexifient sa mise œuvre dans un contexte industriel.

L'absence de dégradation notable du détecteur blindé après immersion et polarisation (en mode détecteur et électrode) en solution aqueuse démontre la robustesse de ce premier prototype malgré des défauts de surface protégés par de la résine époxy. Le procédé de collage par thermocompression or-or à température ambiante présenté dans le chapitre 3 est une alternative innovante à la réalisation de détecteur Silicium-Diamant par procédé CVD.

Cependant, des problèmes de connectique avec le boîtier du prototype et l'utilisation de techniques électrochimiques en simultané d'une acquisition radiologique perturbent le bon fonctionnement du détecteur. L'important bruit de fond, présent même dans un blanc (Annexe A.1.1), ne permet pas l'identification d'un pic ou d'une distribution grossière correspondant à une activité radiologique réelle. Ce prototype n'a donc pas permis d'effectuer un comptage α dans la cellule électrochimique. L'origine de ce phénomène prouerait provenir de problèmes de connectique avec le boîtier éventuellement engendrés par la pression du liquide sur le détecteur.

4.8 Références

- [1] I. GALLAGHER et T. GALLAY : Équations de mécanique des fluides. dernière consultation le 10/09/2019. [123](#)
- [2] V. JOBBÁGY, M.T. CRESPO, R. VAN AMMEL, M. MAROULI, A. MOENS, S. POMMÉ et E. GARCÍA-TORAÑO : Preparation of high-resolution 238u α -sources by electrodeposition : a comprehensive study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(1):345–352, Oct 2013. [124](#)
- [3] H. KLEMENČIČ et L. BENEDIK : Alpha-spectrometric thin source preparation with emphasis on homogeneity. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(7–8):1247 – 1251, 2010. Proceedings of the 17th International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications (ICRM 2009). [124](#)
- [4] R. GUILLAUMONT, F. J. MOMPEAN *et al.* : *Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium*, volume 5. Elsevier Amsterdam, 2003. [xv](#), [131](#)
- [5] J. KRAGTEN et L.G. DECNOP-WEEVER : Hydroxide complexes of cerium (iii). *Talanta*, 25(3):147–150, 1978.
- [6] E. N. RIZKALLA et G. R. CHOPPIN : Chapter 103 hydration and hydrolysis of lanthanides. volume 15 de *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pages 393 – 442. Elsevier, 1991. [xv](#), [131](#)
- [7] Q. T. TRAN, M. POMORSKI, J. de SANOIT, C. MER-CALFATI, E. SCORSONE et P. BERGONZO : Optimization of actinides trace precipitation on diamond/si pin sensor for alpha-spectrometry in aqueous solution. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61(4):2082–2089, Aug 2014. [131](#)
- [8] J. de SANOIT, T. Q. TRAN, M. POMORSKI, S. PIERRE, C. MER-CALFATI et P. BERGONZO : Design of an electrochemically assisted radiation sensor for α -spectrometry of actinides traces in water. *Applied Radiation and Isotopes*, 80:32 – 41, 2013.
- [9] J. DE SANOIT, C. MER-CALFATI et M. POMORSKI : Detecteur alpha électrochimiquement assisté pour la mesure nucléaire en milieu liquide et procédé associé, octobre 07 2010. [148](#)
- [10] J. DE SANOIT, C. MER-CALFATI et M. POMORSKI : Detection method using an electrochemically-assisted alpha detector for nuclear measurement in a liquid medium, novembre 18 2014. US Patent 8,888,981. [131](#), [148](#)
- [11] D. DEGRELLE : *Caractérisation numérique de la technique de spectrométrie gamma par simulation Monte-Carlo. Application à la datation d'échantillons environnementaux*. Thèse de doctorat, Bourgogne Franche-Comté, 2017. [144](#)

- [12] Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory. Nudat 2 description. consulté le 22 juin 2017. [xiii](#), [145](#)

