



Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares – Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires.

Clément Mendoza

► To cite this version:

Clément Mendoza. Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites dopées terres rares – Application au comportement à long terme des matrices de confinement des déchets nucléaires.. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT: . tel-00546178

HAL Id: tel-00546178

<https://theses.hal.science/tel-00546178>

Submitted on 13 Dec 2010

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

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

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1
Université de Lyon

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006 et arrêté du 6 janvier 2005)

présentée et soutenue publiquement le 28 septembre 2010

par

Clément Mendoza

**Caractérisation et comportement sous irradiation de phases powellites
dopées terres rares – Application au comportement à long terme des
matrices de confinement des déchets nucléaires.**

Directeurs de thèse:

UCBLyon 1: Gérard Panczer

UCBLyon 1: Dominique de Ligny

JURY :

M. Daniel Caurant	Examineur
M. Xavier Deschanel	Rapporteur
Mme Marie-France Joubert	Invité
M. Dominique de Ligny	Directeur de thèse
Mme Nathalie Moncoffre	Examineur
M. Lutz Nasdala	Examineur
M. Gérard Panczer	Directeur de thèse
M. Sylvain Peugeot	Examineur
M. Patrick Simon	Rapporteur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

Département Sciences de la Terre

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. le Professeur F. Gieres

Directeur : M. le Professeur C. Gautier

Directeur : Mme le Professeur H. Parrot

Directeur : M. N. Siauve

Directeur : M. le Professeur S. Akkouché

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : Mme S. Fleck

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Cette thèse a pu voir le jour grâce à ma rencontre, il y a plus de trois ans lors de cours de Géomatériaux du premier semestre de mon M2, avec Gérard Panczer. J'ai vraiment accroché à ce cours et lorsque j'ai vu, pendant mon stage de M2, qu'il proposait un sujet de thèse, j'ai changé mes plans et sauté sur l'occasion. J'ai alors intégré le LPCML et ne l'ai pas regretté. Malgré leurs emplois du temps (très) chargés, Mrs Gérard Panczer et Dominique de Ligny, mes deux co-directeurs de thèse se sont toujours montrés très disponibles. Cette thèse s'est déroulée en collaboration avec deux laboratoires du SECM (CEA Marcoule) et plus particulièrement avec Sylvain Peugeot, Isabelle Bardez-Giboire et Sophie Schuller. Au cours de ces trois ans, tous mes superviseurs m'ont laissé une grande liberté d'action quand aux priorités à donner à mon travail. J'avais toute leur confiance mais également toute leur attention lorsqu'elle était nécessaire. Je les remercie donc grandement. Je tenais également à souligner l'aide que m'a apporté Sylvain Peugeot lors de la rédaction de ce manuscrit. Son point de vue extérieur a été déterminant.

Merci à Patrick Simon et Xavier Deschanel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, à Nathalie Moncoffre de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, ainsi qu'à Daniel Caurant, Lutz Nasdala et Sylvain Peugeot pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je voudrai également remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser dans le cadre de ce travail durant ces trois années. Merci aux thésards (Julien, Bruno, Arnaud, Laure, Camille, Arnaud, Thierry, Sergey, Eric, Boris, Assia, Camille²), stagiaires (Lena, Hesna, Marine, Marie, Lambert) et membres (Bernard, Valérie, Micheline, Dominique, Christine, Alain) de l'équipe verres du LPCML. Passer 3 ans en votre compagnie n'a été que du bonheur. Un grand merci plus particulier à Françoise, ton secrétariat/salle de café est vraiment le cœur de l'équipe. Une merci particulier à Micheline, son aide pour la partie cristallographie de ce manuscrit a été très appréciée. Merci également aux autres secrétaires (Elisabeth, Sylvie et Rihab) pour leur aide ainsi qu'à Anne Pillonet pour nous avoir aidé à faire tourner le laser à colorant.

Le LPCML n'a pas été le seul laboratoire dans lequel j'ai séjourné et je remercie les membres du LDMC de leur accueil. Merci à Myriam Chartier, Nicolas Bousquet, Nicolas

Massoni, Magali Magnin, Virginie Benavent, Bruno Penelon et Lionel Campayo pour leur aide et pour avoir rendu mon séjour si facile.

Les irradiations étaient nécessaires pour cette thèse et ont pu être réalisée grâce à Nathalie Moncoffre, Nelly Touhouat, Christophe Peaucelle, Alain Gardon, Yves Champelovier, Raphael Fillol (IPN Lyon, irradiations aux ions He et Ar) et grâce à Isabelle Monnet et Serge Bouffard (GANIL, irradiations aux ions Pb). Merci à Yves Pipon et Nicolas Bérerd pour leur aide au sujet des calculs de fluences et nombre de dpa.

Un grand merci également à Florence Bruguier (LCLT, CEA, interférométrie optique), Olivier Dugne et Emmanuelle Brackx (CEA, microsonde électronique), Ruben Vera et Erwan Jeanneau (LMI, Diffraction des rayons X quatre cercles), Valérie Magnin (ICSM, Diffraction des rayons X à incidence rasante), Marc de Rafélis (UPMC, Cathodoluminescence optique), Albert Jambon et Omar Boudouma (UPMC, cathodoluminescence MEB), Jean-Louis Paquette et Jean-Luc Devidal (LMV, LA-ICPMS) ainsi qu'à Sergei A. Nazarov, Alexander G. Rogojin et Glenn Waychunas pour nous avoir fourni les échantillons naturels de powellite.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Noémie. Juste avant la thèse je n'étais qu'un étudiant vivant aux crochets d'une maîtresse, puis nous nous sommes fiancé, marié et sommes devenus parents. Ces trois années ont été extraordinaires et si ce manuscrit contient si peu de fautes d'orthographe, c'est en très très grande partie grâce à toi.

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - LE POURQUOI ET LE COMMENT	5
A. Le pourquoi	5
I. Positionnement du sujet dans la problématique du conditionnement des déchets nucléaires	5
1. Les déchets et les matrices du futur	5
2. Le molybdate de calcium : une solution solide de structure powellite	8
II. Effets des désintégrations α sur une matrice de confinement	10
1. Les actinides mineurs, sources de désintégrations α	10
2. Effets des désintégrations α sur le comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage	11
3. Effets des désintégrations α et comportement à long terme des céramiques de stockage	13
4. Cas particulier d'une vitrocéramique	15
B. Le comment	16
I. Echantillons modèles	16
1. Vitrocéramiques	16
a. Composition et élaboration du verre initial	16
b. Synthèse des vitrocéramiques	18
2. Verre analogue à la matrice de la vitrocéramique	20
3. Les phases cristallines de type powellite	22
a. Analogues naturels	23
i. Powellite indienne : paragenèse et description	24
ii. Powellite kazakhe : paragenèse et description	24
b. Céramiques	26
i. Mélange des poudres	27
ii. Calcination	28
iii. Broyage	29
iv. Pastillage	30
v. Frittage	30
vi. Diffraction des rayons X	33
vii. MEB BSE et EDX	35
II. Techniques d'analyses	38
1. Analyse de l'environnement des terres rares	39
a. Principe de la photoluminescence	39
b. Isolement des signaux des différentes terres rares et mesure des durées de vie grâce à la résolution en temps	42
c. Analyses <i>in-situ</i> sous irradiation par ionoluminescence	44
2. Analyse de l'ordre structural à moyenne distance	46
a. Principe de la spectroscopie Raman	46
b. Effets d'orientation	48
c. Dispositifs expérimentaux	48
3. Analyse de l'ordre structural à grande distance	49
4. Analyse de la composition des échantillons	50
a. Imagerie par analyse non quantitative	50
b. Analyses quantitatives	54
5. Etude des propriétés macroscopiques des échantillons	55
III. Simulation des irradiations internes par implantation ioniques	55
1. Généralités sur les irradiations	55
2. Simulation des interactions électroniques par l'hélium	56
3. Simulation des interactions nucléaires par l'argon	57
4. Irradiation au plomb à haute énergie	59
5. Le déplacement par atome	62

CHAPITRE II - LA POWELLITE, UNE SOLUTION SOLIDE AU SEIN DU VERRE DE CONFINEMENT 65

A. Caractéristiques cristallographiques de la phase CaMoO_4 à partir des échantillons naturels	65
I. Les caractéristiques de la structure CaMoO_4	66
1. Paramètres structuraux	67
2. Spectroscopie Raman	68
a. Caractéristiques du spectre Raman de la powellite	68
b. Spectroscopie Raman orientée	70
3. Photoluminescence	72
II. Effets de l'incorporation d'éléments mineurs et traces dans la structure	73
1. Etude de l'hétérogénéité de la powellite kazakhe	74
a. Identification des éléments incorporés	74
b. Types de substitutions dans une structure de type powellite	76
c. Incorporation d'éléments sur le site molybdène	78
d. Incorporation d'éléments sur le site calcium	78
e. Histoire de la cristallisation	82
2. Effets sur la maille cristalline	83
3. Spectroscopie Raman	84
4. Photo (PL) et cathodoluminescence (CL)	86
B. Caractéristiques de la phase CaMoO_4 au sein d'une matrice vitreuse borosilicatée	89
I. Morphologie des cristaux de powellite dans la vitrocéramique	89
II. Fractionnement des éléments au sein de la vitrocéramique	91
C. Variation des propriétés cristallographiques des céramiques en fonction de leur composition	93
I. Description des céramiques utilisées	93
1. Compositions étudiées	93
2. La céramique CSNReeM, modèle de la phase cristalline de la vitrocéramique	97
II. Environnement des terres rares	100
1. Les différentes terres rares dans une structure CaMoO_4	100
2. Effets d'orientation	102
3. Détermination du nombre de sites de l' Eu^{3+} par la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ et excitation sélective	103
a. Eu^{3+} incorporé comme trace sans compensation de charge	103
b. Eu^{3+} incorporé comme élément mineur avec compensation de charge	108
III. Variations structurales en fonction de la composition	110
1. Evolution des paramètres de maille	110
2. Spectroscopie Raman	113
a. Variations observées sur les échantillons synthétiques	113
b. Application à l'échantillon naturel kazakh	115
D. Conclusion	117

CHAPITRE III - EFFETS DES IRRADIATIONS SUR LES VITROCERAMIQUES DOPEES TERRES RARES 119

A. Evolution de l'environnement des terres rares sous irradiation	119
I. Effets des interactions électroniques sur l'environnement des terres rares	119
II. Effets des interactions nucléaires sur l'environnement des terres rares	120
1. Eu^{3+}	120
2. Nd^{3+}	123
III. Effets des interactions électroniques à haute énergie sur l'environnement local des terres rares	125
1. Eu^{3+}	125
2. Nd^{3+}	128
B. Evolution de la structure cristalline powellite sous irradiation	129

I.	Effets des interactions nucléaires	129
1.	Variation de l'ordre à moyenne distance	129
a.	Céramiques	130
b.	Vitrocéramique	137
2.	Diffraction des rayons X	139
II.	Effets des interactions électroniques	141
III.	Effets des interactions électroniques de haute énergie	142
C.	Evolution des propriétés macroscopiques sous irradiation	145
I.	Gonflement	145
1.	Echantillons modèles	145
2.	Verre résiduel	147
3.	Céramiques	149
4.	Vitrocéramique	153
a.	Irradiation Ar	153
b.	Irradiation Pb	154
II.	Variation de dureté	157
III.	Interactions cristal / matrice vitreuse	157
D.	Discussion	159
I.	Effets des interactions électroniques	159
II.	Effets des interactions nucléaires	159
III.	Effets des traces amorphes	162
IV.	Application aux analogues naturels	163
	CONCLUSION GENERALE	165
	BIBLIOGRAPHIE	169
	LISTE DES FIGURES	181
	LISTE DES TABLEAUX	191
	ANNEXES	I
	Annexe I : CaMoO₄ comme matériau pour l'optique	ii
I.	Lasers	ii
II.	Luminophores	iii
III.	Scintillateurs	v
	Annexe II : Spectres de ionoluminescence (IBIL, <i>Ion Beam Induced Luminescence</i>)	vi
	Annexe III : Détail des recuits synthétisés	viii
I.	Recuits de verre SNCM	viii
II.	Recuits de verre S	ix
	Annexe IV : Analyse par microsonde de la composition chimique de la matrice et des cristaux de la vitrocéramique	xi
	Annexe V : Synthèses de monocristaux	xiv
I.	Synthèse par micro Pulling Down	xiv
II.	Synthèse par flux	xv
	Annexe VI : Catalogue des spectres de luminescence	xviii
I.	Eu ³⁺	xviii
II.	Nd ³⁺	xix

III. Pr^{3+} :	xxi
Annexe VII : Analyse de la composition de la powellite kazakhe par LA-ICP-MS	xxii
Annexe VIII : Informations complémentaires apportées par la cartographie Raman de la powellite kazakhe	xxvii
I. Polycristallinité de l'échantillon	xxvii
II. Variation de la concentration en praséodyme	xxviii
Annexe IX : Congrès et publications	xxx
I. Congrès	xxxi
1. International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08) Lyon, 2008, poster	xxxi
2. 8 th Pacific Rim Conference on ceramic and Glass Technology (Pacrim8), Vancouver, 2009, présentation orale	xxxii
3. Experimental Mineralogy Petrology Geochemistry XIII (EMPG 2010), Toulouse, 2010, présentation orale	xxxiii
4. Photoluminescence in rare earths: Photonic materials and device (PRE'10), Florence, 2010, poster	xxxiv
II. Publications	xxxv
1. CaMoO_4 in a molybdenum rich borosilicate glass-ceramic: a spectroscopic study (accepté)	xxxv
2. Self-irradiation effects in a natural uranium bearing powellite (soumis)	xlvi

Introduction générale

Cette thèse est le fruit d'une collaboration suivie entre le Service d'Etudes du Comportement des Matériaux de Conditionnement (SECM) du CEA Marcoule et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon qui a déjà abouti à la soutenance de deux thèses (par Nadège Ollier et Julien de Bonfils). Cette collaboration a jusqu'à présent porté sur l'étude des propriétés de matrices vitreuses de confinement.

Deux laboratoires du SECM ont été plus particulièrement impliqués dans ce travail, le Laboratoire d'études des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA) et le Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC).

Ce sujet a donc été défini en tenant compte des besoins et des axes de recherches développés par le SECM et des techniques d'analyses pour lesquelles le LPCML est spécialisé. Les deux précédentes thèses ont exploré l'apport de la photoluminescence et de la spectroscopie Raman à l'étude des verres borosilicatés de confinement des déchets nucléaires, produits de fissions (PF) et actinides mineurs (AM), de leurs produits d'altérations et de leur comportement sous irradiation. Les priorités de recherches ont depuis évolué et les études se focalisent maintenant sur le développement de nouvelles matrices vitreuses permettant le confinement de solutions particulières de déchets, comme celles issues du retraitement des combustibles usés de type UMo (*Uranium molybdenum fuel*) ou celles prévues du fait du retraitement des combustibles du futur. Ce dernier cas doit conduire à l'élaboration de matrices à haut taux de charge (HTC) permettant d'augmenter la concentration des déchets dans la matrice. Ces « nouvelles » matrices ont un point commun, une forte concentration en molybdène. Dans les verres de borosilicate, le molybdène possède un taux de solubilité faible et sa concentration doit être limitée pour éviter la cristallisation de différentes phases et ainsi la formation d'une vitrocéramique. Les problèmes posés par la formation d'une phase cristalline dans le verre sont multiples. Un fractionnement des PF et AM peut avoir lieu entre la matrice et les cristaux et suivant le taux d'incorporation dans les cristaux, les conséquences peuvent être dommageables pour l'intégrité de la vitrocéramique.

En effet, sous irradiation, une différence de comportement (variation de densité, dureté) trop importante entre les phases vitreuse et cristalline d'une vitrocéramique peut mener à sa fissuration. De plus, sous irradiation, certaines phases cristallines peuvent s'amorphiser et

gonfler et sont ainsi susceptibles, au sein d'une vitrocéramique, de créer des fractures, augmentant ainsi la surface accessible à l'eau en régime de lixiviation et pouvant, de fait, dégrader la performance de confinement. Il est donc nécessaire de connaître le comportement sous irradiation de ces phases cristallines.

Cette étude s'est concentrée sur les conséquences de la cristallisation de powellite pouvant apparaître dans un verre HTC. Partant sur la base d'un verre R7/T7, un verre modèle a été enrichi en molybdène et terres rares (simulant les PF et AM) et a servi de base à la synthèse, par recuit, de vitrocéramiques. La seule phase cristalline observée est un molybdate de calcium de type powellite (CaMoO_4) ayant incorporé différents éléments, dont des terres rares, à sa structure.

La powellite étant un cristal pouvant être trouvé à l'état naturel, des échantillons naturels ont servi de base à l'étude de la phase powellite. En effet, certains, contenant de l'uranium, ont été soumis une auto irradiation alpha tandis que d'autres, purs, sont de parfaits monocristaux, idéaux pour déterminer les caractéristiques cristallographiques de la powellite.

Afin de compléter les données apportées par les échantillons naturels, des céramiques de compositions comprises entre la phase pure CaMoO_4 et une phase modèle de composition proche de celle des cristaux de la vitrocéramique ont été synthétisées et étudiées.

Pour des raisons de coûts et surtout d'impossibilité de travailler en milieu chaud (préparation et analyse d'échantillons dopés actinides), les effets d'irradiation ont été simulés par des irradiations externes par faisceau d'ions hélium, argon et plomb. Les échantillons ont été ensuite analysés (notamment par photoluminescence et spectroscopie Raman) puis comparés à des échantillons naturels analogues des phases cristallines présentes dans les vitrocéramiques.

Ce manuscrit se divise en trois parties. La première expose la problématique (le pourquoi) de cette thèse et les moyens (le comment) mis en œuvre (synthèse d'échantillons, techniques analytiques) pour la mener à bien.

Dans la deuxième partie est détaillé l'ensemble des propriétés cristallographiques de la phase powellite. Cette étude se base tout d'abord sur des analogues naturels (monocristal automorphe pur et échantillon polycristallin contenant notamment de l'uranium), puis est approfondie grâce à la synthèse de vitrocéramiques (étude des caractéristiques de la cristallisation de powellite dans une matrice vitreuse) et de deux séries de céramiques

synthétiques (étude de la variation des propriétés cristallographiques en fonction de la composition).

Enfin, la troisième partie regroupe l'ensemble des données obtenues sur le comportement sous irradiation des phases cristallines et de la vitrocéramique. Les effets causés par les différents ions implantés (He, Ar, Pb) sont étudiés de la modification de l'environnement des terres rares à celle de la microstructure en passant par les effets sur l'ordre structural à moyenne et grande distances. Les données obtenues sont alors comparées aux analogues naturels.

Chapitre I - Le pourquoi et le comment

Afin de bien comprendre ce travail, il est important de décrire quelles ont été les raisons, les questions qui ont motivé cette étude et quels ont été les outils analytiques qui ont été privilégiés pour la mener à bien. Cette première partie décrit donc le pourquoi et le comment.

A. Le pourquoi

I. Positionnement du sujet dans la problématique du conditionnement des déchets nucléaires

En France, la solution retenue pour le confinement à grande échelle des déchets nucléaires est la vitrification. Le site de Marcoule a été le précurseur avec les installations successives de l'Atelier Pilote de traitement des combustibles irradiés (APM) en 1962 puis de l'Atelier de Vitrification des produits de fission (AVM) en 1978. Les équipes travaillant sur le développement de cette technique ont ensuite été transférées à la Hague à l'atelier R7 en 1989 puis au T7 en 1991 donnant ainsi son nom au verre de confinement français utilisé industriellement encore aujourd'hui, le R7/T7. La version non active de ce verre est dénommée SON68 [1]. Cependant, la diversification des types de réacteurs et de combustibles et la volonté de réaliser des matrices encore plus spécifiques à la solution de déchets amènent les laboratoires du CEA à développer de nouvelles compositions de verres de confinement.

1. Les déchets et les matrices du futur

De nouvelles matrices dites à haut taux de charge (HTC) sont en cours de développement [2] dans le but de confiner les solutions de déchets issues du retraitement des combustibles futurs de type UOX et MOX voire de combustibles de quatrième génération. Le but de ces matrices est de pouvoir augmenter le taux de charge en produits de fission (PF) et actinides mineurs (AM) (Figure 2).

Le molybdène est un des nombreux produits de fission de l'uranium (Figure 1) et fait donc partie des déchets produits par le retraitement des combustibles issus des réacteurs UOX et MOX (Figure 2et3).

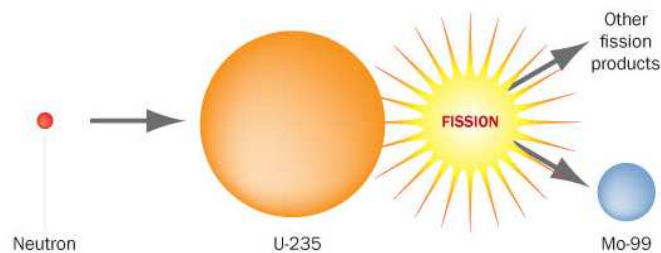


Figure 1 : Mécanisme de création du ^{99}Mo , produit de fission de l' ^{235}U [3].

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr															

Noyaux lourds (capture neutronique)

Produits d'activation

Produits de fission

Produits de fission et d'activation

Figure 2 : Les différentes familles des constituants d'un combustible UOX ou MOX usé [1].

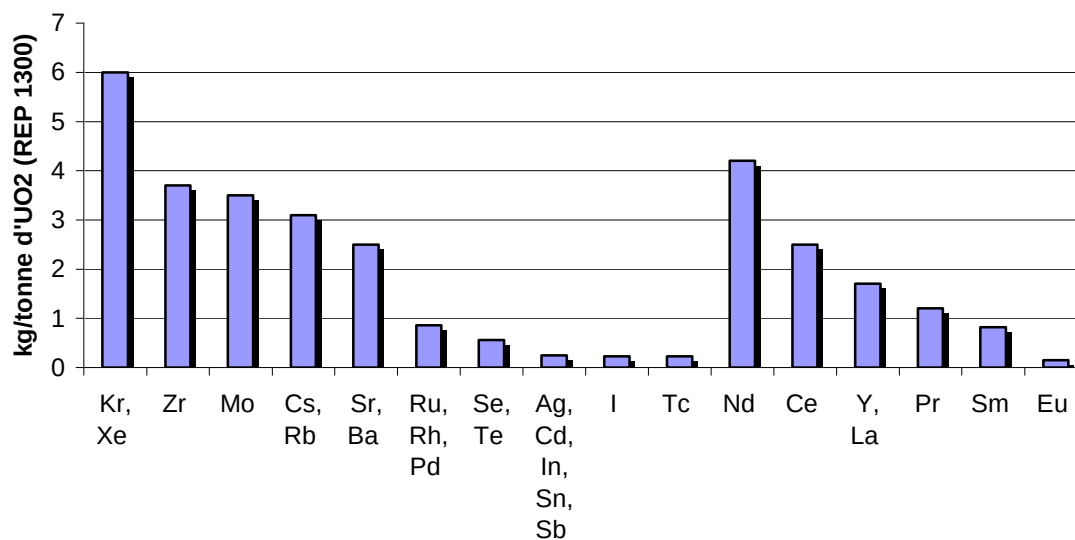


Figure 3 : Masses produites de produits de fission par un réacteur REP 1300 CEA par tonne de combustible UO_2 usé [4].