- [13] LNHB : Base de donnée nucléide - LARA. dernière consultation le 02/09/2019. [xvi](#), [145](#)

- [14] M.T. CRESPO : A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(1):210–215, 2012. [147](#)

- [15] R COULON : Mesure en ligne par spectrométrie de l'activité alpha contenue dans les cuves d'effluents, 2007. [148](#)

Conclusion générale & perspectives

L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à l'amélioration de la mesure par la spectrométrie α pour en faire un outil de mesure *in situ*. L'idée motrice était qu'un passage d'un contrôle destructif *ex situ* à un outil de contrôle *in situ* permettrait un gain sur les performances de mesure et les délais de rendu de résultat, tout en limitant la génération de déchets et l'exposition des opérateurs aux risques chimiques. Cependant, les systèmes de détection commerciaux ne sont pas conçus pour ce type d'application, d'où la nécessité d'en concevoir de nouveaux.

Lors de cette étude, la technologie de détecteur semi-conducteur silicium pour la détection des particules α s'est avérée la plus intéressante en vue d'une adaptation pour une mesure directe en solution. En effet, la fabrication des détecteurs silicium est maîtrisée et les performances des diodes PIPS®, en ce qui concerne la résolution en énergie, permettent l'identification des radionucléides présents dans les sources analysées. Cependant, ces détecteurs ne peuvent être immergés dans des environnements chimiquement agressifs sans dommages irréversibles. Pour prévenir cela, l'utilisation de détecteur semi-conducteur en diamant aurait pu être une alternative de choix. La grande résistance du diamant aux environnements chimiquement agressifs, aux dommages causés par les rayonnements ionisants et les excellentes propriétés de semi-conduction des diamants monocristallins constituent autant d'arguments pour leur utilisation dans la mesure nucléaire α . Or, le coût de fabrication élevé du diamant (scCVD et pcCVD), l'impossibilité de faire croître du diamant scCVD sur de grandes surfaces et les moins bonnes performances du diamant pcCVD limitent leur utilisation à l'échelle industrielle.

Par ailleurs, le très faible parcours des particules α dans la matière impose une contrainte forte sur le contrôle de l'activité radiologique α d'un effluent ou d'un échantillon environnemental. La transformation des échantillons en sources radiologiques est donc nécessaire. La phase de préparation des échantillons est une étape critique dans le processus de mesure de l'activité α en impactant la qualité de la source et de la mesure, ainsi que le temps de rendu des résultats.

Parmi les différentes méthodes de préparation de sources, les procédés d'électroprécipitation sont les plus intéressants pour une utilisation à des fins de mesures *in situ*. La très forte affinité des actinides à l'hydrolyse (notamment au degré d'oxydation IV) y est exploitée pour former la source en précipitant des hydroxydes d'actinide sur des disques métalliques. La formation d'une couche d'hydroxyde, en surface de cathode par réduc-

tion du proton, de l'eau, ou de l'oxygène dissous, permet la précipitation d'hydroxydes d'actinide à de très faibles concentrations (10^{-10} à 10^{-11} mol.L⁻¹).

Ce travail a notamment été consacré à la conception et la réalisation d'un détecteur blindé doté d'une électrode BDD. En ajoutant une électrode diamant CVD sur une diode silicium, la surface du détecteur semi-conducteur silicium est protégée du contact avec le milieu liquide par le revêtement en diamant CVD. Les propriétés de détection du dispositif sont alors préservées et le caractère hydrophobe du diamant limite sa contamination par l'échantillon.

Avantageusement, l'utilisation d'un diamant dopé au bore permet le fonctionnement simultané du système comme détecteur et électrode polarisable. L'électroprécipitation permet de former la source radiologique directement en surface du détecteur. Lors de la mesure, le parcours des particules α est ainsi réduit à la traversée de la source et de l'électrode en diamant.

La croissance d'un film diamant BDD par procédé CVD sur diode silicium est la voie la plus répandue pour la fabrication de ce type de détecteur. Or, le traitement thermique à haute température entraîne un recuit du cristal de silicium et augmente l'épaisseur de la zone morte. Le procédé CVD induit donc une forte altération des propriétés de détection de la diode silicium qui ne peuvent être améliorées sans dégradation de la qualité du film diamant. Pour remédier à cela, nous avons développé une nouvelle voie d'assemblage.

Les contraintes, induites par le très faible parcours des particules α et la conservation des propriétés physiques intrinsèques aux différentes couches constituant l'assemblage, limitent fortement la gamme d'épaisseur des couches d'isolant et de diamant utilisable. Pour un résultat optimal, la structure diamant reportée n'est épaisse que de 300 à 400 nm. En nous appuyant sur les technologies de micro-fabrication en salle blanche, un procédé de report d'une structure diamantée sur la surface d'une diode silicium a été développé. Ce procédé, faisant intervenir le collage par thermocompression or-or à température ambiante, n'induit pas d'altération notable des propriétés de détection du détecteur silicium. En particulier, il n'a pas été noté de variation de la plage de tension de polarisation du détecteur, ni de différence d'allure du spectre d'acquisition entre le prototype et un détecteur PIPS® commercial classique. La perte de résolution est essentiellement reliée à la couche isolante (silice SiO₂ et nitrure de silicium Si₃N₄) et dans une moindre mesure aux couches de diamant et d'or.

La cellule d'électroprécipitation développée dans le cadre de ce travail de thèse permet l'utilisation de ce processus pour former et maintenir un film d'hydroxyde en surface de cathode pendant une durée compatible avec la mesure radiologique α . Les méthodes électrochimiques permettent le suivi de la formation de ce film d'hydroxyde en mesurant l'évolution du courant et de la résistance de transfert de charge au cours de la polarisation cathodique. Cependant, elles ne permettent pas d'attribuer avec certitude la diminution du courant de réduction de O₂ dissous à un phénomène de recouvrement progressif de la surface de la cathode par un film mince ou à l'ajout d'une couche de diffusion supplé-

mentaire en surface de cathode. L'épaisseur du film formé, environ 2 μm , semble compatible avec une analyse par spectrométrie α . Les essais réalisés avec le thorium et l'analyse par spectrométrie γ ont montré que les procédés de fabrication de sources par électroprécipitation ne sont pas sélectifs et leur mise en œuvre requiert une expertise de l'opérateur. Cette méthode seule ne semble pas adaptée à des analyses de routine à l'échelle industrielle. Le prototype de détecteur réalisé présentant des défauts (encapsulation, surface...), il n'a pas été possible de confirmer expérimentalement cette dernière hypothèse.

En résumé, la voie d'assemblage d'un détecteur blindé diamant par collage par thermocompression à température ambiante constitue une innovation de rupture par rapport à la voie du diamant CVD : l'absence de traitement thermique permet de préserver les propriétés du détecteur silicium et de réaliser des détecteurs blindés dont la surface active est plus importante. Le prototype de détecteur blindé peut être utilisé dans l'air sans protection particulière et la surface active peut même être immergée dans une solution chimiquement agressive sans altération ni contamination de la surface.

Ce travail ouvre la voie au développement de nouveaux systèmes de détection des particules α directement en solution. Plusieurs pistes d'amélioration et d'optimisation du prototype peuvent être proposées. La première d'entre elles concerne l'optimisation du procédé de fabrication. Les diodes PIPS® commerciales présentent une surface convexe à cause de la pression exercée par le boîtier, l'utilisation de diodes PIPS® nues devrait réduire ce problème. Une fois les problèmes de connectiques résolus, cette nouvelle classe de détecteur blindé pourrait être intégrée dans un dispositif de mesure en cuve tel que décrit dans le brevet CEA 2965937. Un deuxième axe d'amélioration propose le recours à la structuration par laser femtoseconde d'une couche diamant plus épaisse pour intégrer les technologies de type laboratoire sur puce en surface de détecteur blindé. Par exemple, cela permettra l'ajout d'une cellule microfluidique, d'épaisseur connue, directement à la surface du détecteur (figure 4.31). Avantagusement, cela permettra de fixer les dimensions de la source radiologique pour la mesure et ainsi assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats, tout en favorisant la diffusion de ce nouveau dispositif à une échelle industrielle.