Du fait de sa faible solubilité dans les matrices de borosilicate (de l'ordre du pourcent), le Mo est un des éléments qui limite le taux de charge en produits de fission. Au-delà de la limite de solubilité, un phénomène macroscopique de séparation de phase liquide-liquide se produit durant le refroidissement du verre et mène à la formation d'un complexe cristallin de faible durabilité chimique, composé de molybdates d'alcalins et d'alcalino-terreux, appelé couramment « yellow phase » [5, 6]. Grâce à l'optimisation des conditions de réaction des précurseurs chimiques et à la limitation du taux de charge (< 18.5 % massiques), ces phases cristallines ne sont pas présentes dans les verres actuels.

Ces phénomènes de séparation de phase liquide-liquide se retrouvent à l'échelle microscopique dans les verres riches en Mo et pauvres en Si étudiés pour le confinement des déchets issus du retraitement des combustibles de type UMo (*Uranium molybdenum fuel*) utilisés provenant des réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) [7, 8]. Ces verres sont élaborés à 1250 °C en creuset froid (chauffage par induction dans un creuset en cuivre refroidi à l'eau) et peuvent contenir jusqu'à 13 % massiques de MoO₃. Ils mènent alors à la formation d'un verre contenant des phases séparées partiellement cristallisées [9]. Un mécanisme de nucléation-croissance [10] conduit, à haute température, à la formation d'une phase secondaire qui cristallise lors du refroidissement sous forme de phosphates d'alcalins et d'alcalino-terreux, de zircons et surtout de molybdates de calcium riches en Nd [11] (Figure 4).

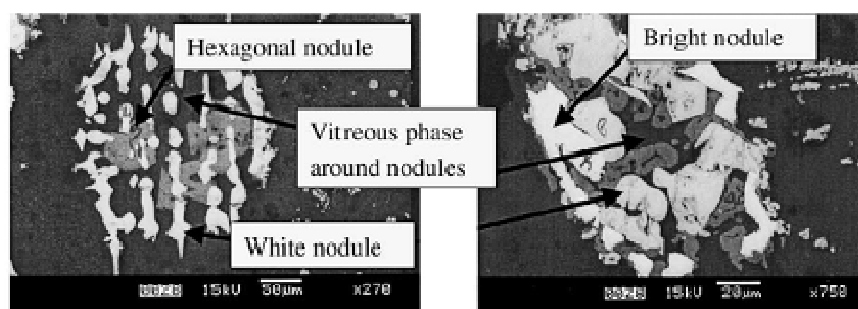


Figure 4 : Cristallisation de CaMoO₄ dans des nodules blancs au sein d'un verre Umo [11].

Indépendamment du phénomène de séparation de phases, d'autres processus de cristallisation peuvent se produire à basse température dans la masse [12]. Les études sur la nucléation et les cinétiques de croissance de potentielles phases cristallines permettent de prédire la stabilité thermique à long terme des verres de type R7/T7 [13, 14]. Cependant, des expériences de traitements thermiques montrent que des phases cristallines peuvent apparaître

à haute température (entre 630 et 1200 °C) (Figure 5). La phase majoritaire est un molybdate de calcium, CaMoO_4 qui cristallise entre 630 et 870 °C.

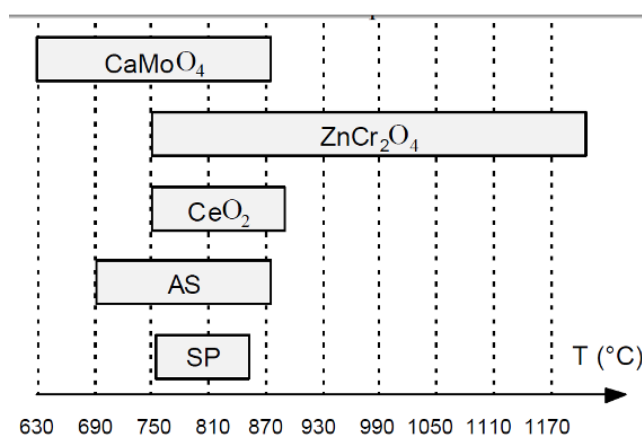


Figure 5 : Zones de température d'apparition des phases pouvant cristalliser dans un verre de types R7T7 après recuit. AS: aluminosilicate (albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), SP: silicophosphate [13].

L'augmentation, dans de potentielles futures matrices (dites HTC pour haut taux de charge), du taux de charge en actinides mineurs et produits de fission, et par la même occasion de la concentration en molybdène, pourrait créer des conditions favorables à la cristallisation d'un molybdate de calcium, la powellite (CaMoO_4), au sein d'un verre de confinement.

2. Le molybdate de calcium : une solution solide de structure powellite

Dans la partie précédente la possibilité et les conditions d'une cristallisation de powellite après traitement thermique dans divers verres de borosilicate [11, 13, 14] a été démontrée. Cette partie présente les connaissances actuelles au sujet de la powellite.

Les matériaux de type powellite ont largement été étudiés pour leur utilisation comme scintillateur (groupement $[\text{MoO}_4]^{2-}$) [15-25], luminophore dopé Eu^{3+} [26-35], Pr^{3+} [36, 37], Tb^{3+} [38] et Sm^{3+} [39] ou cristal laser dopé Nd^{3+} [40-43], Dy^{3+} [44], Er^{3+} [45], Tm^{3+} [46] et Yb^{3+} [47] (cf. annexe I pour de plus amples détails). Pour un verre de type Umo la possibilité d'une incorporation dans la structure cristalline de la powellite d'une terre rare, le néodyme, a été montrée par Henry [11] mais il n'existe aucune donnée pour les verres de type SON68 qui confinent également des lanthanides et actinides susceptibles d'être incorporés dans la

structure de la powellite. Ces éléments ne sont pas les seuls à être susceptibles d'entrer dans la structure de la powellite. Le Sr (et les autres alcalino-terreux) peut former une solution solide de type $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4$ tandis que les alcalins K et Na peuvent servir de compensateurs de charge lors de l'incorporation de terres rares trivalentes dans une solution solide de type $\text{Ca}_{2x}(\text{REE},\text{Na})_{1-x}(\text{MoO}_4)_2$ [48]. Toutes ces substitutions ont un impact direct sur la structure durant la cristallisation (augmentation des paramètres de maille par incorporation de Sr par exemple) et peuvent affecter le comportement à long terme des cristaux, du fait des désintégrations des AM et PF incorporés à la structure. De plus, la cristallinité peut évoluer durant l'histoire thermique [49].

Dans l'hypothèse de matrices HTC présentant une cristallisation de powellite, la concentration en AM étant plus importante que dans les verres actuels, la phase cristalline serait elle aussi sans doute plus concentrée en AM. Une meilleure compréhension des propriétés de la phase molybdate de calcium (powellite) est donc fondamentale pour connaître sa capacité à incorporer des AM et prédire son comportement sous irradiation dans la vitrocéramique.

La powellite (CaMoO_4) peut incorporer des terres rares et est donc susceptible d'incorporer des actinides mineurs. La powellite pourrait donc, si elle cristallise au sein d'un verre, subir les effets d'une auto-irradiation induite par les désintégrations α .

Ce sujet de thèse est donc prospectif. Le but est de savoir quelle est l'influence de la cristallisation de powellite sur le comportement à l'irradiation d'un verre devenu dès lors une vitrocéramique.

Le système étudié durant cette thèse est une vitrocéramique composée de cristaux de type powellite dans une matrice de type borosilicate.

II. Effets des désintégrations α sur une matrice de confinement

Une phase cristalline, la powellite, est susceptible de cristalliser au sein d'une matrice HTC et pourrait incorporer, durant sa cristallisation, une partie des actinides mineurs présents dans le verre à partir duquel elle cristallise. Le type de la matrice de confinement du futur, verre ou vitrocéramique, n'est pas encore défini. La vitrocéramique permet d'obtenir un taux de charge en déchets supérieur mais la validation de son comportement à long terme est, du fait de son caractère hétérogène, plus difficile à démontrer.

Un grand nombre de données existe sur le comportement sous irradiation (interne par dopage avec des éléments radioactifs, ou externe par faisceau d'ions) d'un grand nombre de matrices, qu'elles soient vitreuses ou cristallines.

1. Les actinides mineurs, sources de désintégrations α

La plupart des actinides mineurs se désintègrent en émettant des rayonnements α . Citons par exemple :

- $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np} + \alpha$
- $^{243}\text{Am} \rightarrow ^{239}\text{Np} + \alpha$
- $^{242}\text{Cm} \rightarrow ^{238}\text{Pu} + \alpha$
- $^{243}\text{Cm} \rightarrow ^{239}\text{Pu} + \alpha$

La particule α créée lors de cette désintégration est un noyau d'hélium ^4_2He . L'énergie libérée lors de cette désintégration, de l'ordre de 5,5 MeV pour l'américium, est transmise à 98 % au noyau d'hélium. Les 2 % restant sont transmis au noyau fils appelé noyau de recul. Ces deux particules interagissent alors de deux manières différentes avec la matrice :

- *interactions électroniques* : le champ électrique de la particule interagit avec les électrons des atomes du matériau. Ces interactions sont inélastiques et principalement causées par le noyau d'hélium.
- *interactions nucléaires (ou balistiques)* : la particule interagit avec le noyau des atomes du matériau. Ces interactions, principalement causées par les noyaux de recul sont élastiques et sont la principale source de déplacements atomiques.

La proportion de ces deux interactions dépend à la fois de la particule incidente (son énergie, sa masse, sa vitesse et sa charge) et du matériau avec lequel la particule interagit. Lors de son passage dans le matériau, la particule perd de l'énergie selon ces deux processus de manière indépendante. Cette perte d'énergie peut donc être notée sous la forme :

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

Il est nécessaire de connaître l'impact de ces deux composantes sur le comportement à long terme des matrices contenant des actinides mineurs. En effet, même si les noyaux d'hélium dissipent principalement leur énergie sous forme d'ionisation, ils peuvent néanmoins créer une quantité non négligeable de défauts ponctuels pouvant affecter le matériau.

En se désintégrant, les actinides mineurs émettent une particule α et un noyau de recul qui interagissent avec le matériau de manière électronique ou élastique. Pour déterminer le comportement à long terme d'une matrice de stockage contenant des actinides, il est donc nécessaire de connaître l'impact de ces interactions sur cette matrice.

2. Effets des désintégrations α sur le comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage

La dernière revue du comportement des verres par Weber en 1998 [50] permet de compiler les différents effets pouvant être causés par les irradiations (effets électroniques, nucléaires) sur différents types de verres :

- augmentation ou diminution du volume spécifique,
- changements de microstructure (cristallisations partielles, séparation de phases, micro-fracturation et formation de bulles),
- variation des propriétés mécaniques (diminution de la dureté et du module d'Young),
- stockage d'énergie libérée sous forme de chaleur,
- transmutations des radioéléments,
- accumulation d'hélium,
- décomposition du verre par radiolyse,

- migration et libération de radionucléides.

Notons que ces effets ne sont pas toujours constatés. Selon les conditions d'irradiation et la composition chimique du verre, certains effets ne sont pas observés.

Il a été décidé de se concentrer sur les effets entraînés par l'incorporation d'actinides mineurs dans une vitrocéramique et donc plus particulièrement, sur les effets causés par les désintégrations α . Or, pour un verre R7/T7, les noyaux de recul créés lors de ces désintégrations sont la principale source de déplacement atomique [1] (Tableau 1).

Tableau 1 : Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre R7/T7 à 10^4 ans créés par chaque type de source d'irradiation (d'après [1]).

source d'irradiation	Désintégration α		Désintégration β	Transition γ	Réactions (α, n)	Fissions spontanées et induites	
	noyau d'hélium	noyau de recul				PF	neutron
Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre à 10^4 ans	$\sim 6.10^{20}$	$\sim 6.10^{21}$	7.10^{19}	$\ll 2.10^{19}$	6.10^{14} à 6.10^{15}	10^{16} à 10^{17}	2.10^{13} à 10^{15}

Le comportement des verres de borosilicate vis-à-vis des désintégrations α est maintenant bien connu grâce à des études portant sur des verres simplifiés irradiés de manière externe [51, 52], sur un verre R7/T7 irradié de manière externe [53] ou dopé en ^{244}Cm [54, 55] ou sur d'autres types de verres de confinement [50, 56-58].

Soumis à une accumulation de désintégrations α , le verre R7/T7 présente une augmentation de son volume spécifique ainsi qu'une baisse de sa dureté. A partir d'environ 2.10^{18} désintégrations alpha par gramme il y a une saturation de ces effets. L'augmentation de volume est alors de l'ordre de 0,5 %, et la baisse de dureté de l'ordre de 30 %. Aucun changement de phase n'est observé pour le verre R7/T7.

Deux types d'interactions peuvent être la source de ces effets, les interactions électroniques causées par les noyaux d'hélium et les interactions nucléaires causées par les noyaux de recul. Les résultats obtenus sur des verres R7/T7 irradiés de manière externe [53] montrent que les effets obtenus par un dopage au curium sont reproduits par une irradiation externe aux ions lourds. Or ces ions simulent l'énergie nucléaire déposée lors du passage des

noyaux de recul. La saturation des effets s'obtient alors pour une énergie nucléaire déposée de l'ordre de $3.10^{20} \text{ keV}_{\text{nucl}} \cdot \text{cm}^{-3}$.

De plus, les irradiations externes aux ions légers simulant les effets électroniques causés par les noyaux d'hélium n'ont eu aucun impact sur le verre irradié (gonflement inférieur à 0,02 %), même pour des énergies déposées équivalentes à 2.10^{18} désintégrations alpha par gramme.

Les noyaux de recul sont donc la source principale d'endommagement. Le verre de type R7/T7 et les études menées sur d'autres types de verres de borosilicate le confirment [52, 59]. De plus tous ces verres montrent généralement un gonflement compris entre 0,5 et 1 % [50, 60].

Les noyaux de reculs sont la principale source de modification de la structure et des propriétés des verres de borosilicate contenant des actinides. A partir de 2.10^{18} désintégrations alpha par gramme il y a une saturation de ces modifications : gonflement de l'ordre de 0,5-1 %, baisse de dureté de l'ordre de 30 %.

3. Effets des désintégrations α et comportement à long terme des céramiques de stockage

Certaines études font également le bilan [58, 61] des connaissances sur le comportement sous irradiation des différents types de céramiques étudiées pour le confinement des actinides :

- oxydes : zirconolite $((\text{Ca,Ce})\text{Zr}(\text{Ti,Nb,Fe})_2\text{O}_7)$, pyrochlore $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$, pérovskite (CaTiO_3) , zircone (ZrO_2) et cérine (CeO_2) ,
- silicates : zircon (ZrSiO_4) , apatite $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ et sphène $(\text{CaTi}(\text{SiO}_4)\text{O})$,
- phosphates : monazite (CePO_4) , apatite $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ et NZP $(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3)$.

Toutes ces phases cristallines ont des comportements très différents vis-à-vis des désintégrations α [61]. Certaines, comme la pérovskite et la zirconolite, peuvent devenir complètement amorphes. Le comportement de ces deux phases a été très étudié car elles étaient deux des principaux composants de la matrice *Synroc*, une matrice de type céramique multiphasée développée par l'Australian National University et l'Australian Nuclear Science

and Technology Organization et dont les principales phases sont la zirconolite, une phase de type hollandite, la pérovskite et des oxydes de titane. D'autres phases comme le pyrochlore peuvent également être présentes suivant la solution de déchets à incorporer. Afin de déterminer le comportement à long terme de *Synroc*, une version dopée avec 2 et 5 % massiques de ^{238}Pu a été synthétisée [62, 63]. Les analyses en diffractions des rayons X montrent que pour une dose reçue d'environ $2,8 \cdot 10^{18}$ désintégrations alpha par gramme (ce qui correspondrait à un âge de 10 000 ans pour *Synroc*, et à une énergie déposée de $10^{21} \text{ keV}_{\text{nucl}} \cdot \text{cm}^{-3}$), les phases qui contiennent du Pu (zirconolite et pérovskite) sont devenues amorphes. De plus, le gonflement dépasse les 6 % alors qu'il ne semble pas avoir atteint un palier.

Bien qu'étant connue pour rester cristalline à l'état naturel tout en contenant de grandes quantités d'uranium, de thorium et de plomb [64, 65], la monazite tend elle aussi, sous l'effet d'irradiations externes, vers un état amorphe. En effet, des irradiations à l'or (simulant les effets causés par les noyaux de recul) ont montré qu'à partir d'une fluence équivalente à $6 \cdot 10^{17}$ désintégrations alpha par gramme, la part amorphe de la monazite dépassait les 90 % [66]. En milieu naturel, les désintégrations ont lieu sur une très grande période (plusieurs millions d'années) et généralement à des températures supérieures à 100 °C ce qui favorise un recuit des défauts et explique cette différence [67].

Pour une irradiation à l'or correspondant à une dose de $6 \cdot 10^{17}$ désintégrations alpha par gramme (équivalent à une énergie déposée de $2 \cdot 10^{20} \text{ keV}_{\text{nucl}} \cdot \text{cm}^{-3}$), la monazite devient également amorphe. La baisse de dureté conséquente à cette irradiation se stabilise à 59 % pour une énergie nucléaire déposée de $5 \cdot 10^{20} \text{ keV}_{\text{nucl}} \cdot \text{cm}^{-3}$, le gonflement atteignant, lui, 8,1 %.

D'autres phases cristallines comme la zircone cubique [68] montrent un comportement totalement différent. En effet, dans la zircone, les irradiations à l'or créent d'abord des boucles de dislocation, puis lorsque la fluence augmente, un réseau de dislocations. Cependant, à partir d'une énergie nucléaire déposée d'environ $1,6 \cdot 10^{22} \text{ keV}_{\text{nucl}} \cdot \text{cm}^{-3}$, la quantité de défauts se stabilise, la zircone restant partiellement cristalline.

Les céramiques déjà étudiées ont des comportements très différents vis-à-vis des désintégrations α pouvant aller jusqu'à l'amorphisation. Il est donc nécessaire d'étudier celui de la powellite et de déterminer les conséquences des effets des interactions électroniques (par les noyaux d'hélium) et nucléaires (par les noyaux de recul).

En effet, dans le système étudié ici, la powellite est incluse dans une matrice vitreuse, et les variations de sa structure peuvent avoir un impact sur le verre qui l'entoure.

4. Cas particulier d'une vitrocéramique

Les effets des désintégrations α sur certaines vitrocéramiques ont déjà été étudiés [69] et les conséquences de la cristallisation de phases cristallines dans une matrice vitreuse sur leur intégrité peuvent être très importantes (Figure 6).

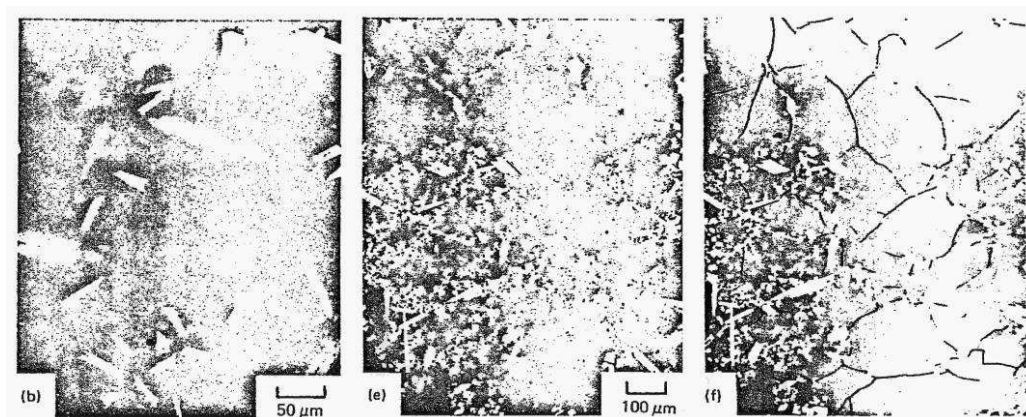


Figure 6 : Micrographies d'un verre de borosilicate dopé ^{244}Cm riche en Ti et Cu partiellement dévitrifié par un refroidissement à 6 °C/h. De gauche à droite : la vitrocéramique saine, irradiée à $2 \times 10^{16} \alpha/\text{cm}^3$, irradiée à $8 \times 10^{17} \alpha/\text{cm}^3$ [69].

Dans ce cas précis, une phase de type apatitique ($\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$) et un titanate de gadolinium cristallisent après traitement thermique d'un verre de borosilicate riche en titane et cuivre et dopé au ^{244}Cm . Le verre initial dévitrifie partiellement par un refroidissement à 6 °C/h. Une fissuration du verre est alors observée pour une dose accumulée de $8 \cdot 10^{17} \alpha/\text{cm}^3$. Cette fracturation est due à l'amorphisation de l'apatite. En effet, si le titanate de gadolinium est stable sous auto irradiation, les désintégrations α entraînent un gonflement de la phase apatitique associé à son amorphisation. Plus les cristaux sont gros, plus la fracturation est importante. Or la fracturation augmente la surface accessible à l'eau en régime de lixiviation et peut ainsi dégrader la performance de confinement. Cependant, dans

ce cas précis, ni l'amorphisation de la phase cristalline, ni la fracturation ne semblent affecter de manière trop importante la durabilité chimique de l'ensemble [69].

Les désintégrations α peuvent mener, via un important gonflement différentiel entre la phase vitreuse et cristalline, à la fracturation de vitrocéramiques. Dans le cadre de sa cristallisation potentielle au sein d'une vitrocéramique, il est donc nécessaire de connaître la résistance de la powellite vis-à-vis des désintégrations α et plus particulièrement son gonflement.

B. Le comment

Afin de mener à bien cette étude, il faut d'abord déterminer les échantillons de référence nécessaires, les techniques d'analyse qui permettent d'en tirer des informations pertinentes et les moyens disponibles pour simuler les irradiations. Cette partie fait donc la liste des échantillons de référence synthétisés et des analogues naturels disponibles, décrit les principales techniques d'analyse en précisant les informations qu'elles apportent. Enfin les différents types d'irradiations réalisées sont présentés.

I. Echantillons modèles

1. Vitrocéramiques

a. Composition et élaboration du verre initial

Le verre modèle, **verre SM** (Tableau 2) est un dérivé de la version non active du verre R7/T7, le SON68. Si la base reste la même, certains éléments comme Cd, Cr et Ni ont été supprimés afin de produire un verre moins opaque et faciliter les analyses par spectroscopies optiques telles que la spectrométrie Raman et la luminescence. L'euporium a été substitué au cérium car il possède des propriétés luminescentes spécifiques nécessaires à l'étude du verre. Pour les mêmes raisons, la concentration en néodyme a été légèrement augmentée. Trois terres rares, Eu, Nd et Pr sont ainsi utilisées à la fois comme simulants des AM et PF et comme sondes structurales luminescentes (Eu^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+}). Enfin, la concentration en Mo a été augmentée afin de favoriser la cristallisation de CaMoO_4 . Ces fortes concentrations en AM, PF et Mo sont les principales caractéristiques d'une matrice de type HTC.

Tableau 2 : Compositions des verres de borosilicate modèle SM et R7/T7.