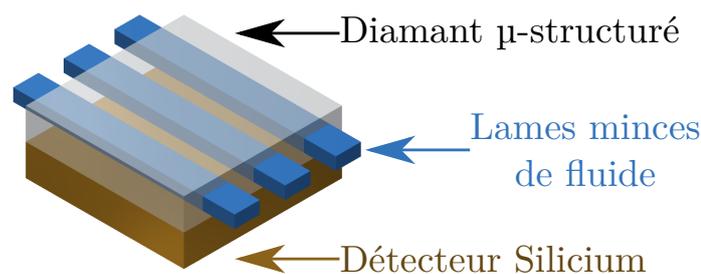


FIGURE 4.31 – Schéma de principe d'un détecteur pour la mesure du rayonnement α doté d'une cellule microfluidique.

Annexe A

Annexes

A.1 Figures annexes

A.1.1 Acquisitions réalisées avec le Détecteur blindé en cellule électrochimique, milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à pH 4,2, temps d'acquisition 400 s

Attention!! Le milieu utilisé pour ces acquisitions est un blanc ne contenant pas de radionucléides.

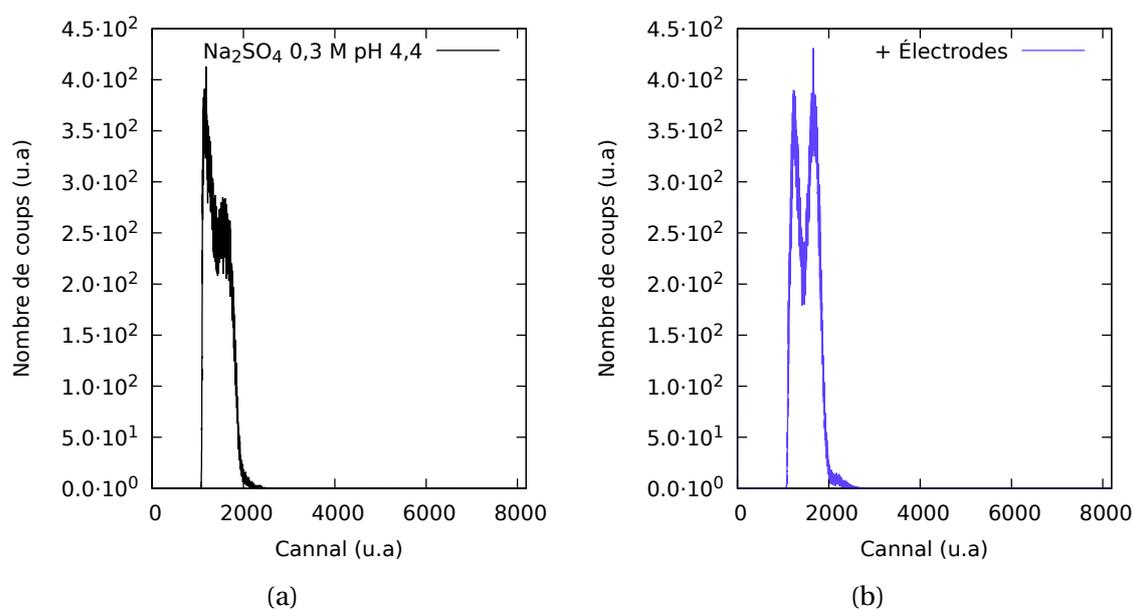


FIGURE A.1 – Bruits obtenues avec le détecteur immergé en milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH 4,2, pour une durée de 400 s, (a) : Détecteur prototype + milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à pH 4,2, (b) : Détecteur prototype + milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à pH 4,2 + électrodes de platine et au calomel saturé, potentiostat non branché.

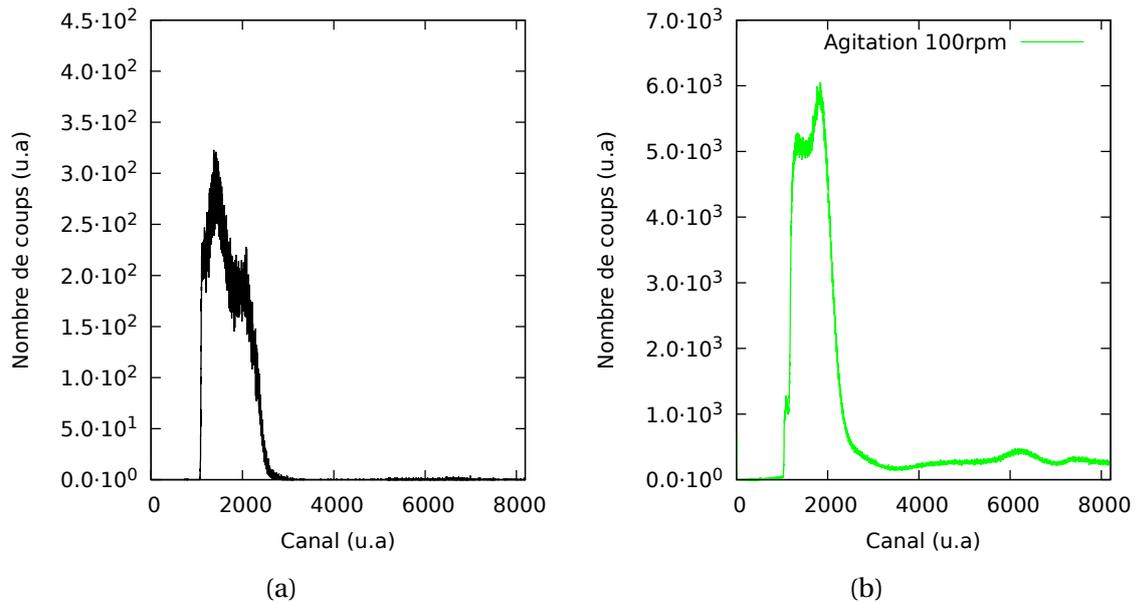


FIGURE A.2 – Acquisitions obtenues avec le détecteur immergé en milieu NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 4,2 pour une durée de 400 s, (a) Hélice à l’arrêt, (b) agitation de 100 Rpm.

Remarques :

La figure A.1a présente l’acquisition réalisée lors de l’immersion du détecteur en solution aqueuse de NaSO_4 $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ à pH 4,2. Dans cette configuration, un nombre de coups total de $2,01 \cdot 10^5$ a été enregistré 400 secondes. le nombre de coups enregistré correspondrait à une activité mesurée de 502,5 Bq dans la cellule, soit une activité de $1675 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$. La solution utilisée ne contient pas de radionucléides, le signal enregistré est donc un bruit de fond. Ce signal parasite serait dû à des problèmes de connectique avec le boîtier, éventuellement engendrés par la pression du liquide sur le détecteur. L’ajout des électrodes de platines et au calomel saturé se traduit par la formation de signaux parasites supplémentaires dans l’acquisition réalisée (figure A.1b). L’introduction de l’hélice ajoute une perturbation supplémentaire, et cela même sans agitation (A.2a). La mise en route de l’agitation amplifie les perturbations observées (figure A.2b).