Oxides % massique	Verre SM	Verre R7T7 [13]
SiO ₂	46,42	45,12
B ₂ O ₃	14,32	13,92
Na ₂ O	10,35	10,06
Al ₂ O ₃	5,07	4,92
CaO	4,12	4,01
Li ₂ O	2,02	1,96
Fe ₂ O ₃	3,07	2,98
NiO	-	0,42
Cr ₂ O ₃	-	0,52
ZnO	2,56	2,49
P ₂ O ₅	0,29	0,29
SrO	0,35	0,34
ZrO ₂	2,79	2,7
MoO ₃	2,54	1,75
MnO ₂	0,39	0,38
Cs ₂ O	1,11	1,1
BaO	0,63	0,61
Y ₂ O ₃	0,20	0,2
La ₂ O ₃	0,95	0,92
Ce ₂ O ₃	-	0,95
Nd ₂ O ₃	1,67	1,63
Pr ₂ O ₃	0,48	0,45
Ag ₂ O	0,03	0,03
SnO ₂	0,02	0,02
TeO ₂	0,23	0,23
Eu ₂ O ₃	0,39	--
UO ₂	-	0,06
ThO ₂	-	0,31
CdO	-	0,03
RuO ₂	-	0,99
Pd	-	0,6
Total	100,00	100,00

Ce verre a été élaboré par Sophie Schuller (CEA Marcoule). Les précurseurs ont été mélangés puis portés à 1 200 °C dans un creuset Pt-Rh-Y pendant 3 heures avec agitation mécanique. Le verre a ensuite été coulé sur plaque métallique (vitesse de trempe de l'ordre de 10^3 °C.min⁻¹).

Le verre modèle est un verre de borosilicate enrichi en molybdène et contenant quatre terres rares comme simulants des AM et PF dont trois (europium, néodyme et praséodyme) servent aussi de sondes structurales luminescentes.

b. Synthèse des vitrocéramiques

En se basant sur les travaux de Xavier Orlhac [12-14] qui a étudié les phénomènes de cristallisation par traitement thermique dans les verres de types R7/T7, deux séries de traitements thermiques sur le verre modèle ont été réalisées dans un four Vecstar VTF7/SP afin d'obtenir une vitrocéramique. Les deux vitrocéramiques SR01 et SR06 en particulier utilisées pour cette étude ont été obtenues après un traitement à 800 °C pendant respectivement 64 et 120 h. Cette température a été déterminée à partir des courbes de nucléation réalisée par Orlhac sur des verres de borosilicate (de plus amples détails sur l'ensemble des traitements thermiques réalisés sont donnés en annexe III).

Les images microscopie à balayage en électrons secondaires (MEB BSE) et les analyses par microsonde montrent que les seules phases cristallines présentes sont les deux formes morphologiques (bipyramidale et en aiguille) de la powellite décrites par Orlhac [13] (Figure 7). Les cristaux de powellite sont présents sous la forme d'aiguilles à section cruciforme (Figure 7a b) ou de bipyramides à base carrée (Figure 7c) dans l'ensemble de l'échantillon (Figure 7d).

Une analyse par microsonde des cristaux de la vitrocéramique SR01 (Tableau 3) a permis de déterminer une composition moyenne des cristaux : $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ (cf. Annexe IV). L'analyse par spectroscopie Raman confirme que toutes les principales bandes du spectre de ces cristaux correspondent bien à celles de la powellite (Figure 8). Un épaulement vers 920 cm⁻¹ pourrait correspondre à une contribution du sodium au spectre Raman. Cependant, l'absence sur le spectre des cristaux de la

vitrocéramique des autres bandes caractéristiques de Na_2MoO_4 laissent penser qu'ils sont bien de structure powellite.

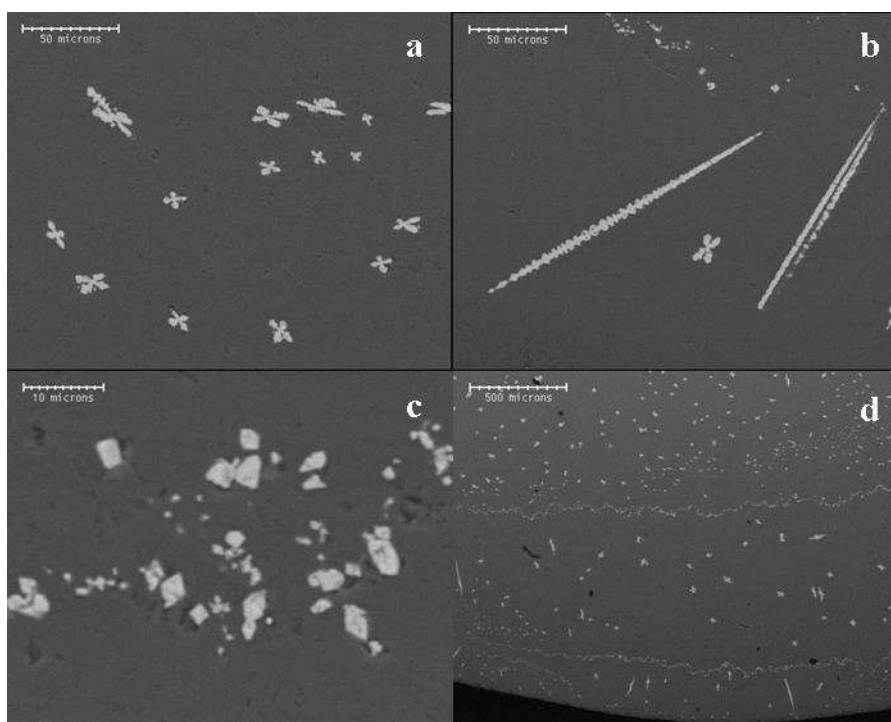


Figure 7: Micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) de la vitrocéramique SR06.

Tableau 3 : Composition des cristaux de la vitrocéramique SR01 et formulation de la phase modèle synthétisée. Le chiffre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale. La quantité d'oxygène est déduite par différence puis la composition molaire de la powellite est déterminée après normalisation de la valeur en oxygène à 4.

Pourcentage atomique	Analyse WDS des cristaux SR01	Formule de la phase modèle synthétisée
O	4,00	4,00
Ca	0,69 (3)	0,76
Mo	0,72 (4)	1,00
Sr	0,10 (4)	0,10
Na	0,088 (8)	0,07
Nd	0,03 (2)	0,02
Pr	0,024 (3)	0,02
La	0,02 (2)	0,02
Eu	0,007 (1)	0,01
B	0,45 (5)	0,00
autres	0,06	0,00

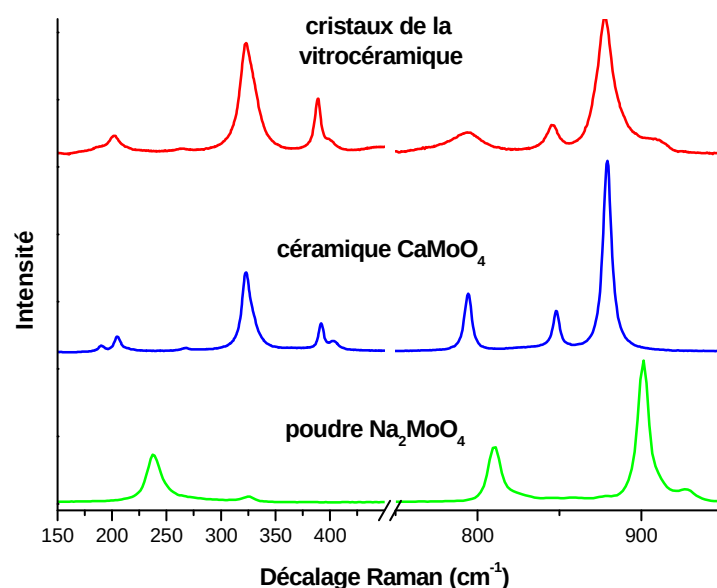


Figure 8 : Spectres Raman des cristaux de la vitrocéramique (rouge), d'une céramique de type CaMoO_4 (bleu) et de la poudre commerciale de Na_2MoO_4 ALDRICH CAS 7631-95-0 (vert).

Une vitrocéramique contenant des cristaux micrométriques est obtenue après traitement thermique du verre modèle, verre de borosilicate enrichi en molybdène et terres rares. La phase cristalline de cette vitrocéramique est de type CaMoO_4 mais sa composition est plus complexe. Elle incorpore notamment des terres rares (Eu, La, Nd, Pr), du strontium et du sodium. Les terres rares simulent les actinides mineurs.

2. Verre analogue à la matrice de la vitrocéramique

La cristallisation de powellite a un impact sur la composition de la matrice (la nature de cet impact est détaillée dans le chapitre II de cette thèse). Il est donc nécessaire pour déterminer le comportement de la matrice vitreuse, et notamment son gonflement, de synthétiser un verre ayant sa composition, déterminée comme pour les cristaux, par microsonde électronique (cf. [Annexe IV](#)).

Ce verre, appelé verre résiduel, a été synthétisé dans un creuset Pt/Au suivant le programme de chauffe précisé dans la Figure 9.

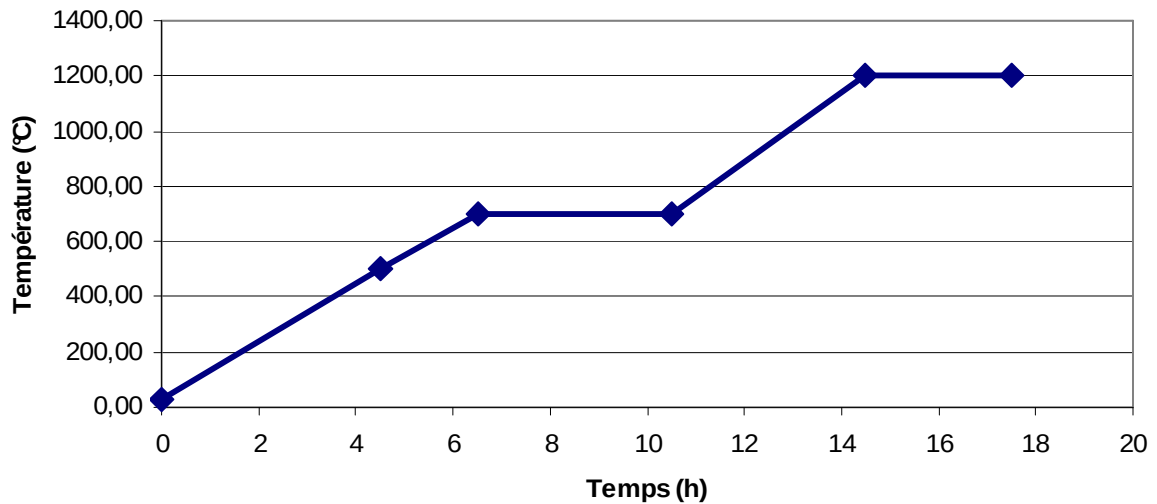


Figure 9 : Programme de chauffe pour la synthèse du verre résiduel.

Une petite partie du verre fondu est coulée sur plaque (Figure 10), le reste (Figure 11) est coulé dans un creuset en graphite préchauffé à 520 °C. Ce creuset est ensuite recuit à 520 °C pendant 1 h.

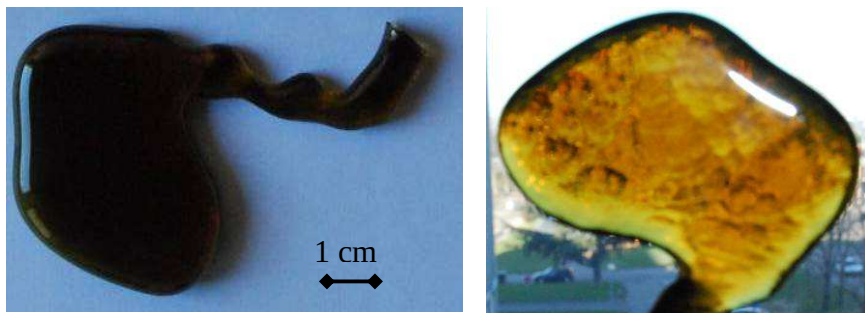


Figure 10 : Verre résiduel coulé sur plaque (en lumière réfléchie et transmise).



Figure 11 : Verre résiduel coulé dans un creuset graphite préchauffé à 520 °C.

Les analyses par spectroscopie Raman (Figure 12), confirment que ce verre est bien similaire à la matrice vitreuse de la vitrocéramique. La bande Raman caractéristique, à 925 cm^{-1} , de la présence de molybdène dans un verre est visible sur le spectre du verre modèle mais absente sur ceux de la matrice et du verre résiduel.

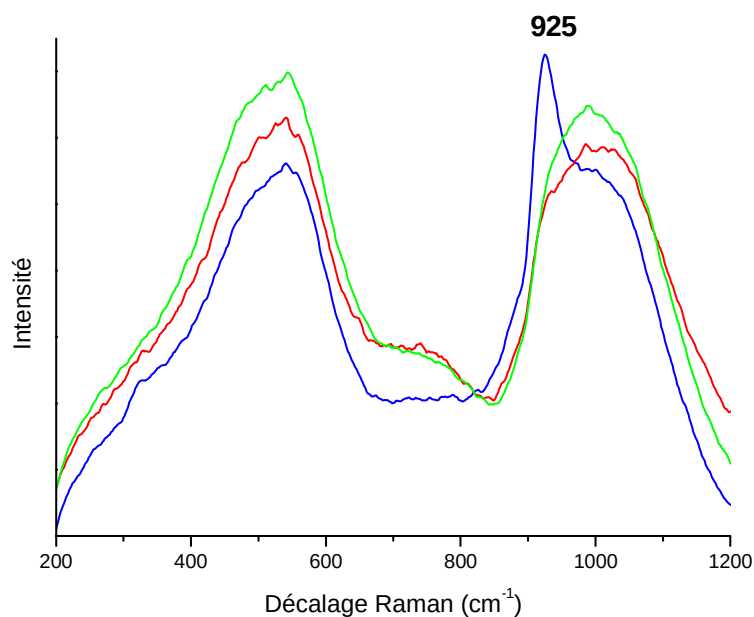


Figure 12 : Spectres Raman des verres S (bleu), résiduel S (vert) et de la matrice de la vitrocéramique SR01 (rouge).

Le verre résiduel est un verre de même composition que la matrice vitreuse de la vitrocéramique. Il est nécessaire à l'étude du comportement de la matrice sous irradiation, notamment son gonflement.

3. Les phases cristallines de type powellite

Lors de sa cristallisation au sein d'une matrice vitreuse de confinement, la powellite (CaMoO_4), subit les effets de l'incorporation d'éléments chimiques comme les terres rares (substituant les actinides mineurs) puis les effets des désintégrations α .

Deux types d'échantillons ont été utilisés. Comme le CaMoO_4 ou powellite est un minéral naturel présent à la fois sous forme de monocristaux automorphes et sous forme de nodules ayant intégré divers éléments mineurs ou traces durant leur croissance, ces échantillons ont été étudiés pour déterminer certaines propriétés physiques (spectroscopie Raman orientée) ou chimiques (incorporation de divers éléments à la structure CaMoO_4).

Cependant, afin de mieux comprendre les effets de l'incorporation de divers éléments dans une structure de type powellite, des céramiques de composition allant de CaMoO_4 à $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ ont été synthétisées. Certaines de ces céramiques ont ensuite été irradiées afin de simuler les effets des désintégrations α sur leur

structure. Cette partie présente les échantillons naturels utilisés et décrit le protocole de synthèse des céramiques de type powellite.

a. Analogues naturels

Les gisements naturels contenant des cristaux de type powellite sont nombreux (Inde [70, 71], Kazakhstan [72]). Les cristaux peuvent se trouver sous forme de monocristaux automorphes translucides dans les gisements indiens (Figure 13a,b) et sud américains (Figure 13c) pouvant dans certains cas être de qualité gemme et facettés comme pierres fines, ou également sous forme de petits grains opaques dans des gisements du Kazakhstan (Figure 13d). Les particularités de ces différents cristaux ont permis de déterminer les propriétés physiques et chimiques de la phase powellite. Deux types d'échantillons ont donc été particulièrement étudiés. Les monocristaux indiens automorphes et purs chimiquement ont servi à établir des spectres de référence en photoluminescence (intrinsèque), en spectroscopie Raman orientée et en diffraction des rayons X tandis que les échantillons kazakhs contenant de l'U, du Pb ainsi que certaines terres rares ont permis de suivre les conséquences de l'incorporation de divers éléments chimiques et de l'auto irradiation dans une structure de type powellite.



Figure 13 : Photos de cristaux de powellite indiens (a, b), chilien riche en cuivre (c) et kazakhe (d).

i. Powellite indienne : paragenèse et description

Les monocristaux indiens sont la plupart du temps automorphes et translucides (Figure 13a et b) souvent associés à de l'appophyllite $((K,Na)Ca_4Si_8O_{20}(F,OH).8H_2O)$. Le principal gisement est situé sur la colline Pandulean à Nasik (à 200 km au nord-est de Bombay). Deux collines jumelles portent ce nom mais la powellite ne se trouve que dans une douzaine de carrières sur et autour la colline située à l'ouest de l'autoroute Bombay-Nasik. Leur grande pureté et leur transparence permettent même à certains cristaux d'être taillés sous forme de pierre gemme (Figure 14) malgré une dureté relativement faible de 3,5 (entre la calcite, 3 et la fluorite, 4).



Figure 14 : Monocristal indien de powellite facettée comme pierre gemme.

ii. Powellite kazakhe : paragenèse et description

Le gisement du Kazakhstan d'où ont été prélevés les échantillons de powellite par Sergei Nazarov et Alexander Rogojine (All-Russian Scientific Research Institute of Mineral Resources, Moscou), est celui de Bota-Burum. Ce gisement est plus largement connu pour ses mines d'uranium dont le Kazakhstan est actuellement le troisième producteur mondial après le Canada et l'Australie et avant la Russie [72-74] (Figure 15)

Ces cristaux se sont développés dans un système U/Mo/Ca (Figure 16) au sein d'une série de tuffs uranifères pouvant contenir des molybdates d'uranium tels que - par ordre croissant d'altération supergène et d'hydratation - la sédovite, $U(MoO_4)_2$, la mourite, $UMo_5O_{12}(OH)_{10}$, la calcurmolite, $(Ca,Na)_2(UO_2)_3Mo_2(O,OH)_{11}.nH_2O$, l'iriginite, $UO_2Mo_2O_7.3H_2O$ et l'umohoite, $(UO_2)MoO_4.4H_2O$.

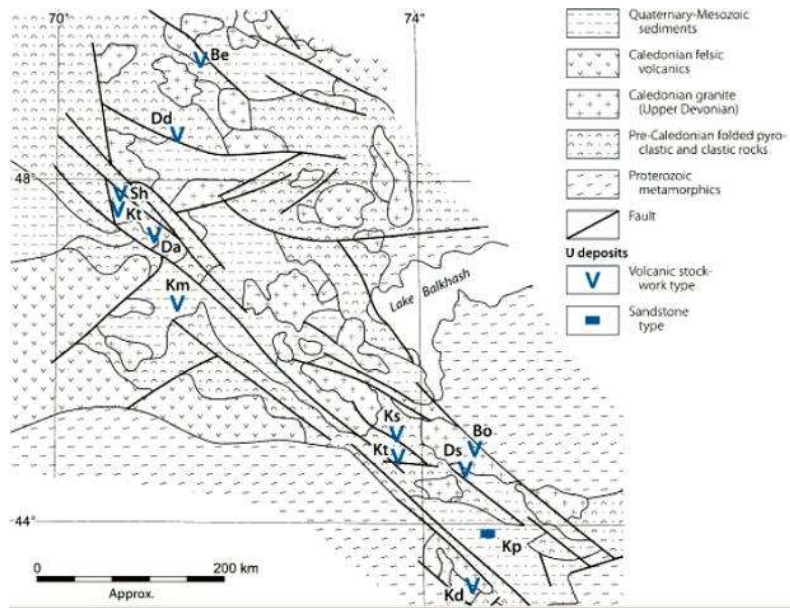


Figure 15 : Localisation du gisement U-Mo de Bota-Burum (Bo) au sud du lac Balkhash au Kazakhstan.

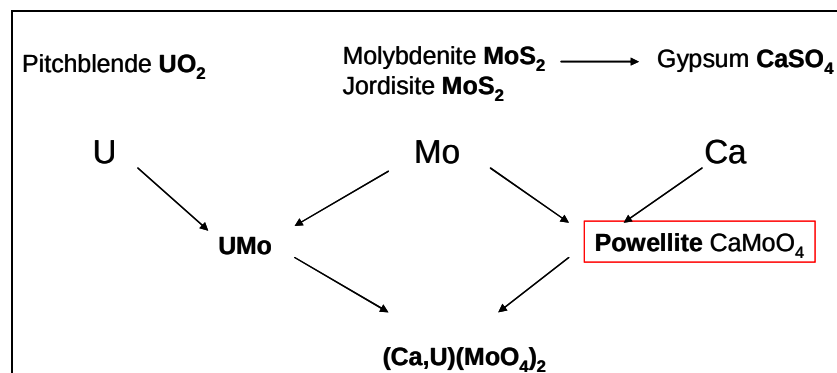


Figure 16 : Paragenèse associée à la powellite kazakhe du gisement de Bota-Burum.

Plusieurs minéralisations uranifères ont eu lieu dans ce gisement. La plus ancienne date du dévonien terminal (350-370 Ma), les plus récentes du carbonifère (310-330 Ma) et la dernière du permien (265-285 Ma) [73].

Les échantillons kazakhs collectés se présentent sous la forme de trois grains nodulaires inframillimétriques. La plupart des analyses ont été réalisées à partir d'un grain monté en résine puis poli (Figure 13d).

Deux types d'analogues naturels ont été utilisés pour cette étude. Des monocristaux indiens purs ont servi à l'étude de la structure CaMoO_4 tandis que des grains kazakhs contenant notamment de l'uranium ont servi à l'étude des conséquences de l'intégration d'éléments dans la structure powellite et de l'auto irradiation.

b. Céramiques

Afin de pouvoir étudier la phase powellite sans être limité par la taille des cristaux (cas de la vitrocéramique) ni le nombre d'échantillons disponibles (cas des cristaux naturels), il a été décidé de synthétiser des céramiques possédant la composition des cristallites de CaMoO_4 de la vitrocéramique. Le but de ces synthèses est donc d'avoir un matériau cristallin modèle pour la phase cristalline des vitrocéramiques mais pluri millimétrique afin de pouvoir mener à bien toutes les caractérisations nécessaires. Ceci implique donc d'obtenir un matériau dense, fritté à un taux de densification (rapport entre densité hydrostatique et théorique) supérieur à 92 % afin de ne pas avoir de porosité ouverte et d'obtenir une surface d'analyse dense et plane. La densité théorique de la powellite pure est de 4,26. Pour les phases les plus complexes, la densité a été calculée à partir des paramètres de maille.

Cette partie présente le protocole de synthèse des céramiques de type powellite. Le protocole utilisé a été développé par Isabelle Bardez-Giboire [75] pour une composition de powellite pure (CaMoO_4) et il a du être adapté pour les compositions les plus complexes. Il s'agit d'une synthèse par voie solide sèche avec calcination puis frittage d'un mélange d'oxydes et de carbonates. Les matériaux synthétisés et leurs propriétés sont présentés dans le chapitre II.