Annexe B

Liste des acronymes

BDD : Diamant dopé au bore (en anglais boron doped diamond). [95](#), [102](#), [104](#), [105](#), [108](#), [142](#), [143](#), [145](#), [147](#), [148](#), [156](#)

CCE : Charge Collection Efficiency, l'efficacité de collection de charge en français. [33](#), [34](#), [36](#)

CFC : Cubique Faces Centrées. [33](#)

CVD Déposition Chimique phase Vapeur. [vi](#), [6](#), [32](#), [34–37](#), [83](#), [86–90](#), [95](#), [98](#), [100](#), [102](#), [105](#), [108](#), [115](#), [116](#), [151](#), [156](#), [157](#)

DRIE : gravure ionique réactive profonde (en anglais Deep Reactive Ion Etching DRIE). [vii](#), [106](#), [107](#)

EDS : Spectroscopie de fluorescence X à dispersion d'énergie, analyse EDS. [135](#)

FWHM : "Full Width Half Maximum" ou largeur totale à mi hauteur en français. [19](#), [20](#), [97](#), [99](#), [112](#), [113](#)

MEB : Microscopie Électronique à Balayage (MEB). [135](#), [136](#)

pcCVD : Diamant polycristallin obtenu par dépôt CVD. [35](#), [155](#)

PIPS® : Passivated Implanted Planar Silicon. [vi](#), [vii](#), [6](#), [15](#), [28–32](#), [35–37](#), [83–89](#), [91](#), [100–106](#), [108](#), [111](#), [114–116](#), [142](#), [155–157](#)

RIE : Gravure ionique réactive, en anglais Reactive-Ion Etching RIE. [vii](#), [107](#), [108](#)

scCVD : Diamant monocristallin obtenu par dépôt CVD. [36](#), [155](#)

SIEP : Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiométrique. [127](#), [129](#), [130](#), [143](#), [151](#)

Annexe C

Liste des symboles

$\beta_{q,m}$ est la constante de formation cumulative globale pour la réaction de complexation de m cations métalliques par q ligands. 48

$\beta'_{q,m}$ est la constante de formation cumulative globale pour la réaction de complexation de m cations métalliques par q ligands, "'" indique qu'il s'agit d'une constante dans un milieu donné. 58

$^*\beta_{q,m}$ est la constante de formation cumulative globale pour la réaction de complexation de m cations métalliques par q ligands, l'astérisque signifie que le ligand ajouté est déprotoné pendant la réaction. 49, 56

C_H est le terme décrivant la consommation des ions hydronium dans la couche de diffusion. 66–68, 71, 72

C_H^* est la concentration des ions hydrogènes présents dans l'électrolyte. 67, 68

$C_{H,max}^*$ est la valeur maximale de la concentration des ions hydrogènes présents dans l'électrolyte pour réaliser former la couche hydroxyde pour une densité de courant donnée. 68

C_{OH} est la concentration en ion hydroxyde dans la couche de diffusion. 66, 67

δ est l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst au sein de laquelle un gradient de concentration linéaire est établi entre la surface de l'électrode et la solution. 67, 68

ΔC est le straggling sur l'énergie perdue par collisions élastique sur les noyaux. 19

ΔE est l'élargissement causé par le bruit électronique. 19

ΔF est le straggling sur la perte d'énergie pendant la traversée de l'électrode collectrice et de la zone morte à l'entrée du détecteur (pour les semi-conducteurs). 19

ΔP représente les fluctuations sur la probabilité de piégeage ou de recombinaison des porteurs au cours de la collection de charge. 19

ΔS est le straggling sur la perte d'énergie lors de la traversée de la source. 19

D_H est le coefficient de diffusion de l'ion hydronium en solution aqueuse. 66–68, 72

- $E_{\alpha,i}$ est l'énergie cinétique de la particule α émise. 9
- ϵ est la permittivité d'un matériau donné. 24
- ϵ_0 est la permittivité du vide $\approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F.m}^{-1}$. 11
- F est le facteur de Fano. 19
- g est la gravité ou toute autre force massique extérieure. 123
- I** est le tenseur unité. 123
- \bar{I} est le potentiel d'excitation du matériau parcouru, en eV. 11, 12, 19, 23
- J_c est la densité de courant cathodique. 67, 68, 132, 134, 138, 142
- $J_{c,min}$ est la densité de courant cathodique minimale. 68
- K_{eau} est le produit ionique de l'eau.. 66–68
- $K_{q,m}$ est la constante d'équilibre globale pour la réaction de complexation de m cations métalliques par q ligands. 58
- $K'_{q,m}$ est la constante d'équilibre globale pour la réaction de complexation de m cations métalliques par q ligands, "" indique qu'il s'agit d'une constante dans un milieu donné. 57, 58
- λ est la constante de désintégration d'un radionucléide. 10
- L_{OH} est l'épaisseur de la couche hydroxyde. 67
- m_α est la masse de la particule α . 9, 11
- m_{fils} est la masse du noyau produit après l'émission de la particule α , aussi nommé noyau de recul. 9
- μ est la viscosité dynamique. 123
- P est le parcours de la particule en cm. 9, 10, 12, 13, 123
- Q_α est le bilan en énergie de la désintégration. 9, 10
- R est la résolution statistique limite. 19
- R_{ct} est l'impédance de réaction faradique et s'exprime en Ω .. vii, viii, 128–130, 134, 135, 140–142
- ρ est la masse volumique. vi, 98, 123
- ρ_{Si} est la résistivité du silicium. 24
- R_s est la résistance d'électrolyte.. vii, viii, 128–130

S est le pouvoir d'arrêt est la grandeur représentant la perte d'énergie moyenne par unité de longueur d'une particule α traversant un milieu donné. [11](#), [12](#)

$S(x)$ est le terme décrivant la consommation des ions hydronium et hydroxyde par leur recombinaison en eau. [66](#)

T est la température. [123](#)

u est la vitesse eulérienne d'une particule du fluide. [123](#)

Z est le numéro atomique.. [10](#), [12](#)

Annexe D

Glossaire

COMSOL®Multiphysics : Logiciel de modélisation multiphysique basé sur la simulation par éléments finis. [122](#), [123](#)

convection Ensemble des mouvements internes animant un fluide et impliquant le transport des propriétés des parcelles de ce fluide au cours de son déplacement.. [70](#)

diffusion Phénomène de transport de matière opérant dès qu'il y a une différence de concentration.. [68](#), [70](#), [121](#), [150](#)

migration Phénomène de transport de matière opérant dès qu'il y a une différence de potentiel.. [70](#), [121](#)

neutron : Les neutrons sont des particules subatomique de charge électrique nulle. Ils sont présents dans le noyau des atomes et sont liés avec des protons par l'interaction forte. Le nombre de neutrons d'un noyau détermine son isotopie. [7](#)

nucléon : Le terme nucléon désigne de manière générique les composants du noyau atomique, c'est-à-dire les protons et les neutrons qui sont tous des des baryons. Le nombre de nuléons par atome est généralement noté "A et appelé nombre de masse. [8](#)

proton : Les protons sont des particules subatomique de charge électrique positive. Ils sont présents dans le noyau des atomes et sont liés avec des neutrons par l'interaction forte. Le nombre de proton d'un noyau détermine son élément chimique. [7](#), [8](#)

structure fine : En physique, la structure fine décrit le dédoublement de raies spectrales d'une particule. [8](#), [16](#), [17](#), [27](#), [37](#)

transport Un phénomène de transport est un phénomène spontané et irréversible durant lequel une grandeur physique est transporté par le biais de molécules. Il s'agit d'un phénomène transversal présent dans tous les domaines de la science et en ingénierie.. [68](#), [70](#), [133](#), [140](#)