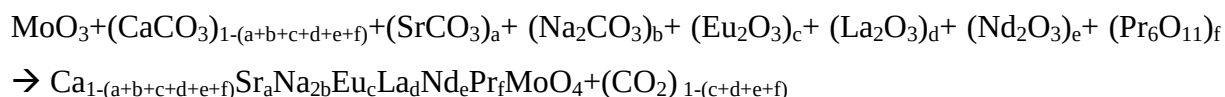
Les compositions synthétisées vont de la phase CaMoO_4 pure à la phase complexe représentative des cristaux de la vitrocéramique en passant par des intermédiaires (Tableau 4). Les différents éléments, terres rares trivalentes d'une part et sodium et strontium divalents d'autre part, sont progressivement incorporés pour étudier pas à pas les conséquences de leur incorporation sur la structure et les propriétés de la powellite.

Tableau 4 : Composition des différents lots de céramiques synthétisés lors de ce travail. Les compositions entre guillemets sont électroniquement déséquilibrées mais correspondent aux proportions de poudres d'oxydes utilisées lors de la synthèse.

Lot	Dénomination	Composition	
CM01	CM	CaMoO ₄	
CM02	CNdM	« Ca _{0,98} Nd _{0,02} MoO ₄ »	non compensée
CM03	CEuM	« Ca _{0,98} Eu _{0,02} MoO ₄ »	non compensée
CM04	CPrM	« Ca _{0,98} Pr _{0,02} MoO ₄ »	non compensée
CM05	CReeM	« Ca _{0,97} Eu _{0,01} Nd _{0,01} Pr _{0,01} MoO ₄ »	non compensée
CM06	CNReeM	Ca _{0,86} Na _{0,07} Eu _{0,01} La _{0,02} Nd _{0,02} Pr _{0,02} MoO ₄	compensée
CM07 CM07b	CSNReeM	Ca _{0,76} Sr _{0,1} Na _{0,07} Eu _{0,01} La _{0,02} Nd _{0,02} Pr _{0,02} MoO ₄	compensée
CM08a CM08b CM08c	CNEuM	Ca _{0,96} Na _{0,02} Eu _{0,02} MoO ₄	compensée
CM09	CEuM	« Ca _{0,99} Eu _{0,01} MoO ₄ »	non compensée
CM10	CSNEuM	Ca _{0,86} Sr _{0,1} Na _{0,02} Eu _{0,02} MoO ₄	compensée

i. Mélange des poudres

Les oxydes (MoO₃, Eu₂O₃, La₂O₃, Nd₂O₃, Pr₆O₁₁) et les carbonates (CaCO₃, SrCO₃, Na₂CO₃) nécessaires à la synthèse de la formule désirée sont mélangés dans les proportions stœchiométriques en tenant compte de la pureté des réactants selon la formule ci-dessous (avec si nécessaire un excès en O) :



Avec $b = \frac{c+d+e+f}{2}$ car lorsqu'il est présent, Na joue envers les terres rares le rôle

de compensateur de charge dans la structure.

L'homogénéisation des poudres est faite au mortier en porcelaine pendant 5 min puis au vibrobroyeur à boulets (en zircone) pendant 15 min à 20 Hz sauf pour certains lots de CEuM, CNEuM, CSrEuM et CSNReeM pour lesquels l'homogénéisation n'a pu se faire qu'au mortier. Ceci a son importance sur l'homogénéité des pastilles frittées (cf. chapitre II).

ii. Calcination

Le mélange de poudres ainsi obtenu est ensuite calciné suivant le protocole suivant :

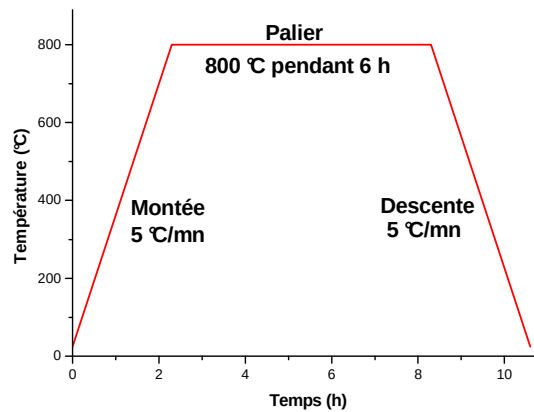


Figure 17 : Programme de chauffe pour la calcination des poudres tel qu'optimisé pour CaMoO_4 [75].

Ce protocole a été déterminé pour de la powellite pure (CaMoO_4) mais les analyses en diffraction de rayons X montrent qu'il mène également à la formation de powellite pour des compositions plus complexes (Figure 18).

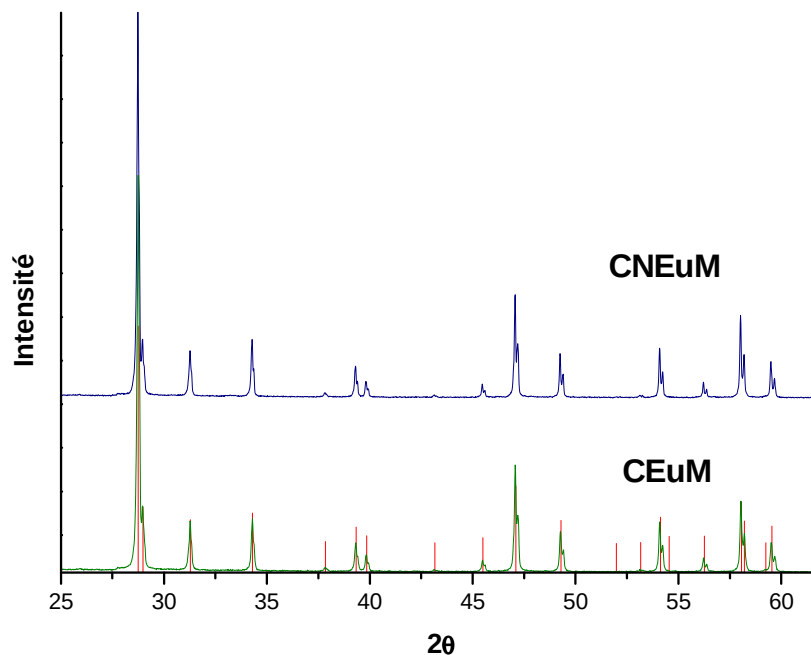


Figure 18 : Diffractogramme DRX des céramiques CEuM (vert) et CNEuM (bleu). Les pics de diffraction caractéristiques de la powellite sont représentés en rouge (fiche ICDS 022351).

Certaines phases secondaires peuvent cependant être présentes, des molybdates de terres rares pour les céramiques CEuM, CNdM, CPrM et CReeM et du SrMoO_4 pour certains

lots contenant du strontium. Dans le cas du SrMoO_4 la présence de cette phase est due à la mauvaise homogénéisation des lots (voir paragraphe précédent).

iii. Broyage

Pour éliminer les agglomérats au sein de la poudre et augmenter la surface réactive des grains en vue d'un frittage optimal, les poudres calcinées ont été broyées au broyeur planétaire, sous eau. Les poudres sont placées dans un pot avec 3 billes de 20 mm de diamètre en présence de 150 ml d'eau. Le broyage s'effectue pendant 1 h à 300 tr/min. Après broyage, les poudres sont placées à l'étuve à 120 °C pendant une nuit pour évaporer l'eau apportée durant le broyage.

Des analyses de DrX ont été systématiquement réalisées sur les poudres broyées afin de vérifier que le broyage n'altère pas leur structure.

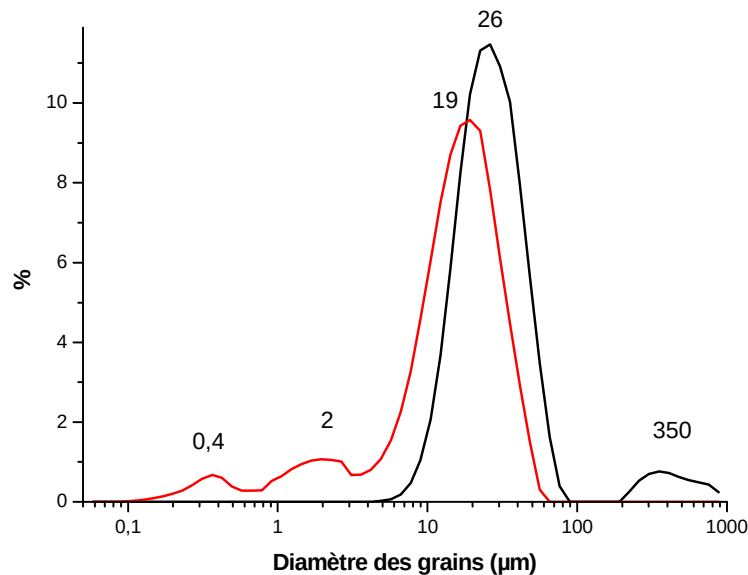


Figure 19 : Répartition des différentes populations de taille des grains de la poudre calcinée avant (noir) et après (rouge) broyage planétaire mesurée par granulométrie laser par analyse sous agitation et sous ultrasons.

A l'issue du broyage, une analyse de la répartition des grains a été réalisée par granulométrie laser sous eau, avec agitation et sous ultrasons. L'apport du broyage planétaire sur la taille des grains de la poudre est significatif (Figure 19). La taille des grains passe d'une répartition à deux populations majoritaires à 350 et 26 µm à une répartition à trois populations majoritaires à 19,2 et 0,4 µm.

iv. Pastillage

La poudre précédemment synthétisée a été précompactée à froid sous forme de pastille crue (la grande majorité des pastilles réalisées ont un diamètre de 13 mm). La pression nécessaire au pastillage a été déterminée avec deux lots, CNReeM et CSNReeM (Figure 20).

En effet, la pression optimale à appliquer pour former la pastille crue est celle conduisant au meilleur taux de densification (TD) sans fracturation du cru au démoulage. Selon la Figure 20 celle-ci a été déterminée à 130 MPa, pression correspondant au début du palier observé sur la Figure 20, pour une pastille de diamètre 13 mm ce qui correspond à une pression de 190 MPa pour une pastille de diamètre 10 mm.

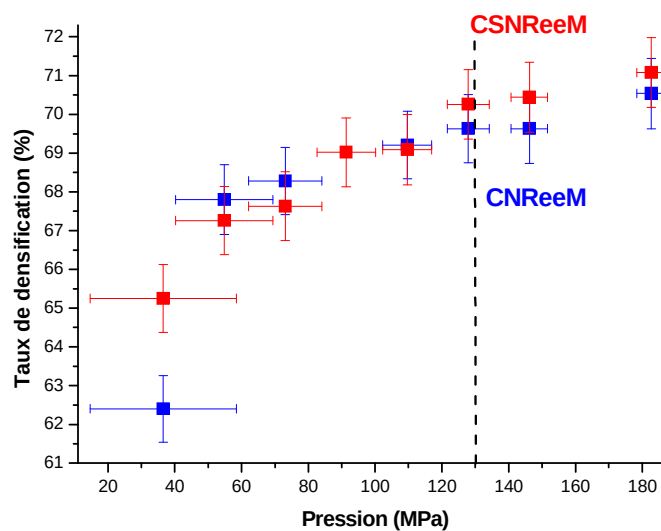


Figure 20 : Variation du taux de densité du cru de diamètre 13 mm en fonction de la pression appliquée pour les poudres des lots CNReeM (bleu) et CSNReeM (rouge). La ligne en pointillé représente la pression choisie pour le pastillage soit 130 MPa.

v. Frittage

La température de frittage est déterminée à partir d'une mesure de dilatométrie. Cette mesure consiste à suivre la variation de hauteur d'une pastille de cru en fonction de la température. La température idéale de frittage est alors déterminée par la vitesse maximale de retrait, point d'inflexion de la courbe hauteur=f(température). En dérivant cette courbe, il est possible de déterminer cette température avec précision. La densification durant le frittage se fait alors par diffusion aux joints de grains.

Les conditions de frittage préalablement optimisées pour la céramique pure CaMoO_4 sont présentées sur la Figure 21.

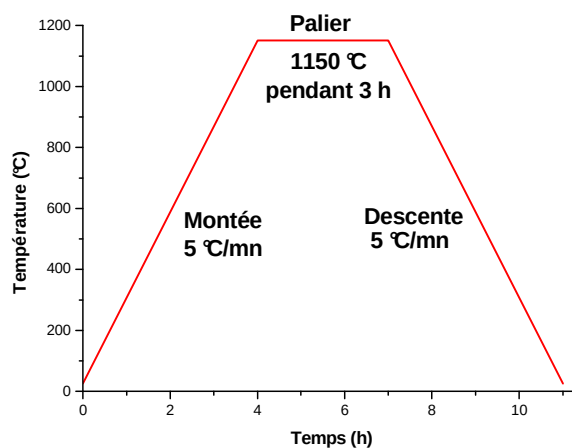


Figure 21 : Programme de chauffe pour le frittage des crus tel qu'optimisé pour CaMoO_4 [75].

Si le frittage semble satisfaisant pour les lots CM, CNdM, CEuM, CPrM et CReeM (taux de densification compris entre 90 et 98 %), c'est-à-dire pour les powellites ne contenant en éléments supplémentaires que des terres rares en faible quantité, les pastilles frittées des lots contenant du sodium présentent une très mauvaise tenue mécanique, bien que leur taux de densification soit bon (compris entre 90 et 99 %).

Une mesure de dilatométrie a donc été réalisée sur une pastille de CSNReeM (composition la plus complexe) (Figure 22). La vitesse maximale de retrait est dans ce cas obtenue pour une température de 1017 °C soit plus de 130 °C en dessous de celle précédemment utilisée (1150 °C).

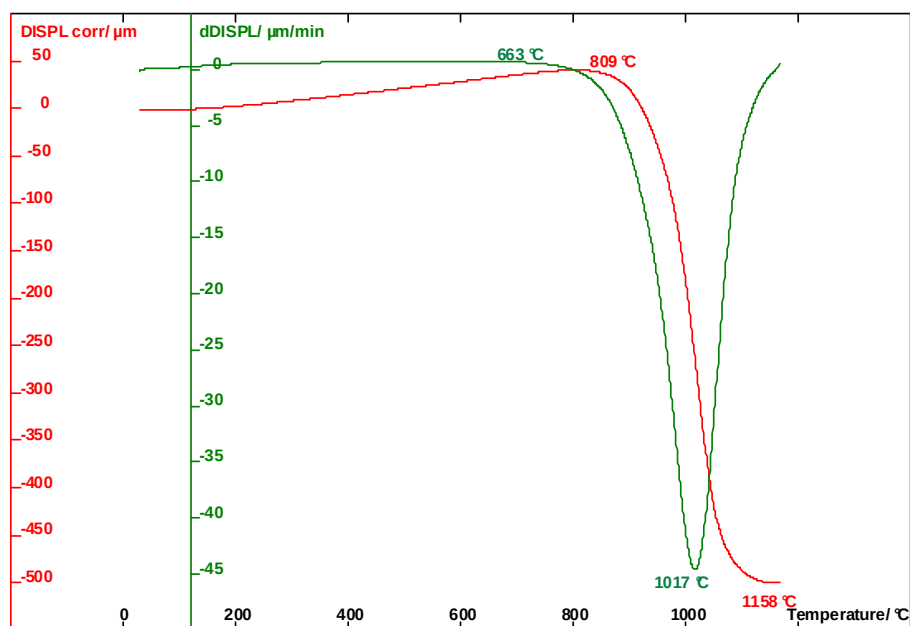


Figure 22 : Détermination de la température de frittage de CSNReeM par dilatométrie. La courbe rouge représente la variation de la hauteur de l'échantillon en fonction de la température appliquée et la courbe verte sa dérivée.

Une température de palier de 1020 °C a donc été utilisée pour synthétiser les lots CNEuM, CSNReeM et CSNEuM. Le Tableau 5 récapitule l'ensemble des lots synthétisés et la Figure 23 montre la photographie d'une pastille de CNdM.

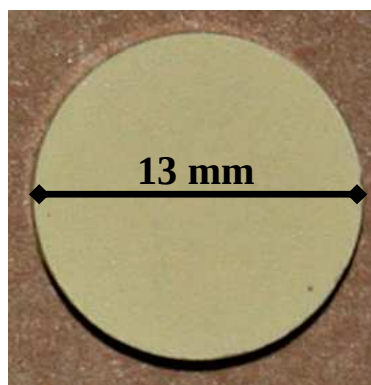


Figure 23 : Photographie d'une céramique CNdM.

Tableau 5 : Caractéristiques des différents lots de céramiques synthétisés. Le TD est le taux de densification. Pour les échantillons les plus friables, le TD n'a pu être mesuré. Pour un lot donné, le TD peut varier de +/- 1 %.

Lot	Dénomination	Frittage	TD (%)
CM01	CM	Montée et descente à 300 °C/h, palier de 3 h à 1150 °C	96-98
CM02	CNdM		96-98
CM03	CEuM		95-97
CM04	CPrM		95-97
CM05	CReeM		95-97
CM06	CNReeM		99
CM07	CSNReeM		99
CM08	CNEuM		non mesuré
CM09	CEuM		90
CM08b-01	CNEuM		90
CM10-01	CSNEuM		94
CM08b-02	CNEuM	Idem précédent	97
CM10-02	CSNEuM	plus un second frittage avec un palier de 4 h à 1150 °C	non mesuré
CM07b-01 et 02	CSNReeM	Montée et descente à 300 °C/h, palier de 3 h à 1020 °C	98
CM08c-01 et 02	CNEuM		94
CM10-03 et 04	CSNEuM		98

Pour toutes les céramiques synthétisées, le taux de densification est supérieur ou égal à 90 %. En faisant varier la température de frittage, il a également été possible d'obtenir des céramiques ayant une bonne tenue mécanique.

vi. Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X montrent que pour toute la série non compensée la phase majoritaire synthétisée est de type powellite. Cependant, pour toutes ces céramiques, la présence en DrX de légers pics correspondant à des phases riches en terres rares est observée sur les diffractogrammes (Figure 24).

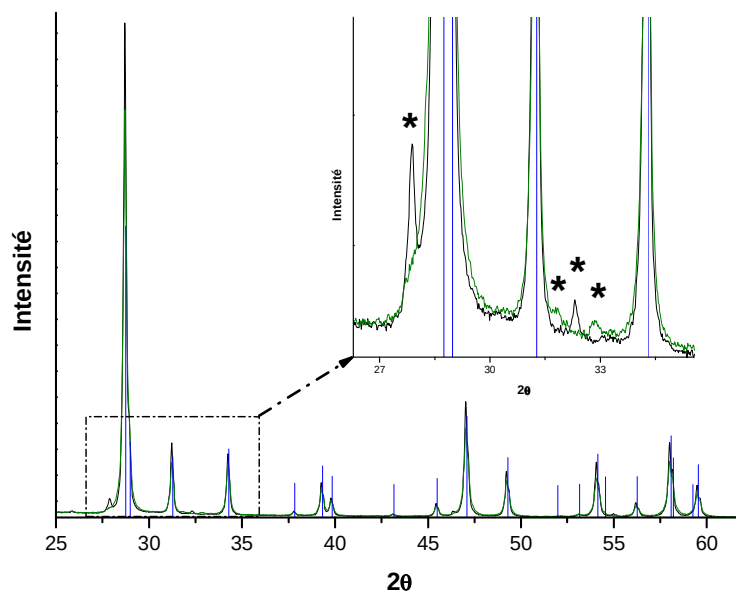


Figure 24 : Diffractogrammes DRX des céramiques non compensées CEuM (vert) et CPrM (noir). Les pics caractéristiques de la powellite (fiche JCPDS 00-029-0351) sont indiquées en bleu. En médaillon, un zoom permet de mettre en évidence la présence de phases secondaires (astérisques).

La diffraction des rayons X (Figure 25) confirme qu'après frittage, pour toutes les synthèses, la seule phase synthétisée est de type powellite. Comme le montre la Figure 25, même les traces de SrMoO_4 présentes après calcination (causées par une mauvaise homogénéisation initiale des poudres) disparaissent après frittage qui a donc une action d'homogénéisation sur la composition des céramiques.

Pour ces céramiques, tous les pics caractéristiques de la powellite pure (fiche JCPDS 00-029-0351) sont bien présents mais décalés vers les faibles angles. Ce décalage est caractéristique d'une augmentation des distances entre les plans atomiques et donc d'une dilation de la maille cristalline. Lorsque la powellite incorpore des éléments, sa structure cristalline reste de même type mais se dilate.

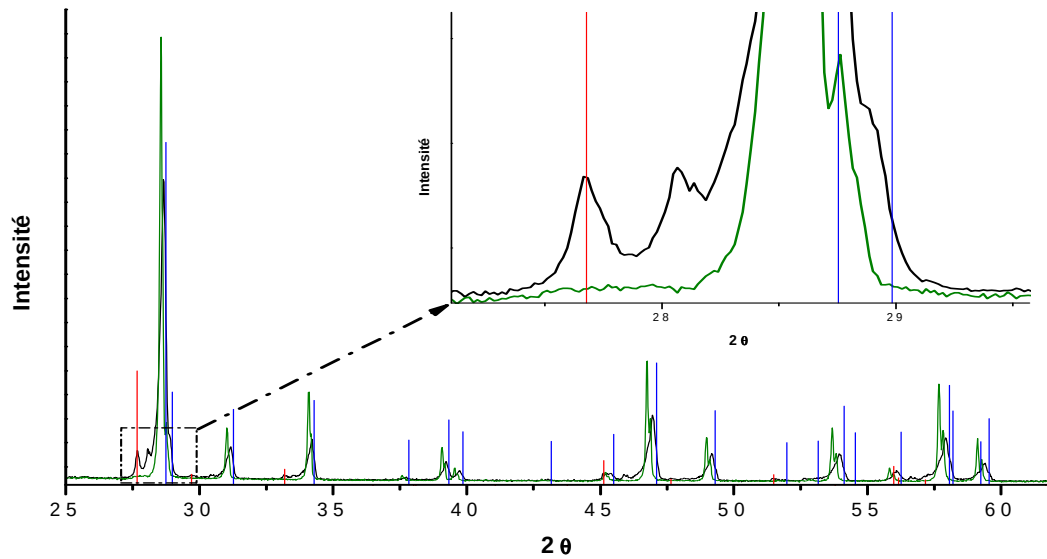


Figure 25 : Diffractogrammes DRX de CSNReeM avant (noir) et après (vert) frittage. Les pics caractéristiques de CaMoO_4 , fiche JCPDS 00-029-0351 (bleu) et SrMoO_4 , fiche JCPDS 00-008-0482 (rouge) sont également représentés. Le zoom en médaillon permet de voir la disparition des phases indésirables après le frittage. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

vii. MEB BSE et EDX

Les clichés réalisés en MEB BSE sur des coupes transversales polies de céramiques frittées de la série non compensée confirment la présence de phases enrichies en terres rares aux joints de grains (Figure 26).

Pour la série non compensée, toutes les terres rares ne se sont donc pas incorporées dans la structure de la powellite. Ces phases minoritaires non désirées ont été identifiées par EDX comme étant des molybdates de terres rares (Figure 27). Leur présence n'est pas très surprenante car lors du mélange des oxydes, les terres rares sont substituées de manière stœchiométrique au calcium et donc en excès de charge. Afin d'être électriquement neutre, la céramique n'a donc incorporé qu'une partie des terres rares, compensée électriquement par des lacunes dans la structure, le surplus cristallisant aux joints de grains.