Titre : Faisabilité et réalisation d'un détecteur silicium/électrode diamant CVD pour la spectrométrie α en milieu liquide

Mots clés : Spectrométrie alpha, Détecteur Silicium-Diamant, Collage par thermocompression, Simulation Monte-Carlon, Chimie des Actinides, Simulation éléments finis

Résumé : Cette thèse a vocation d'améliorer la spectrométrie alpha pour en faire une méthode de contrôle in situ non destructive en milieu liquide. Le très faible parcours des particules α dans la matière implique la séparation des éléments d'intérêt, puis l'électrodéposition de l'échantillon ou l'évaporation de son solvant pour l'analyse des radionucléides émetteurs α . La nécessité d'altérer l'échantillon pour les besoins de la mesure fait de la spectrométrie α une technique destructive et longue à mettre en œuvre. Parmi ces méthodes, l'électroprécipitation des actinides est prometteuse pour la réalisation d'une mesure in situ. Cependant, les différents systèmes de détection des rayonnements α ne sont pas compatibles avec une immersion en solution.

Pour répondre à cette problématique, cette thèse présente la réalisation d'un détecteur silicium blindé par une électrode en diamant CVD. La thermocompression à température ambiante a été choisie pour développer un procédé d'assemblage et réaliser un prototype du détecteur.

L'absence de traitement thermique préserve les propriétés du détecteur silicium tandis que la couche en diamant dopé bore permet son immersion en solution et lui confère des propriétés d'électrode. L'impact des épaisseurs des différentes couches sur les propriétés de détection du dispositif a été évalué par simulation Monte-Carlo et un compromis a été trouvé afin de préserver les propriétés de blindage et d'électrode du diamant CVD. Une étude de faisabilité et un démonstrateur ont été réalisés.

Enfin, une cellule électrochimique avec contrôle hydrodynamique conçue par simulation éléments finis a été conçue pour suivre la formation de la couche d'hydroxyde au moyen des méthodes électrochimiques classiques. Les essais d'électroprécipitation de solutions cérium III et de thorium IV sur électrodes d'inox et de diamant montrent qu'il est possible de former et maintenir un film d'hydroxyde d'épaisseur compatible avec une analyse en spectrométrie α .

Title : Feasibility and realisation of a CVD diamond electrode/silicon detector for alpha spectrometry in liquid environment

Keywords : Alpha Spectrometrie, B-NCD/Si Detector, Thermocompression Bonding, Monte-Carlo Simulation, Actinide Chemistry, Finit Element Simulation

Abstract : This PhD thesis deals with the improvement of α spectrometry to a non-destructive in situ control method. The very short path of α particles in matter involves the separation of the elements of interest, then the electroplating of the sample or the evaporation of its solvent for the analysis of the emitting radionuclides α . The need to alter the sample for measurement purposes makes α spectrometry a destructive and time consuming technique. Among these methods, the electroprecipitation of actinides is promising for the realization of in situ measurement. However, α radiation detection systems available can not be immersed in a solution.

To address this problem, this thesis presents the realization of a silicon detector shielded by a CVD diamond electrode. Thermocompression at room temperature was chosen to develop an assembly process for these diamond shielded detector. Such a temperature prevents

major damage on the silicon detector and the boron-doped diamond layer gives it electrode and shielding properties. The thickness impact of these different layers on the detection property of the assembly has been investigated by Monte-Carlo simulations and a compromise was found to preserve the shielding and electrode properties of the boron doped diamond. A feasibility study and a demonstrator have been carried out.

Finally, we used finite element simulation to design an electrochemical cell with hydrodynamic control to follow the formation of the hydroxide layer by conventional electrochemical methods. The study of electroprecipitation of cerium III and thorium IV solutions on stainless steel and diamond electrodes shown that it is possible to form and maintain a thin hydroxide film compatible with α spectrometry analysis.