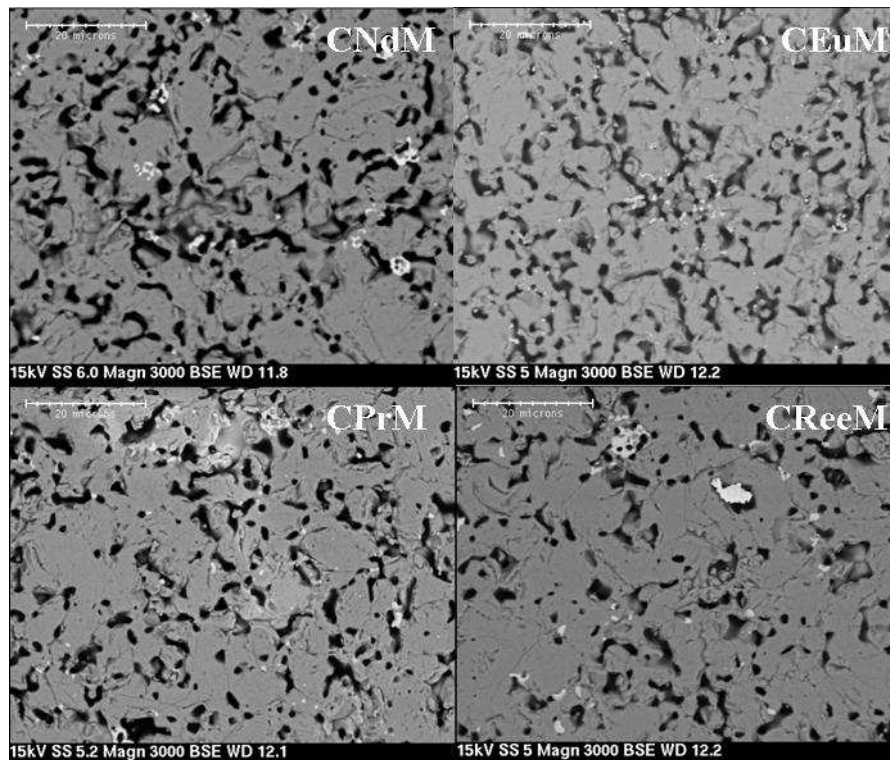


Figure 26 : Clichés MEB (BSE) du cœur des différentes céramiques non compensées mettant en évidence la polycristallinité (phases riches en terres rares plus claires, blanches) et la porosité (sombre).

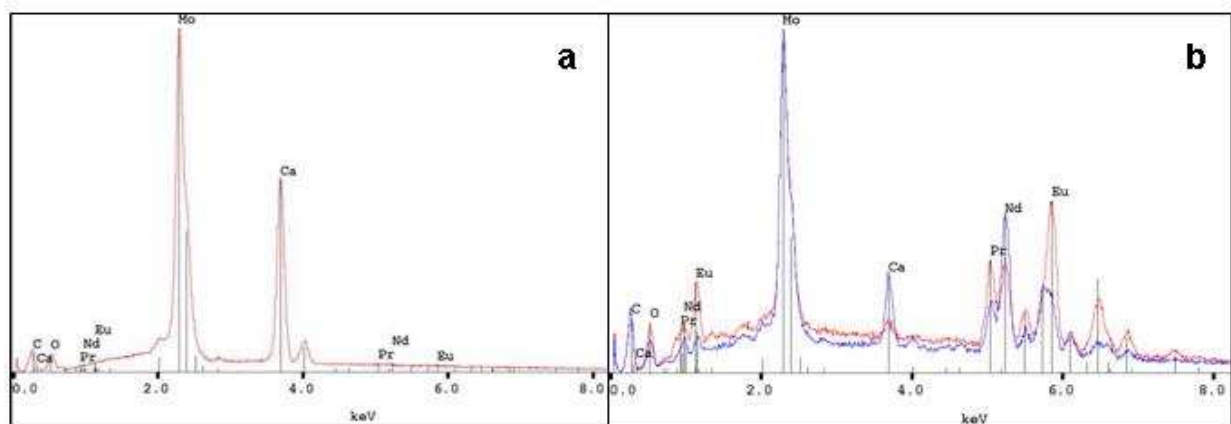


Figure 27 : Spectres EDX de la phase majoritaire (a) et de deux phases accessoires indésirées présentes aux joints de grains (b) pour la céramique CReeM.

Contrairement à la série non compensée, pour la série compensée, la quasi-totalité des terres rares est incorporée à la structure et lors d'une analyse MEB seulement très peu de molybdates riches en terres rares sont observables aux joints de grain. Ces phases non souhaitées sont toutefois observables sur CNEuM et CSNEuM (Figure 28) et sont certainement dues au mélange imparfait des poudres lors de la synthèse de la phase.

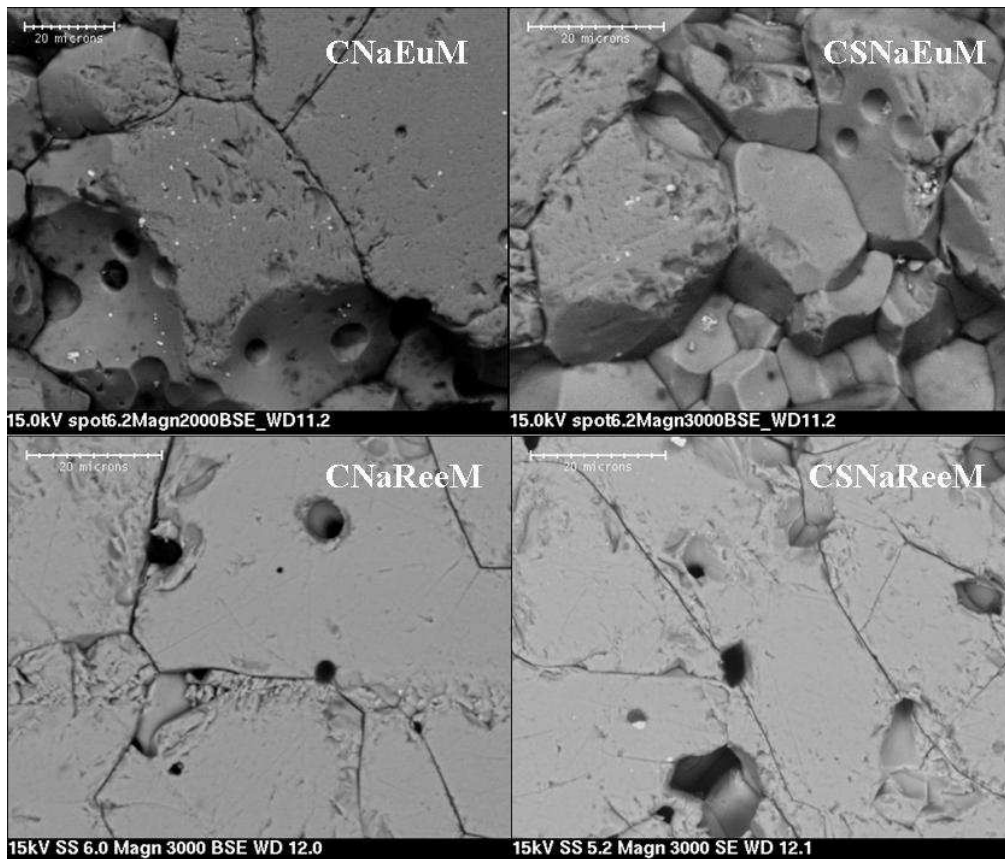


Figure 28 : Clichés MEB (BSE) du cœur des différentes céramiques compensées mettant en évidence la polycristallinité (phases riches en terres rares plus claires, blanches) et la porosité (sombre).

Comparées aux céramiques non compensées (Figure 26), les céramiques compensées (Figure 28) sont moins poreuses. En effet, leur taux de densification est généralement légèrement supérieur (cf. paragraphe précédent). Pour les céramiques non compensées, plusieurs phases riches en terres rares sont présentes aux joints de grains. Ces phases gênent le frittage par diffusion aux joints de grains. C'est alors un co-frittage qui est réalisé et ceci peut expliquer le plus faible taux de densification observé.

Les analyses réalisées en MEB EDX confirment que la phase synthétisée a bien la composition désirée (Figure 29). Cependant, la teneur en terres rares étant faible, sa mesure est peu précise.

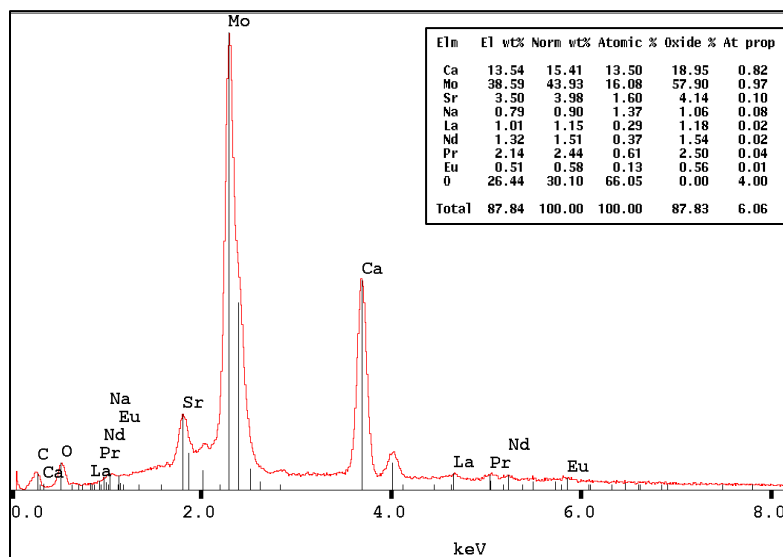


Figure 29 : Spectre EDX de la céramique CSNReeM. En inclusion, l'analyse quantitative réalisée pour ce pointé.

Des céramiques de diverses compositions, allant de CaMoO_4 à $\text{Ca}_{0,76}\text{Sr}_{0,1}\text{Na}_{0,07}\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}$, MoO_4 ont été synthétisées pour étudier les conséquences de l'incorporation de divers éléments dans la structure de la powellite. Certaines de ces céramiques sont destinées à être irradiées pour déterminer les effets des désintégrations α sur la powellite.

La synthèse de monocristaux par méthode de flux aurait pu apporter des informations supplémentaires et a donc été tentée durant la thèse (cf. [annexe V](#)). Cependant, la faible taille des cristaux obtenus ainsi que l'absence de contrôle poussé de leur composition chimique ont fait que cette option n'a pas été approfondie.

II. Techniques d'analyses

Afin de déterminer les conséquences de l'incorporation d'éléments chimiques comme les terres rares dans la structure powellite mais également les effets des irradiations sur la vitrocéramique et ses composants (la powellite et la matrice vitreuse), les échantillons ont été observés à plusieurs échelles. Leurs propriétés ont été caractérisées de l'environnement de certains atomes (photoluminescence), aux propriétés macroscopiques (dureté Vickers, interférométrie optique), en passant par l'ordre à grande et moyenne distances (diffraction des rayons X et spectroscopie Raman respectivement). Des techniques d'imagerie (cathodoluminescence, MEB, microsonde), d'analyses chimiques (MEB EDX, microsonde,

ICPMS) ont permis d'obtenir des données complémentaires sur la chimie des échantillons et sa variation. Cette partie décrit l'ensemble des techniques utilisées durant cette thèse de l'analyse la plus locale, la photoluminescence, jusqu'à l'étude des propriétés macroscopiques.

1. Analyse de l'environnement des terres rares

a. Principe de la photoluminescence

La spectrométrie de luminescence (du latin *lumen*, la lumière) décrit la lumière émise par un échantillon après excitation par différentes sources : laser et lampe UV (photo), électrons (cathodo), ions chargés (iono), frottements (tribo), sons (sono), réactions chimiques (chimi) ou biologiques (bio). Le préfixe photo- indique ici que la source d'excitation est une source lumineuse (à large spectre dans le cas d'une lampe UV ou source monochromatique ponctuelle laser) [76].

Lorsqu'un ion qui possède des couches électroniques non complètes reçoit une certaine quantité d'énergie, il passe d'un état de référence à un état excité. Sa désexcitation peut alors se faire de deux façons différentes :

- transitions non radiatives : émission de phonons
- transitions radiatives : émission de photons

Ces transitions se font suivant des niveaux discrets d'énergie qui sont très bien documentés, notamment pour les terres rares (Figure 30).

La nature du site cristallin dans lequel se trouve la terre rare a également un effet sur la luminescence. En effet, l'influence du champ cristallin entraîne la décomposition de certains niveaux d'énergie en sous-niveaux Stark. En étudiant précisément ces sous-niveaux, il est donc théoriquement possible de remonter au nombre et au type de sites occupés par la terre rare luminescente. Ceci est particulièrement vrai pour l' Eu^{3+} et ses transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (J compris entre 0 et 6), chaque niveau $^7\text{F}_J$ étant décomposé en $2J+1$ sous-niveaux Stark (Figure 31).

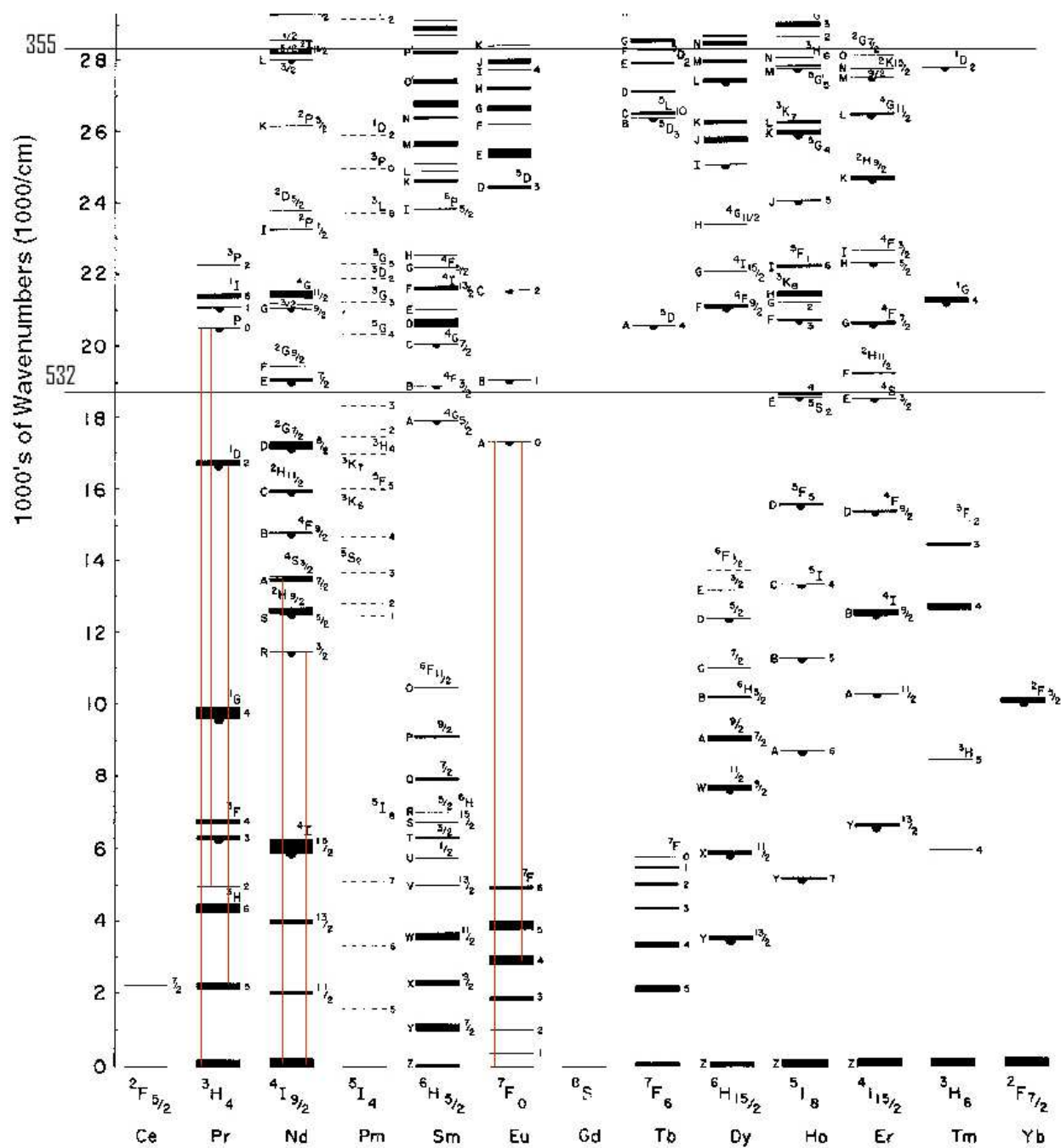


Figure 30 : Niveaux d'énergie des terres rares [77].

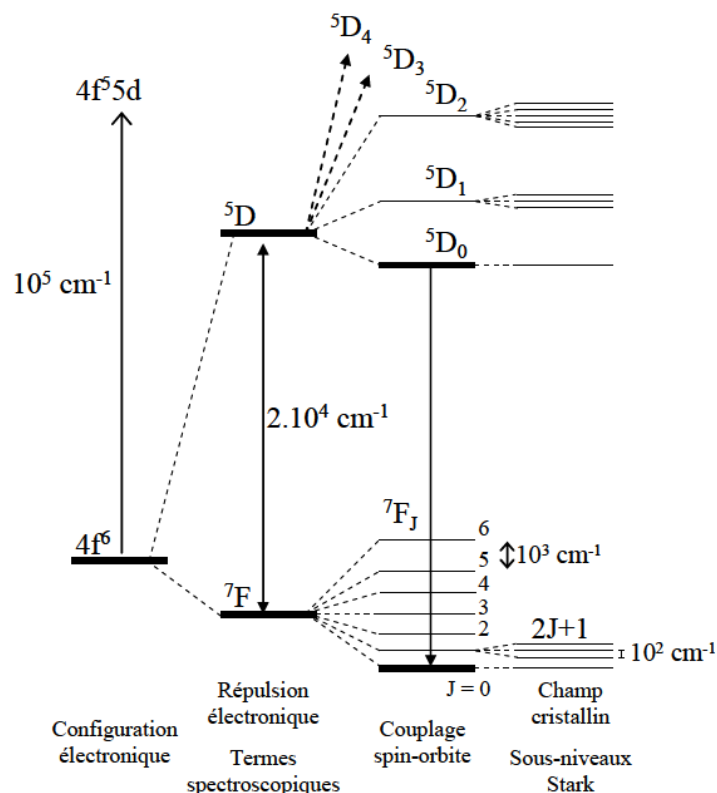


Figure 31 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre [52].

Le niveau ${}^7\text{F}_0$ ne possédant qu'un seul sous-niveau Stark, le nombre de composantes de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est directement lié au nombre d'environnements de l' Eu^{3+} dans l'échantillon sondé (une composante par site cristallin). L'étude des 3 sous-niveaux Stark de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et les 5 sous-niveaux Stark de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ peut ensuite permettre, si leur nombre n'est pas trop important, de remonter aux caractéristiques de chaque site cristallin.

L'eupromium a donc été la terre rare la plus étudiée durant cette thèse comme sonde structurale de la phase powellite. Cependant, même si ses spectres de luminescence sont plus difficiles à interpréter, Nd^{3+} a lui aussi beaucoup été étudié en complément.

L'ensemble des transitions lumineuses observées durant ce travail pour les trois terres rares (Eu^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+}) ainsi que pour le groupement molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ est regroupé dans l'annexe VI.

b. Isolement des signaux des différentes terres rares et mesure des durées de vie grâce à la résolution en temps

La difficulté pouvant être rencontrée sur certains échantillons (dont la powellite) est la superposition de divers signaux de luminescence. Le Pr^{3+} et l' Eu^{3+} par exemple possèdent chacun plusieurs transitions aux alentours de 600 nm. L' Eu^{3+} peut être isolé en excitant l'échantillon à 532 nm par exemple, car le Pr^{3+} n'est que très peu excité par cette longueur d'onde. Mais dans un matériau contenant les deux terres rares, le Pr^{3+} ne peut être isolé de cette manière. Or, il est nécessaire de connaître les différentes caractéristiques de chaque élément luminescent afin de ne pas tirer de conclusions erronées à cause de potentielles superpositions des signaux de luminescence des différentes terres rares.

L'idée est donc de se servir de la durée de vie des signaux de luminescences, caractéristique intrinsèque à chacune d'entre elles. L'exemple utilisé ici est celui d'un échantillon de $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ (Tableau 6).

Tableau 6 : Durée de vie de plusieurs centres luminescents dans une matrice CaMoO_4 .

Centre luminescent	$\tau_{1/2}$ (μs)
MoO_4^{2-}	15
Pr^{3+}	20
Eu^{3+}	370

En utilisant un laser pulsé à 10 Hz et en choisissant la bonne fenêtre d'acquisition (choix du moment où l'acquisition commence, et du temps qu'elle dure), il est donc possible d'isoler les signaux des différents centres luminescents (Figure 32).

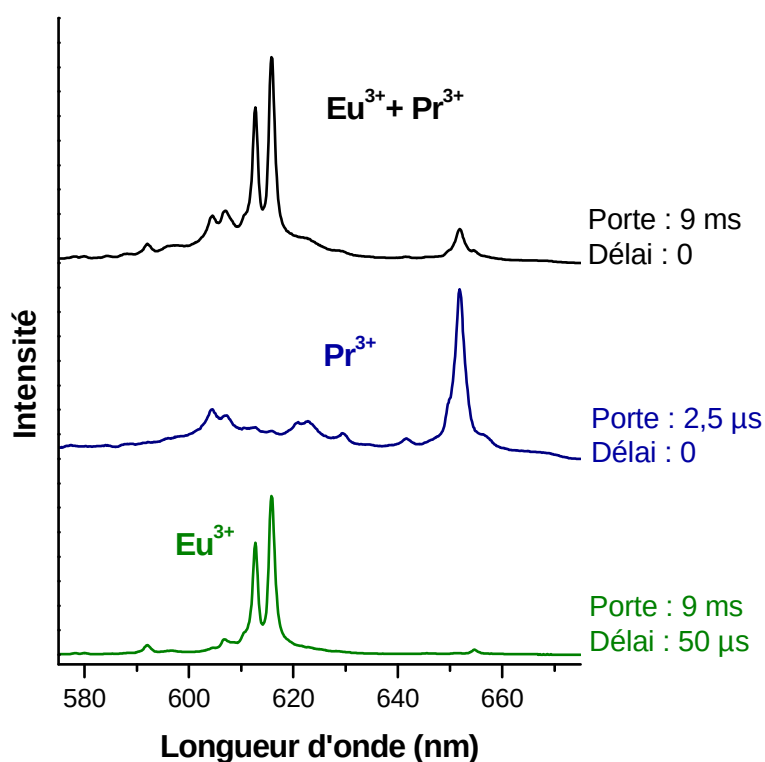


Figure 32 : Spectres de luminescence résolus en temps d'une céramique tridopée $\text{CaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ pour une excitation laser de 355 nm.

En effet, afin de séparer les signaux de luminescence de Eu^{3+} de Pr^{3+} , il est nécessaire de commencer l'acquisition après que la luminescence de Pr^{3+} soit éteinte. Cette dernière ayant une durée de demi-vie d'environ 20 μs , un délai de 50 μs suffit à faire disparaître son signal du spectre. Pour isoler le signal du Pr^{3+} , la technique utilisée est de fermer la porte. En effet, comme Pr^{3+} a une durée de vie beaucoup plus courte que Eu^{3+} , au bout de par exemple 2,5 μs , le détecteur reçoit beaucoup plus de signal provenant de Pr^{3+} que de Eu^{3+} .

Par contre, si ce même échantillon est excité à 266 nm (Figure 33), alors le centre luminescent MoO_4^{2-} est lui aussi excité, mais on ne peut pas séparer son signal de luminescence (la large bande centrée vers 520 nm) de celui du Pr^{3+} car leurs demi-vies sont trop proches.

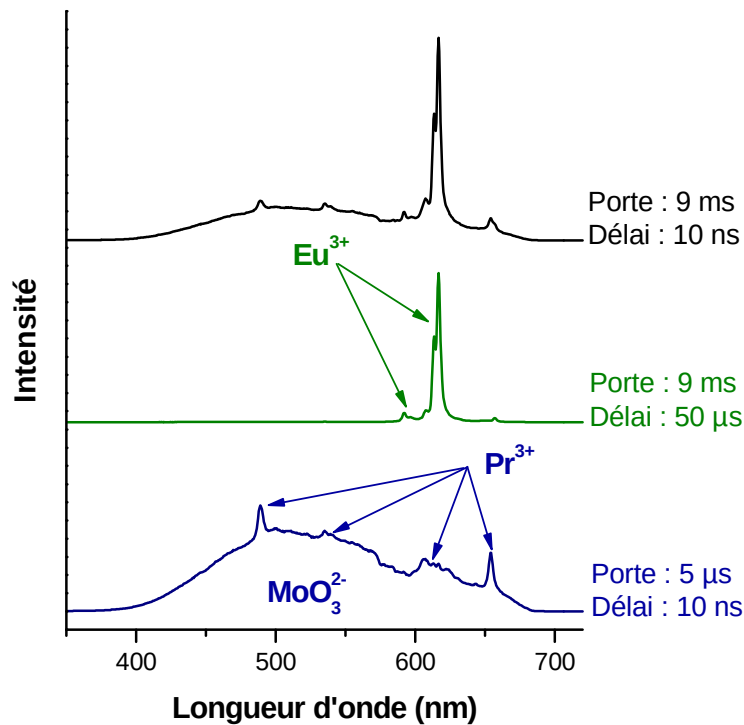


Figure 33 : Spectres de luminescence résolus en temps d'une céramique tridopée $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ pour une excitation laser de 266 nm.

En regardant en détail les spectres de la Figure 33, une quatrième contribution peut être aperçue. En effet, le signal de luminescence du Nd^{3+} n'est pas dans cette gamme de longueur d'onde mais des bandes d'absorption le sont, et ce sont ces bandes d'absorption qui « creusent » la bande d'émission du MoO_3^{2-} entre 570 et 590 nm.

c. Analyses *in-situ* sous irradiation par ionoluminescence

Dans le cadre de l'ionoluminescence (IBIL, *Ion Beam Induced Luminescence*), la mesure de luminescence se fait *in-situ* sous le faisceau d'irradiation et c'est le faisceau d'ions qui remplace le laser monochromatique comme source d'énergie pour exciter l'échantillon. La profondeur d'échantillon excitée est donc celle irradiée par le faisceau.

Ce phénomène d'ionoluminescence a été observé depuis toujours sur tous les implantateurs et c'est même le signal d'ionoluminescence d'un échantillon de verre de silice SiO_2 qui sert à aligner le faisceau, mais très peu de personnes ont essayé de l'enregistrer. Comme pour une implantation classique, l'échantillon est placé dans une cellule mise sous vide. Il a cependant fallu créer une cellule qui permette également l'acquisition du signal grâce à une fibre optique (Figure 34).

Même si cette technique n'est qu'à un stade exploratoire et n'a pas été un axe prioritaire de la thèse, j'ai aidé au développement de la cellule et à l'acquisition des premiers spectres.

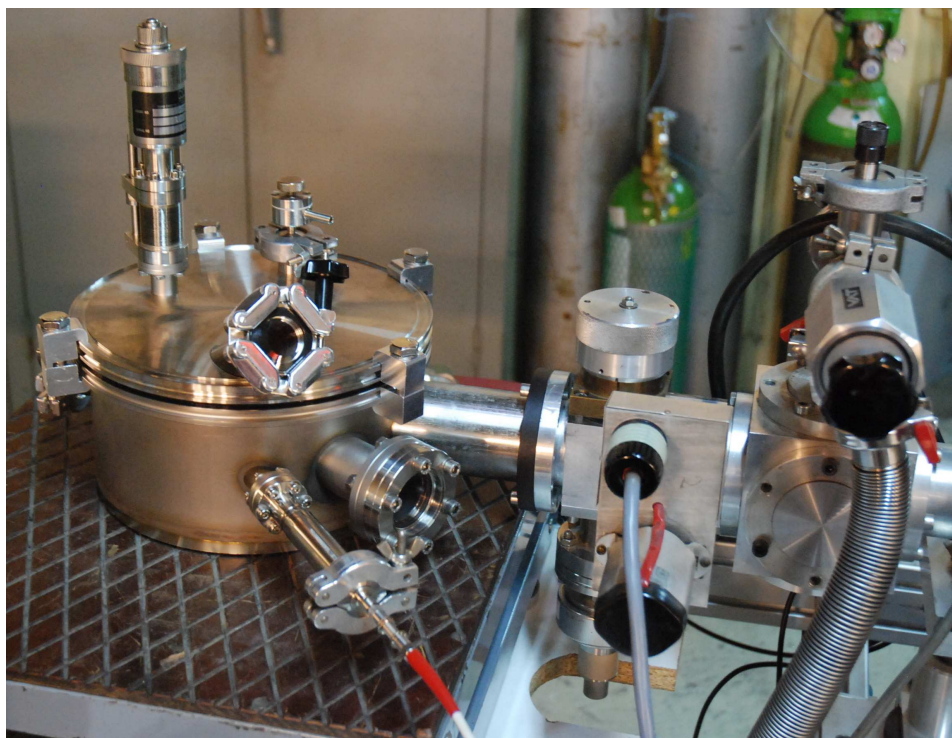


Figure 34 : Cellule d'ionoluminescence montée sous faisceau d'ions (accélérateur Van de Graff, IPNL).

La photoluminescence permet de caractériser les sites cristallins dans lesquels se trouvent les terres rares. Leurs bandes d'émissions fines sont en effet sensibles aux modifications de l'environnement de l'élément.

La terre rare la plus utilisée est l' Eu^{3+} car une de ces transitions (la $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) présente la particularité d'avoir pour nombre de composantes, le nombre de sites cristallins dans lequel est présent l' Eu^{3+} .

Enfin, la luminescence des terres rares est un bon marqueur de la cristallinité du matériau irradié. En effet, dans un amorphe, les raies fines laissent place à de larges bandes.

2. Analyse de l'ordre structural à moyenne distance

L'analyse de l'ordre structural à moyenne distance se fait grâce à la spectroscopie Raman. Son principe est assez simple. Le matériau à analyser est placé sous un faisceau laser. Une très faible partie de la lumière diffusée l'est alors de manière inélastique après interaction avec les modes de vibration interatomiques et sa longueur d'onde est augmentée (diffusion Stokes) ou diminuée (diffusion anti-Stokes) de la valeur de la longueur d'onde du mode de vibration excité (Figure 35).

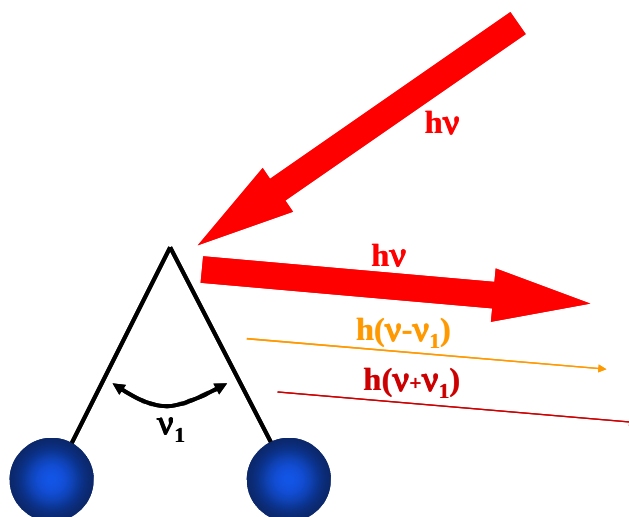


Figure 35 : Représentation schématique de l'effet Raman. Une lumière incidente d'énergie $h\nu$ excite une molécule diatomique ayant un mode de vibration intrinsèque de fréquence ν_1 .

Le paragraphe précédent peut suffire à comprendre le principe de cette technique. Cependant, pour bien cerner les variations de spectres rencontrées ainsi que les effets d'orientation causés par la structure quadratique de la powellite, il est nécessaire de rentrer un peu plus dans le détail.

a. Principe de la spectroscopie Raman

Le principe de la spectroscopie Raman peut se décrire de deux manières différentes : classique et quantique [78].

Dans le traitement classique, la vibration d'une molécule diatomique est modélisée par un oscillateur libre ayant une fréquence de vibration ν_1 . Le moment dipolaire $\vec{P}$ de la molécule induit par le champ électrique $\vec{E}$ du faisceau lumineux incident s'écrit sous la forme :

$$P = \alpha E$$

Avec α un tenseur de rang 2 représentant la polarisabilité du réseau. Pour de faibles vibrations, α s'exprime sous la forme :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 + \dots$$

Soit un développement linéaire autour de la position d'équilibre.

Dans cet exemple Q est le déplacement de la molécule qui vibre à une fréquence ν_1 et s'exprime sous la forme :

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t$$

En exprimant le champ électrique sous la forme $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$ (avec ν la longueur d'onde du faisceau incident), le moment dipolaire peut alors s'exprimer ainsi :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_1)t]$$

Le premier terme de cette équation exprime la diffusion Rayleigh, diffusion élastique de la lumière. Cette partie de la lumière diffusée l'est à la même fréquence ν que la lumière incidente.

Une infime partie de la lumière diffusée l'est de manière inélastique et c'est cette diffusion qui est exprimée par le deuxième terme de l'équation précédente, les deux termes entre crochets représentant respectivement les diffusions Stokes et anti-Stokes.

La diffusion Raman n'est effective que si les mouvements de la molécule induisent une variation de sa polarisabilité, c'est-à-dire lorsque $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$.

Dans le traitement quantique, les énergies de vibrations des molécules sont quantifiées par des niveaux discrets. Le faisceau de lumière incidente apporte un quanta d'énergie qui fait passer la molécule d'un état initial n à un état intermédiaire virtuel excité (Figure 36). La désexcitation se fait alors directement par retour à l'état initial n (diffusion Rayleigh) ou vers les niveaux $n+1$ (diffusion Stokes) et $n-1$ (diffusion anti-Stokes).

La représentation quantique permet d'expliquer la plus forte intensité expérimentale de la diffusion Stokes comparée à la diffusion anti-Stokes. En effet, seules les molécules dans un état excité peuvent donner une transition anti-Stokes.

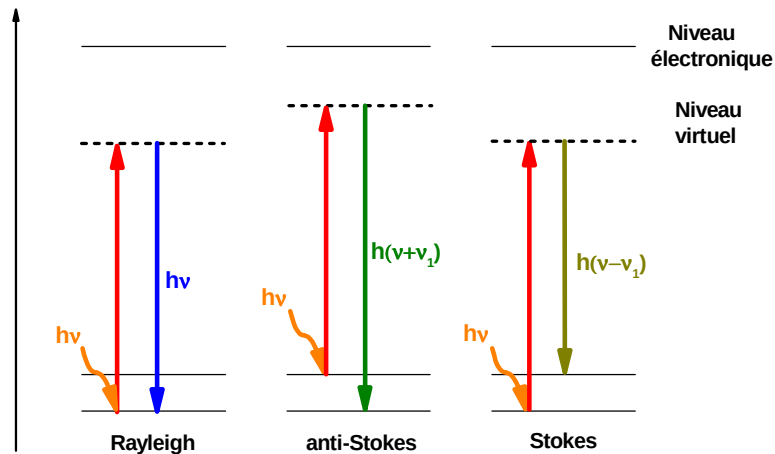
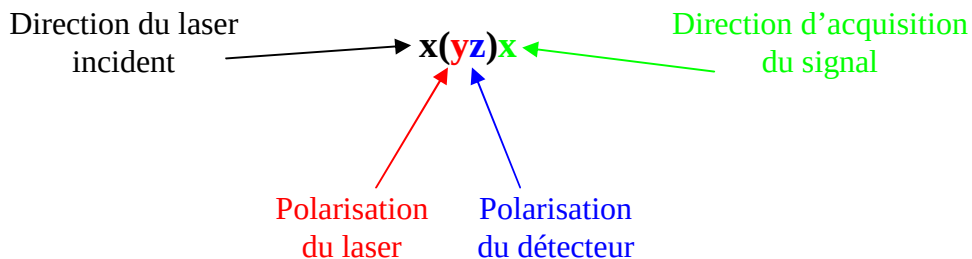


Figure 36 : Représentation quantique des diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes.

b. Effets d'orientation

La structure de la powellite étant quadratique, les spectres Raman sont sujets à l'orientation du cristal par rapport à la direction du laser [79]. Afin de s'y retrouver Porto a défini une notation pour les spectres [80] :



Les lettres x , y et z sont utilisées en minuscule lorsque les axes a , b et c de la structure cristalline sont connus avec la correspondance $a = x$, $b = y$ et $c = z$. Lorsque les axes cristallographiques ne sont pas connus, les lettres X , Y et Z sont utilisées en majuscules. Dans le cadre de cette étude, la diffusion Raman en entrée de détecteur n'est pas polarisée, la lettre R (*random*) est donc placée dans la notation de Porto en lieu et place de la direction de polarisation.

c. Dispositifs expérimentaux

Deux spectromètres Raman ont été utilisés durant cette thèse. Le Renishaw RM1000 a été utilisé pour enregistrer une grande partie des spectres orientés ainsi qu'une partie des spectres de luminescence. Il possède un réseau de 1800 traits/mm permettant une haute résolution spectrale. Le laser (532 nm, laser continu Quantum) est focalisé sur les échantillons

à travers un objectif x50 ou x100. Le signal diffusé est ensuite collecté sur une caméra CCD refroidie par effet Pelletier à travers le même objectif puis une fente de 10 μm pouvant être ramenée à 1 μm lorsque le mode confocal est nécessaire.

Le deuxième spectroscope est un HORIBA Jobin Yvon LabRAM ARAMIS. Deux longueurs d'onde d'excitation ont été utilisées. Un laser UV à 325 nm est couplé à un réseau 2400 traits/mm et à des objectifs x20 et x50, et un laser He-Ne rouge à 632 nm est couplé à deux réseaux (basse résolution 600 traits/mm très peu utilisé et haute résolution 1800 traits/mm) et à des objectifs x50 et x100. Dans les deux cas, le signal est focalisé sur les échantillons à travers l'objectif et est ensuite collecté sur une caméra CCD refroidie par effet Pelletier à travers un *pinhole* pouvant se fermer de 100 μm (mode normal) à 25 μm (mode quasi-confocal). Sur cet appareil, en mode quasi-confocal, la résolution verticale est inférieure à 2 μm .

La spectroscopie Raman permet donc une analyse structurale ponctuelle, rapide et très sensible aux variations des paramètres de maille. En effet toute variation des distances interatomiques entraîne une variation des modes de vibration.

Cependant, pour la powellite, le spectre Raman est surtout le reflet des différents modes de vibration du tétraèdre de MoO_4 . Or, dans un verre contenant du Mo, ce tétraèdre est également présent, et la présence des bandes Raman de la powellite comme marqueur certain de la présence de powellite cristalline peut donc être remise en cause. Ces analyses ont donc été confirmées par une analyse de l'ordre à grande distance par diffraction des rayons X.

3. Analyse de l'ordre structural à grande distance

Pour étudier l'ordre à grande distance d'un matériau, la principale technique utilisée est la diffraction des rayons X. Le principe de la technique est le suivant. Un faisceau incident de rayons X est diffracté par les plans réticulaires (h,k,l) de la structure cristalline suivant la relation [81]:

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin \theta$$

(avec λ la longueur d'onde du faisceau incident, θ l'angle de diffraction et d la distance réticulaire)

En connaissant la longueur d'onde du faisceau incident et en mesurant l'angle de diffraction, les distances entre les plans réticulaires sont calculables permettant notamment de calculer les paramètres de maille.

En fonction du type d'échantillon à analyser (poudre, monocristal, couche fine), le montage expérimental est différent. Les analyses de diffraction de poudres et de céramiques irradiées ont été réalisées au CEA/DEN/DTCD/SECM/LDMC et à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) tous deux situés à Marcoule. La diffraction 4 cercles sur les cristaux naturels a été réalisée sur un diffractomètre Oxford au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI, UMR 5615) de Lyon.

La diffraction des rayons X permet dans ce travail de déterminer les paramètres de maille et par la même occasion de confirmer l'état cristallin ou non des échantillons après irradiation.

4. Analyse de la composition des échantillons

L'incorporation des terres rares dans la structure de type powellite étant l'un des principaux axes de cette étude, il est nécessaire de connaître la composition des différents échantillons. Deux types de techniques sont utilisés pour cela. Les analyses non quantitatives permettent de faire des cartographies des échantillons en fonction du degré de présence de certains éléments mais sans en donner la concentration. Les analyses quantitatives donnent, quant à elles, la concentration des différents éléments avec suffisamment de précision pour remonter à la composition chimique du matériau analysé.

a. Imagerie par analyse non quantitative

Les trois techniques d'imagerie utilisées sont non destructives et utilisent la même source d'excitation : l'électron. Une fois excité par un faisceau d'électrons, l'échantillon émet différents types de rayonnements permettant d'accéder à différents types d'informations.

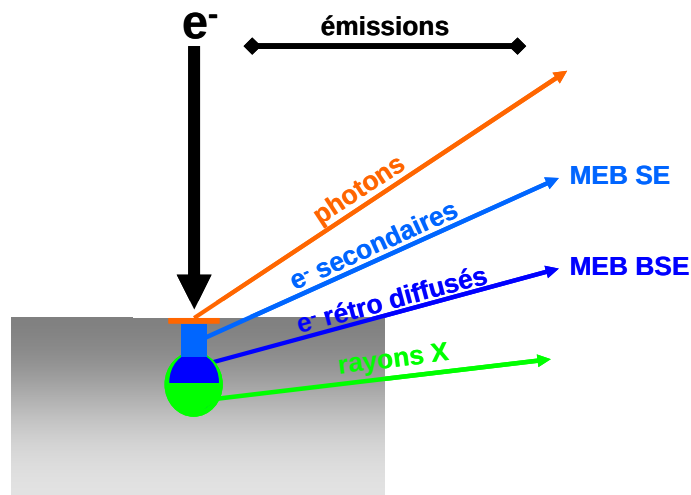


Figure 37 : Les différents rayonnements émis après excitation d'un échantillon par un faisceau d'électron.

L'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) à électrons rétrodiffusés (BSE pour *back-scattered electrons*), détecte les électrons qui sont réémis par l'échantillon après interaction quasi élastique du faisceau primaire incident avec les noyaux des atomes. La quantité d'électrons émis dépend du numéro atomique de l'élément avec lequel interagit le faisceau d'électrons. Ainsi, le rendement de rétrodiffusion est de 0,055 pour le bore ($Z=5$) et de 0,487 pour l'or ($Z=79$) [82]. Sur un échantillon analysé, plus une zone est riche en éléments lourds, plus elle émet d'électrons et paraît ainsi claire. Les zones les plus légères, quant à elles, apparaissent plus sombres (Figure 38).

Les analyses MEB BSE ont été réalisées dans deux laboratoires : au Laboratoire de Développement des Matrices de Confinement (LDMC) du CEA VALRHÔ-MARCOULE et à la Plateforme d'analyse à l'échelle nanoscopique en physique, chimie, sciences de l'univers et de l'environnement du laboratoire Magie (Université Pierre et Marie Curie, Paris) sur un ZEISS Supra 55.

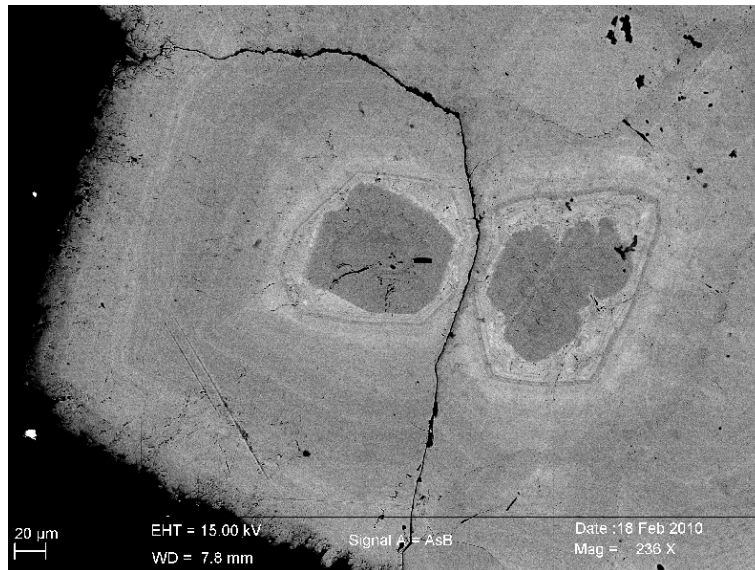


Figure 38: Image MEB BSE de l'échantillon kazakh.

L'imagerie par cathodoluminescence (CL), utilise les photons émis après excitation de l'échantillon par le faisceau d'électrons. Les caractéristiques de la luminescence ont déjà été décrites dans le paragraphe B.II.1.a mais la particularité de la CL est qu'elle permet en très peu de temps, d'avoir une cartographie représentant les variations de la luminescence dans l'échantillon étudié (Figure 39). L'acquisition de cette image peut se faire à travers l'objectif d'un microscope optique (CL optique), l'image est alors en couleur et la résolution celle de l'objectif utilisé, ou grâce au détecteur d'un MEB (CL MEB) pour avoir une image avec une plus grande résolution mais en niveaux de gris. Cette technique, permet de mettre en évidence les hétérogénéités de concentrations en éléments luminescents.

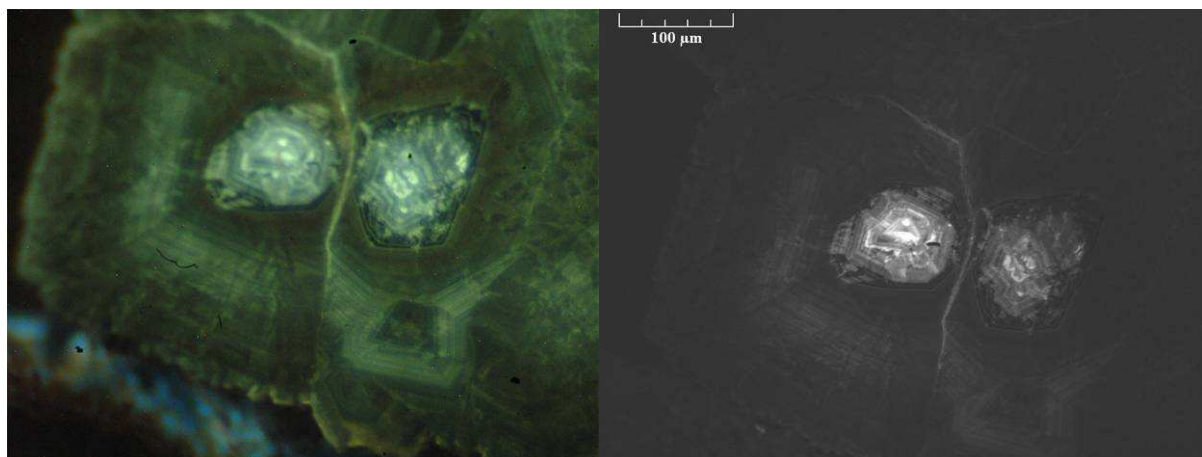


Figure 39: Images de cathodoluminescence optique (gauche) et MEB (droite) détaillées de l'échantillon de powellite kazakhe poli

Le dispositif de CL optique utilisé est celui du Laboratoire « Biominéralisations et Paléoenvironnements » (JE 2477) de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris. La CL MEB a été réalisée sur le microscope électronique de la Plateforme d'analyse à l'échelle nanoscopique du laboratoire Magie (Université Pierre et Marie Curie, Paris).

Enfin, l'imagerie par microsonde électronique utilise les rayons X émis par l'échantillon après excitation électronique. La position des pics de rayons X émis est fonction de l'énergie (ou de la longueur d'onde) qui dépend de la nature de l'élément excité tandis que l'intensité des pics est proportionnelle à sa concentration. En sélectionnant les pics caractéristiques d'un élément, il est donc possible de réaliser des cartographies élémentaires (Figure 40).

La microsonde électronique utilisée pour ces cartographies élémentaires est la SX100 CAMECA du laboratoire CAMPARIS (Université Pierre et Marie Curie, Paris)

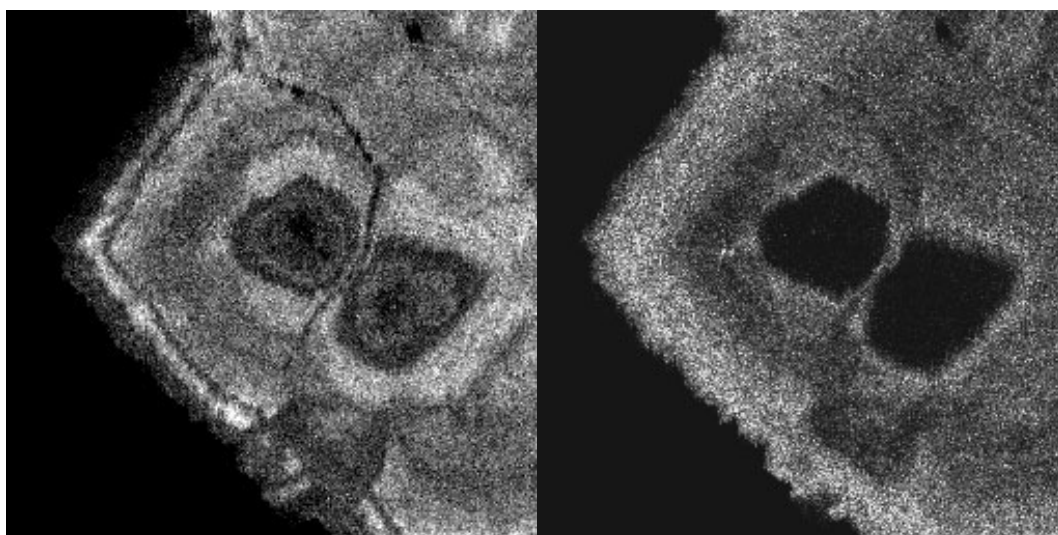


Figure 40 : Cartographies élémentaires de Ce (gauche) et Y (droite) réalisées par microsonde électronique sur l'échantillon kazakh poli

Trois techniques non destructives d'imagerie et de cartographie (cathodoluminescence, BSE et microsonde électronique) ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur les variations de composition des échantillons car leurs résolutions et limites de détection sont différentes.

Afin d'avoir une information quantitative sur la chimie des échantillons, d'autres analyses sont nécessaires.

b. Analyses quantitatives

Les analyses quantitatives réalisées peuvent se répartir en deux catégories : non destructives (l'échantillon reste intact après analyse) et destructives (l'échantillon est totalement ou partiellement détruit après analyse).

Les analyses non destructives utilisent les rayons X émis après excitation par un faisceau d'ions (Figure 37) mais cette fois, l'intensité et la position des pics sont comparées avec des échantillons dits standards dont la composition est connue. Il est ainsi possible de remonter à la composition des échantillons.

Des analyses EDX couplées au MEB du LDMC à Marcoule permettent le contrôle de la composition des céramiques synthétisées grâce à l'utilisation de témoins.

Afin de réaliser des analyses un peu plus fines et notamment déterminer la composition des cristaux de la vitrocéramique, des analyses ont été réalisées sur la microsonde du Laboratoire de métallographie et d'analyses chimiques du CEA Marcoule.

Cependant, lorsqu'il est nécessaire de détecter des concentrations extrêmement faibles (de l'ordre du ppb), une analyse destructive s'impose. Dans le cas de cette thèse, ces analyses permettent d'obtenir des dosages très précis des différents éléments composant la powellite kazakhe et des analyses d'ablation laser (par un laser excimer 193 nm Resonetics M-50E) couplées à un ICP-MS (spectromètre Agilent 7500) ont été réalisées au Laboratoire Magma et Volcans (LMV, UMR6524, M163 IRD) de Clermont-Ferrand.

Les éléments prélevés par l'ablation laser sont ensuite transportés jusqu'au spectromètre de masse où ils sont ionisés puis dispersés en masse grâce à un champ magnétique puis analysés.

Trois types d'analyses quantitatives sont réalisés. La microsonde électronique et l'EDX sont non destructives mais ont une résolution limitée. L'ablation laser couplée à un spectromètre de masse permet, elle, de descendre à des concentrations de l'ordre du ppb.

5. Etude des propriétés macroscopiques des échantillons

Enfin, plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier les variations des propriétés macroscopiques des échantillons irradiés. Cette étude se fait d'abord tout simplement au microscope optique puis afin d'avoir plus de détails au MEB (BSE et SE). Les analyses MEB ont été réalisées en grande partie à Marcoule au LDMC.

Enfin les variations de dureté induites par les irradiations ont été mesurées par microdureté Vickers et celles de gonflement par interférométrie optique. Ces deux types d'analyses ont été réalisés à Marcoule au Laboratoire d'Etudes du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT).

Les mesures de gonflement post-irradiation ont été réalisées par interférométrie optique, celles de dureté par microdureté Vickers.

III. Simulation des irradiations internes par implantation ioniques

1. Généralités sur les irradiations

Une étude sur des matériaux radioactifs dopés aux actinides n'étant pas envisageable (coûts importants, préparation et analyses des échantillons longues et complexes), il est nécessaire de simuler les effets des désintégrations α . Pour se faire, diverses irradiations par faisceau d'ions ont été réalisées.

Le choix du type d'ion et de son énergie se fait en fonction des effets à simuler. Dans le cadre de cette étude, plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour faire ce choix :

- il faut simuler les parts nucléaire et électronique des interactions issues des désintégrations α avec les échantillons, vitrocéramique, verre résiduel et céramiques,
- la spectroscopie Raman ayant une résolution verticale de l'ordre de 2,5 μm , il faut pouvoir irradier les céramiques sur au moins 3 μm ,
- il faut pouvoir irradier une vitrocéramique sur au moins 20-30 μm de profondeur afin de pouvoir affecter les aiguilles de powellite en entier et étudier la réaction de la microstructure de la vitrocéramique.

Les différents ions et les énergies choisis ainsi que les raisons de ce choix sont détaillés dans la suite.

2. Simulation des interactions électroniques par l'hélium

Afin de simuler les interactions entre le matériau et les particules α émises lors des désintégrations α , les céramiques ont été irradiées par des ions hélium.

La quantité d'énergie électronique déposée que l'on souhaite simuler correspond à celle déposée par environ 4.10^{18} désintégrations α par gramme, soit 5.10^{22} keV_{elec}.cm⁻³ et la profondeur affectée par l'irradiation doit être supérieure à 2 μ m afin de pouvoir réaliser des mesures en spectroscopie Raman et photoluminescence.

Une simulation SRIM (logiciel *Stopping and Range of Ions in Matter*) [83] (Figure 41) a permis de déterminer que de l'He à 1,7 MeV avec une fluence de l'ordre de 10^{16} ion.cm⁻² permet de déposer plus de 5.10^{22} keV.cm⁻³ sur 3 μ m de profondeur dans de la powellite pure (CaMoO₄).

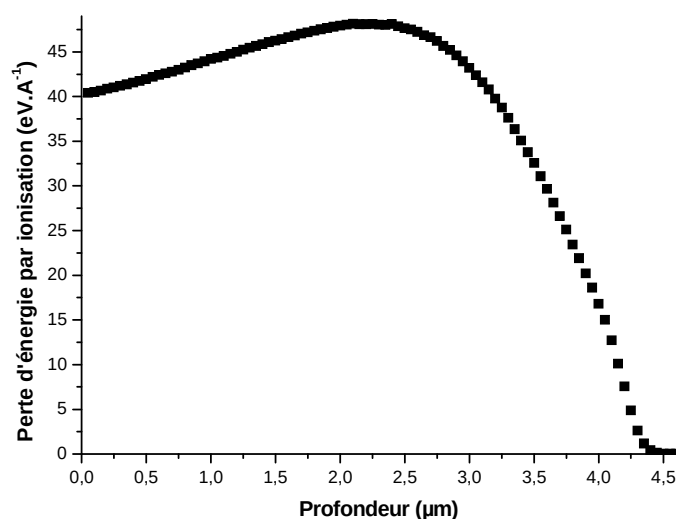


Figure 41 : Dépôt d'énergie par ionisation dans du CaMoO₄ pour une irradiation à l'He à 1,7 MeV (calcul SRIM).

Les interactions entre la particule α et la phase powellite ont été simulées par une irradiation aux ions hélium à 1,7 MeV avec une fluence de l'ordre de 10^{16} ion.cm⁻². Deux céramiques différentes ont été irradiées, CEuM et CSNReeM.

Ces irradiations ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graff 4 MV de l'IPN de Lyon.

3. Simulation des interactions nucléaires par l'argon

Lors de la désintégration α , le noyau de recul est éjecté avec une certaine énergie cinétique et entraîne alors une série de collisions (chocs balistiques). Dans les verres, ces cascades de déplacements ont pu être modélisées par dynamique moléculaire [84, 85] et se déroulent en deux étapes :

- la phase des chocs : la cascade de collisions entraîne un échauffement de la matrice et peut mener à la rupture de liaisons atomiques.
- La phase de relaxation : après avoir été déplacés, la majorité des atomes retrouve sa position initiale.

Afin de simuler ces cascades de déplacements et leurs conséquences, les échantillons sont irradiés avec des ions lourds. C'est alors cet ion qui initie la cascade de déplacements. Pour cette étude, le choix s'est porté sur le l'argon à 8 MeV qui garantit une profondeur implantée supérieure à 3 μm (Figure 42).

Pour les céramiques dont le comportement sous irradiation a déjà été étudié, une saturation des défauts causés par interactions nucléaires est observée au-delà d'une énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ comprise entre 10^{21} et $1,5 \cdot 10^{22}$ $\text{keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ (voir paragraphe A.II.3). Il suffit donc de calculer la fluence nécessaire à ce que l'échantillon reçoive un tel dépôt d'énergie. Dans le cadre de ce travail, le suivi des modifications structurales causées par les irradiations se fait principalement par spectroscopies optiques (Raman et photoluminescence). En tenant compte de la résolution de ces techniques et du fait que les analyses se font à la surface des échantillons, la profondeur sondée est d'environ 2,5 μm . Lors d'irradiations aux ions argon à 8 MeV, le pic de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ se situe vers 3 μm . Pour atteindre une énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ de $5 \cdot 10^{21}$ $\text{keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ dans les 2,5 premiers micromètres de profondeur, il faudrait irradier l'échantillon avec une fluence de $2 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2 .

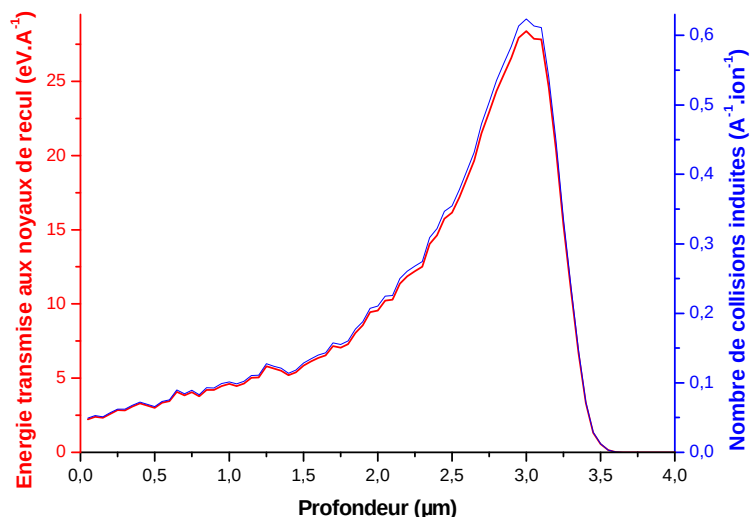


Figure 42 : Profil d'énergie déposée par interactions nucléaires (rouge) et de quantité de défauts créés par irradiation à l'Ar à 8 MeV dans de CaMoO_4 (calcul SRIM).

Pour des raisons de durée d'irradiation, la fluence à $2.10^{16} \text{ at/cm}^2$ n'a pas pu être atteinte et la fluence maximale réalisée est de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$. Cependant, en réalisant par spectroscopie Raman des profils de mesures en profondeur, il est possible de faire des mesures au niveau du maximum d'énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}}$ (à 3 μm de profondeur environ) et d'avoir accès à des zones de l'échantillon ayant reçu jusqu'à dix fois plus d'énergie soit $3.10^{22} \text{ keV.cm}^{-3}$.

Tableau 7 : Ensemble des différentes fluences utilisées pour l'Ar 8 MeV et énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}}$ dans 2,5 premiers micromètres correspondante.

Fluence (/cm2)	dépôt d'énergie en surface
	par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucl}}$ (keV/cm ³)
1,00E+14	2,50E+19
5,00E+14	1,25E+20
1,20E+15	3,00E+20
1,20E+16	3,00E+21

Le Tableau 7 récapitule l'ensemble des fluences utilisées et la quantité d'énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$ en surface (2,5 premiers micromètres de profondeur) correspondante. Ces différentes fluences permettront de suivre le comportement de la powellite en fonction de la quantité d'énergie déposée.

Les interactions entre le noyau de recul émis lors de la désintégration α et la phase powellite ont été simulées par des irradiations aux ions argon à 8 MeV avec quatre fluences allant de 10^{14} à $1,2 \cdot 10^{16}$ ion.cm⁻². Deux céramiques différentes ont été irradiées, CEuM et CSNReeM.

Ces irradiations ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graff 4 MV de l'IPN de Lyon.

4. Irradiation au plomb à haute énergie

La majorité des cristaux de la vitrocéramique est en forme d'aiguille et a un diamètre de l'ordre de 20 μ m pour une longueur supérieure à la centaine de μ m. Or les irradiations réalisées aux ions lourds tels que l'Ar ne permettent pas d'agir sur de telles profondeurs.

Des études récentes ont montré que certains matériaux soumis à des effets électroniques de très haute énergie peuvent aboutir aux mêmes états finaux que lors d'interactions nucléaires intenses (transition de phase dans le ZrO₂ ou les spinelles, amorphisation du SrTiO₃). Pour la zircone, une implantation à haute énergie (Pb à 940 MeV) avec une fluence de 10^{13} cm⁻² crée la même quantité de désordre qu'une implantation aux ions lourds (Au à 4 MeV) avec une fluence d'environ 10^{15} cm⁻² [68] (Figure 43) et sur une profondeur plus importante (0,8 μ m affectés pour l'or à 4 MeV contre plus de 30 μ m pour le plomb à 940 MeV).

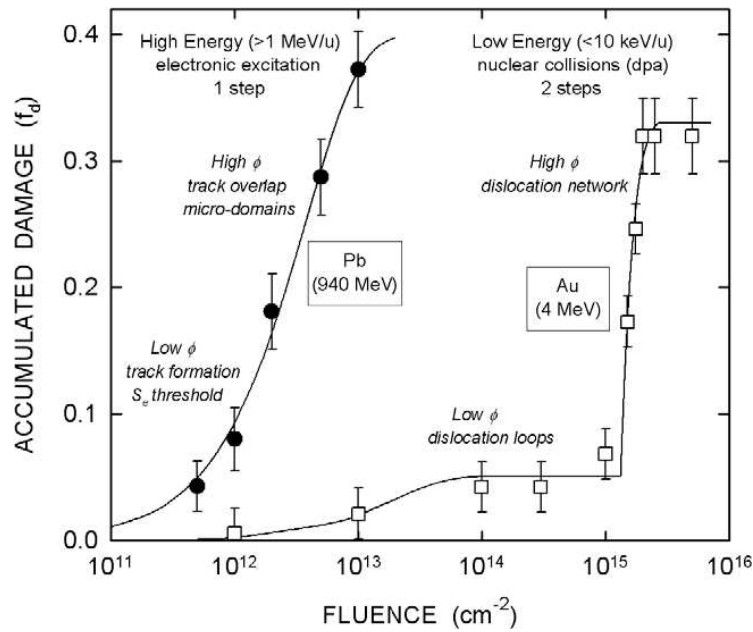


Figure 43 : Comparaison entre la quantité de défauts créés dans la zircone ZrO_2 après irradiations avec des ions Au à 4 MeV (carrés) et Pb à 940 MeV (cercles) [68].

Les irradiations à très hautes énergies permettent donc d'endommager des échantillons sur de très grandes profondeurs. Cependant, même si la quantité de désordre créée peut être comparée à celle issue des interactions nucléaires, les mécanismes qui aboutissent à ce désordre sont très différents. Au lieu des interactions nucléaires créées par une implantation à l'argon ou à l'or, les ions plomb créent, à partir d'une valeur seuil de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$ caractéristique à chaque matériau irradié, des traces amorphes grâce à des interactions électroniques très intenses. Deux modèles sont actuellement proposés pour expliquer la création de ces traces :

- Dans le modèle d'explosion coulombienne [86, 87] les atomes de la structure du matériau irradié sont chargés positivement par les ions de haute énergie du faisceau incident. C'est alors un phénomène de répulsion entre les ions positifs qui, localement, crée une explosion et les éjecter dans le réseau cristallin environnant.
- Dans le modèle de pointe thermique [88, 89] l'énergie perdue par l'ion incident est instantanément transférée aux électrons du réseau cristallin. Cette énergie est alors transmise par les électrons au réseau cristallin sous forme thermique et menant à la fusion locale du matériau irradié.

Pour ces deux modèles, l'apparition de ces traces dépend donc du pouvoir d'arrêt du matériau implanté. Les traces n'apparaissent qu'à partir d'une certaine valeur de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$ déposé dans le matériau. Dans la littérature, le seuil d'apparition de ces traces est compris entre 0,9 keV.nm⁻¹ pour la cellulose et environ 8,5 keV.nm⁻¹ pour l'olivine, l'hyperstène, le zircon et la labradorite [86]. Enfin, ces traces ont généralement un diamètre compris entre 5 et 15 nm [86, 87]. Ainsi, si le seuil est dépassé, chaque ion implanté crée une trace amorphe.

Pour un type d'ion donné, si le $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$ est suffisant pour créer des traces amorphes, l'énergie d'irradiation définit alors la profondeur irradiée et la fluence doit être suffisante pour obtenir un recouvrement statistique des traces amorphes et ainsi affecter l'ensemble de la surface de l'échantillon.

Dans ce travail, deux séries d'irradiations ont été réalisées :

- Trois céramiques ont été irradiées avec du plomb à 108 MeV à une fluence de 4.10¹³ ions.cm⁻². La profondeur irradiée est alors de 10 µm.
- Deux vitrocéramiques ont été irradiées au Pb à 940 MeV à une fluence de 10¹³ ions.cm⁻². La profondeur irradiée est alors de 30 µm, suffisante pour espérer affecter les aiguilles de powellite.

Le seuil d'apparition des traces amorphes dans la powellite n'est pas connu. Cependant, le logiciel SRIM indique que pour de la powellite pure (CaMoO₄), le $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$ est respectivement de 21 et 35 keV.nm⁻¹ pour des irradiations au plomb à 108 et 940 MeV. Ces valeurs sont bien au-delà des valeurs de seuil d'apparition des traces amorphes connues pour les matériaux étudiés jusqu'à présent [86] et ces irradiations devraient donc bien mener à la création de traces amorphes.

Enfin, en faisant l'hypothèse d'un diamètre compris entre 5 et 10 nm pour les traces amorphes, une fluence de 10¹³ ion.cm⁻² entraîne un recouvrement statistique de la surface de l'échantillon compris entre 86 et 99,96 %. Ce recouvrement atteint 98 à 100 % pour une fluence de 4.10¹³ ion.cm⁻². Il est donc possible qu'un effet de fluence soit observé lors de la comparaison entre les échantillons irradiés à 108 MeV et ceux irradiés à 940 MeV.

Ces irradiations ont été réalisées par Isabelle Monnet au GANIL à Caen.

Les traces amorphes créées par les ions plomb de haute énergie permettent d'induire une quantité de défauts comparable à celle causée par les interactions nucléaires tout en affectant une grande profondeur d'échantillon (10-35 μm). Ces profondeurs permettent d'irradier certains cristaux de la vitrocéramique sur toute leur largeur et de pouvoir ainsi étudier les influences des irradiations sur les propriétés macroscopiques de la vitrocéramique. Trois céramiques ont été irradiées aux ions plomb à 108 MeV et deux vitrocéramiques aux ions plomb à 940 MeV.

5. Le déplacement par atome

Une des grandeurs utilisée pour quantifier l'impact des irradiations sur un matériau est le nombre de déplacements par atome (dpa). Le dpa représente la proportion d'atomes de la cible qui a été déplacée par les ions incidents. Un dpa de 1 indique que tous les atomes de la cible ont été déplacés au moins une fois. Il est calculé grâce à la formule suivante :

$$dpa = \frac{\text{Nombre} - d' \text{ atomes} - \text{déplacés}}{\text{Nombre} - d' \text{ atomes} - \text{de} - \text{la} - \text{matrice}} = \frac{10^8 \times \text{atomes} - \text{déplacés} (l / \text{\AA}^\circ / \text{ion}) \times \Phi (\text{ion} / \text{cm}^2)}{\frac{\mu (g \cdot \text{cm}^{-3})}{M (g \cdot \text{mol}^{-1})} \times N_A \times Z (\text{nombre} - d' \text{ atomes} - \text{par} - \text{mailles})}$$

Le logiciel SRIM [83] calcule la quantité d'atomes déplacés en fonction de la profondeur et permet de remonter au profil de dpa en fonction de la profondeur.

Le nombre de déplacements par atome (dpa) représente le rapport entre le nombre d'atomes déplacés lors d'une irradiation et le nombre d'atomes présents dans le volume irradié.

C. Conclusion

L'augmentation du taux de charge en actinides mineurs et produits de fission dans les futures matrices de confinement (appelées matrices HTC pour haut taux de charge), pourrait créer des conditions favorables à la cristallisation d'un molybdate de calcium, la powellite (CaMoO_4), au sein du verre. Or, la powellite durant sa cristallisation peut incorporer des terres rares et est donc susceptible, en conditions de confinement, d'incorporer des actinides mineurs. La powellite pourrait donc, si elle cristallise au sein d'un verre, subir les effets d'une auto irradiation par les désintégrations α . Pour déterminer le comportement à long terme d'une matrice de stockage contenant des actinides, il est donc nécessaire de connaître l'impact des particules α et des noyaux de recul émis lors des désintégrations α sur cette matrice.

Dans les verres de borosilicate et les céramiques pouvant contenir des actinides, les noyaux de reculs sont la principale source de déplacements atomiques et donc de modification de la structure. Les principales modifications entraînées par ces irradiations sont un gonflement et une baisse de dureté. Dans une vitrocéramique, une trop forte différence de gonflement entre les cristaux et la matrice vitreuse peut induire une fracturation. Comme le comportement des cristaux vis-à-vis des désintégrations α est très variable (allant jusqu'à l'amorphisation), il est nécessaire de connaître celui de la powellite et plus particulièrement de déterminer son gonflement.

Une vitrocéramique contenant des cristaux micrométriques a été obtenue après traitement thermique d'un verre modèle, verre de borosilicate enrichi en molybdène et contenant quatre terres rares comme simulants des AM et PF dont trois (europium, néodyme et praséodyme) servent aussi de sondes structurales luminescentes. La phase cristalline de cette vitrocéramique est de type CaMoO_4 mais sa composition complexe incorpore notamment des terres rares (Eu, La, Nd, Pr), du strontium et du sodium.

Un verre, appelé verre résiduel, de même composition que la matrice de la vitrocéramique a été synthétisé pour étudier le comportement de la matrice sous irradiation, notamment son gonflement.

Pour étudier la phase cristalline, deux types d'analogues naturels ont été utilisés. Des monocristaux indiens purs ont servi à l'étude de la structure CaMoO_4 tandis que des grains kazakhs contenant notamment de l'uranium ont servi à l'étude des conséquences de l'intégration d'éléments dans la structure powellite et de l'auto irradiation. Pour compléter les données sur les conséquences de l'incorporation de divers éléments dans la structure de la powellite, des céramiques de diverses compositions allant de CaMoO_4 à $\text{Ca}_{0,76}\text{Sr}_{0,1}\text{Na}_{0,07}$

$\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$ ont également été synthétisées. Ces céramiques ont également servi de cibles d'irradiation pour simuler les effets des désintégrations α sur la powellite.

Trois types d'irradiations ont été réalisés. Une irradiation aux ions hélium 1,7 MeV avec une fluence de l'ordre de 10^{16} ion.cm⁻² simule les effets des particules α tandis que des irradiations à l'argon 8 MeV avec quatre fluences allant de 10^{14} à $1,2 \cdot 10^{16}$ ion.cm⁻² simulent les interactions nucléaires causées par les noyaux de recul. Afin d'irradier certains cristaux de la vitrocéramique sur toute leur largeur et de pouvoir ainsi étudier les influences des irradiations sur les propriétés macroscopiques de la vitrocéramique, celle-ci a été irradiée par des ions plomb à très haute énergie (940 MeV). Les traces amorphes créées par les ions plomb de haute énergie doivent permettre d'induire un endommagement comparable à celui causé par les interactions nucléaires de l'irradiation argon tout en affectant une grande profondeur d'échantillon (10-35 μm).

Durant cette thèse, des techniques d'analyses multi échelle ont été utilisées afin de déterminer les caractéristiques des échantillons sains et les modifications induites par les irradiations.

La photoluminescence a permis de caractériser les sites cristallins dans lesquels se trouvent les terres rares et de suivre leurs modifications sous irradiation. La terre rare la plus utilisée a été l' Eu^{3+} car une de ses transitions ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) présente la particularité d'avoir pour nombre de composantes, le nombre de sites cristallins dans lequel est présent l' Eu^{3+} . La spectroscopie Raman a permis une analyse structurale ponctuelle, rapide de l'ordre cristallin à moyenne distance et est très sensible aux variations des paramètres de maille. Ces paramètres de maille ainsi que la variation de cristallinité des échantillons ont été déterminés par diffraction des rayons X. Diverses techniques non destructives de cartographie (cathodoluminescence, BSE et microsonde) ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur les variations de composition des échantillons, compositions quantifiées grâce à des analyses microsonde, EDX et ICP-MS (couplée à une ablation laser). Enfin, les mesures de gonflement post-irradiation ont été réalisées par interférométrie optiques, celles de dureté par microdureté Vickers.

Chapitre II - La powellite, une solution solide au sein du verre de confinement

Pouvoir suivre les modifications potentiellement engendrées sur la phase powellite par les irradiations nécessite une bonne connaissance préalable des propriétés cristallographiques de la phase saine. Le molybdate de calcium CaMoO_4 a beaucoup été étudié en tant que possible matériau laser, luminophore ou scintillateur comme cela a été présenté au chapitre 1. Bien que sa présence possible après traitement thermique dans certaines matrices de confinement de déchets nucléaires ait déjà fait l'objet d'études [11-14, 90-93], aucune étude n'a été réalisée pour déterminer la composition exacte de cette phase, ni les conséquences de l'incorporation de divers éléments sur sa structure et ses propriétés. La première partie de cette thèse a donc consisté en une étude poussée de la phase powellite en s'appuyant sur des échantillons naturels ainsi que sur diverses céramiques synthétiques. La finalité étant d'obtenir une phase cristalline modèle ayant une composition qui représente celle des cristaux de la vitrocéramique et dont les caractéristiques sont suffisamment bien connues pour permettre de suivre leurs variations au cours d'une irradiation.

A. Caractéristiques cristallographiques de la phase CaMoO_4 à partir des échantillons naturels

Deux types d'échantillons naturels ont été utilisés. Un monocristal automorphe indien a servi à établir les principales caractéristiques de la phase CaMoO_4 pure. Le fait que certaines faces cristallines de l'échantillon soient bien visibles a permis, avec l'aide des données bibliographiques [94], de déterminer la position des axes cristallographiques de l'échantillon afin d'étudier plus facilement les effets d'orientation. Dans la deuxième partie, c'est un échantillon kazakh qui a été étudié. Il se présente sous la forme d'un grain infra millimétrique qui a été inclus dans de la résine et poli pour faciliter la plupart des analyses. La grande particularité de cet échantillon est qu'il a naturellement incorporé des éléments traces dans sa structure dont tout le spectre des terres rares ainsi que de l'uranium. Cet échantillon a donc également du subir les effets associés aux désintégrations des éléments radioactifs incorporés ce qui en fait un parfait analogue naturel de référence pour l'étude du comportement à long terme sous auto irradiation de la phase powellite.

I. Les caractéristiques de la structure CaMoO_4

Les caractéristiques structurales de la powellite ont été définies à partir d'un monocristal sub automorphe indien de référence. Bien que les faces ne soient pas visibles (Figure 44), la partie automorphe de l'échantillon permet l'identification des axes cristallographiques [94].

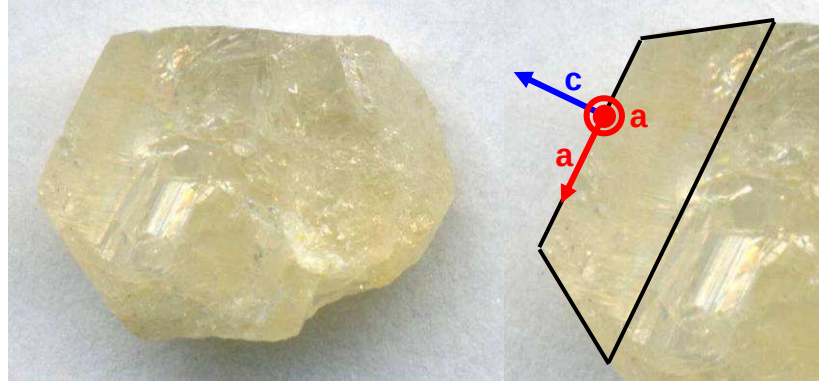


Figure 44 : Photo du monocristal indien de powellite (à gauche) et zoom sur la partie automorphe avec orientation des axes cristallographiques (à droite).

La powellite est un molybdate de calcium (CaMoO_4) quadratique cristallisant dans le groupe d'espace $I 41/a$. Il y a quatre motifs par maille ($Z=4$), le molybdène est de coordinance 4 formant une architecture de tétraèdres isolés, le calcium de coordinance 8 (Figure 45).

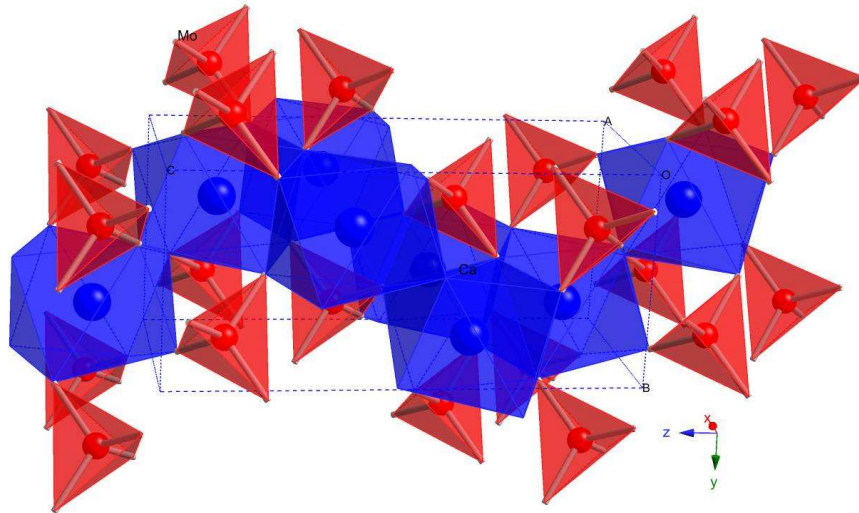


Figure 45 : Structure cristalline de la powellite. Les sites calcium (coord. 8) sont représentés en bleu, les sites tétraédriques isolés molybdène (coord. 4) en rouge. La maille élémentaire est indiquée par des traits discontinus.

1. Paramètres structuraux

Afin de déterminer les paramètres structuraux de la powellite, un fragment d'un monocristal indien a été analysé en DRX quatre cercles. Les clichés de diffraction suivant les plans (0kl) de symétrie 2, (hk0) de symétrie 4, et (h0l) de symétrie 2, sont représentés sur la Figure 46 et les paramètres structuraux qui en ont été déduits dans le Tableau 8.

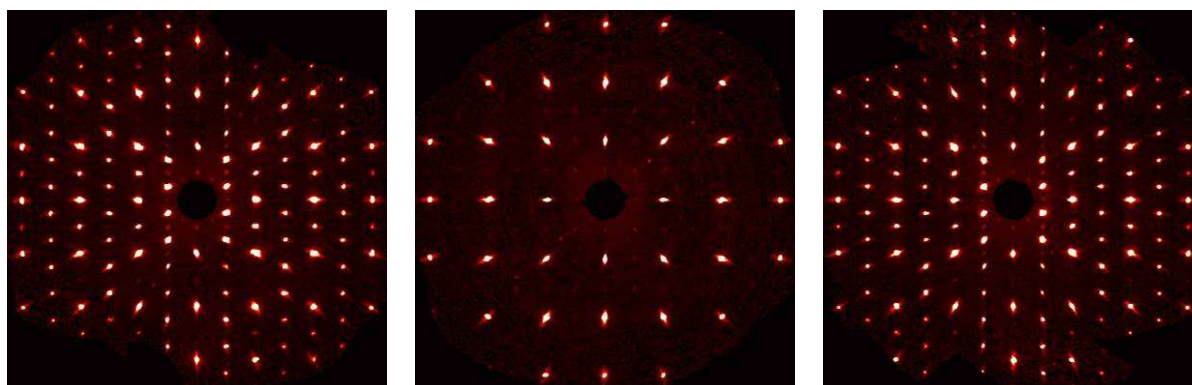


Figure 46 : Diffractogrammes X 4 cercles d'un cristal indien de powellite suivant les plans (0kl), (hk0) et (h0l).

Tableau 8 : Paramètres structuraux d'un cristal indien de powellite non substitué. Comparaison avec les données bibliographiques (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale).

	Cette étude	Kim et al., 2007 [95]	Hazen et al., 1985 [96]	Sleight, 1972 [97]	Gürmen et al., 1971 [98]	Aleksandrov et al., 1967 [99]	Sillén & Nylander, 1943 [100]
a (Å)	5,2124 (7)	5,198 (69)	5,222	5,2256	5,226	5,224	5,213
c (Å)	11,440 (3)	11,458 (41)	11,425	11,434	11,43	11,430	11,426

Les valeurs obtenues par DRX quatre cercles pour les paramètres de maille sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature [95-100].

La powellite est un cristal quadratique de paramètres de maille $a=5,2124$ (7) Å et $c=5,440$ (3) Å.

2. Spectroscopie Raman

a. Caractéristiques du spectre Raman de la powellite

Différents travaux [79, 101-104] ont permis de déterminer à quels types de vibrations correspondent les différentes bandes Raman de la powellite (Figure 47).

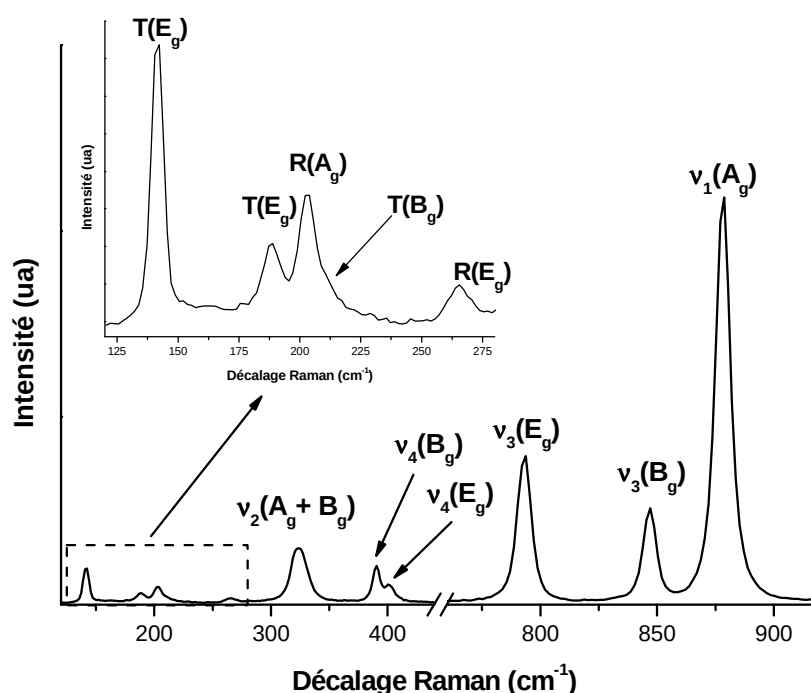


Figure 47 : Spectre Raman indexé d'un monocristal de powellite indienne ($\lambda_{\text{exc.}}=514 \text{ nm}$).

Ces bandes Raman peuvent être séparées en deux catégories :

- les modes internes correspondent aux vibrations du tétraèdre $[\text{MoO}_4]$,
- les modes de réseau correspondent aux mouvements de vibration entre les différents tétraèdres.

En solution, un tétraèdre possède quatre modes de vibration v_1 (*symmetric stretching* ou élongation symétrique), v_2 (*symmetric bending* ou déformation de pliage symétrique), v_3 (*antisymmetric stretching* ou élongation antisymétrique) et v_4 (*antisymmetric bending* ou déformation de pliage antisymétrique) (Figure 48). Au sein d'un cristal, le champ cristallin a une influence sur ces modes de vibration et entraîne des dégénérescences. La théorie des groupes permet de déterminer les types de vibrations actifs en spectroscopie Raman [79].

Dans la powellite, le tenseur de polarisabilité du réseau (cf. paragraphe B.II.2.a. du chapitre I) peut alors s'exprimer de trois manières :

$$A_g : \begin{pmatrix} C_1 & 0 & 0 \\ 0 & C_1 & 0 \\ 0 & 0 & C_2 \end{pmatrix} \quad B_g : \begin{pmatrix} C_1 & C_4 & 0 \\ C_4 & -C_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E_g : \begin{pmatrix} 0 & 0 & C_5 \\ 0 & 0 & C_5 \\ C_5 & C_5 & 0 \end{pmatrix}$$

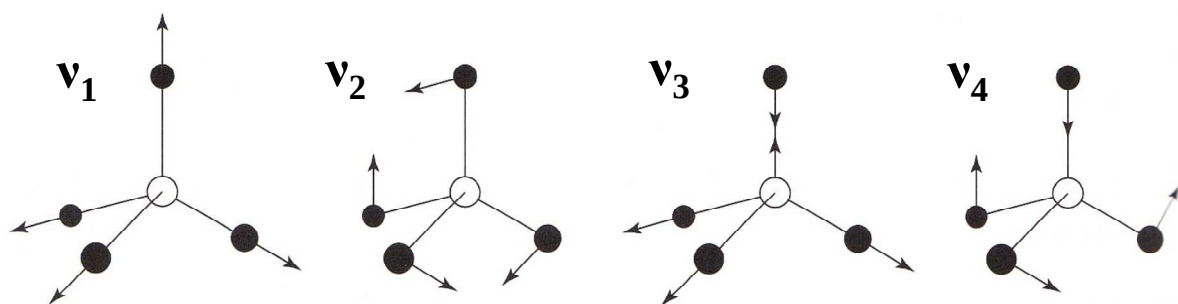


Figure 48 : Modes de vibration d'un tétraèdre [MoO₄] en solution (d'après [105]).

En combinant les quatre modes du tétraèdre et l'influence du champ cristallin, sept modes internes actifs sont détectables en spectroscopie Raman ($\nu_1(A_g)$, $\nu_2(A_g)$, $\nu_2(B_g)$, $\nu_3(B_g)$, $\nu_3(E_g)$, $\nu_4(B_g)$ et $\nu_4(E_g)$). Tous ces modes sont compris entre 300 et 900 cm^{-1} et sont visibles sur la Figure 47.

Les modes de vibration de réseau se divisent en deux catégories, deux modes de rotation ($R(A_g)$ et $R(B_g)$) et quatre modes de translation ($2T(E_g)$ et $2T(B_g)$). Cinq de ces modes sont visibles sur la Figure 47. Un mode de translation $T(B_g)$ décrit dans la bibliographie à 110 cm^{-1} n'est pas visible du fait de la coupure du filtre (acquisition, dans ce cas, à partir de 120 cm^{-1}). Ces modes de vibration ont été très peu étudiés. En effet, sur les spectromètres Raman le signal n'est généralement enregistrable qu'à partir de 130 – 200 cm^{-1} coupant ainsi une grande partie de ces signaux. De plus leur très faible intensité fait qu'ils sont difficilement exploitables.

b. Spectroscopie Raman orientée

La powellite cristallise dans le groupe d'espace quadratique $I 4_1/a$ et son spectre Raman est donc sujet, pour certains modes de vibration, à des variations relatives d'intensité suivant l'orientation du cristal lors de l'acquisition (Figure 49). Il est donc nécessaire, pour être certain de l'interprétation future des causes des variations observées sur un spectre Raman, de bien connaître les variations qui ne sont dues qu'à l'orientation de l'échantillon et non pas à une variation de sa structure. Les axes cristallographiques d'un monocristal indien ont donc été identifiés grâce à la description des différentes formes de cristallisation réalisée par Pough [94] (Figure 44).

En accord avec les conclusions de Porto et Scott [79], une extinction des modes B_g pour une orientation $x(zR)x$, et des modes E_g pour une orientation $z(xR)z$ est observée (Figure 50). Les modes B_g sont favorisés pour une orientation $z(xR)z$.

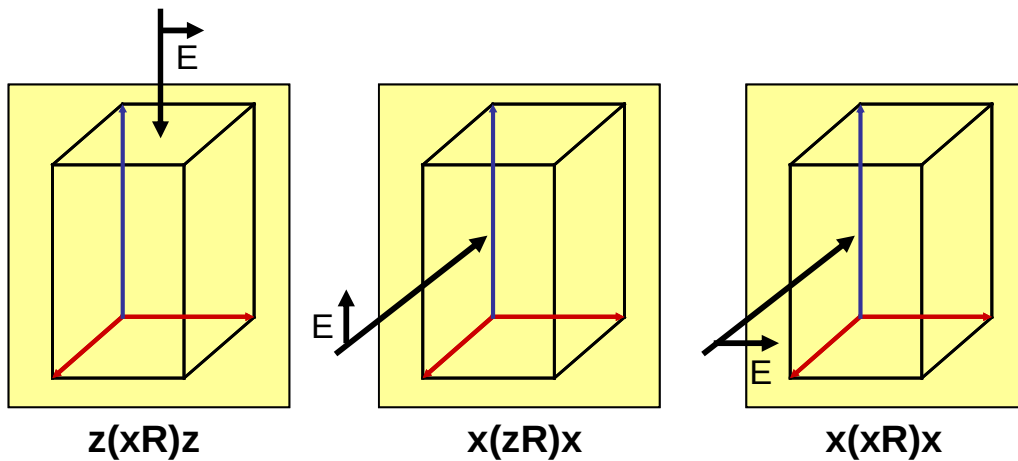


Figure 49 : Notation de Porto [79] associée aux trois orientations possibles lors de l'acquisition d'un spectre Raman d'un cristal ayant une structure quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (R : random).

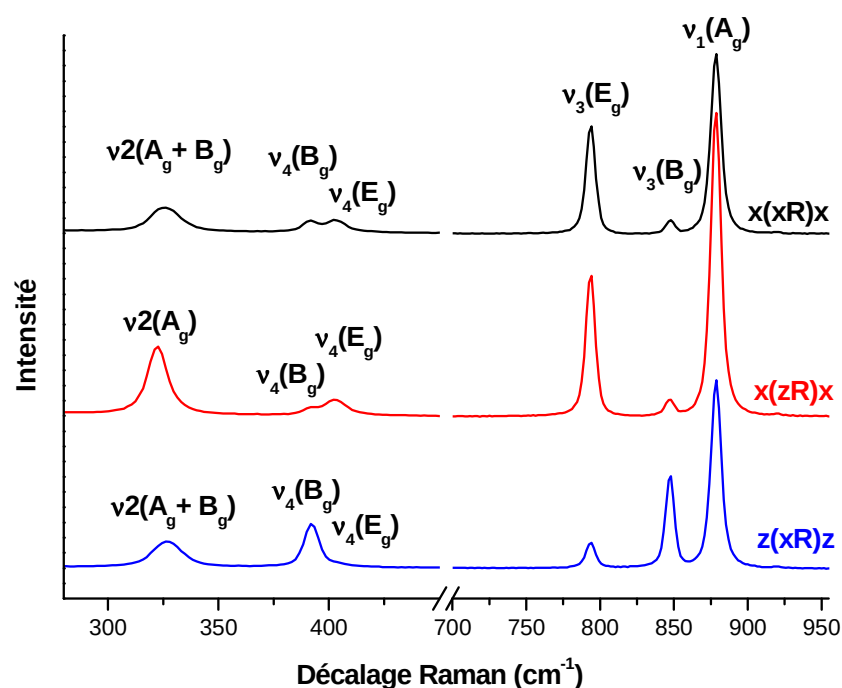


Figure 50 : Effets de l'orientation d'un cristal sur son spectre Raman. L'orientation d'acquisition de chaque spectre est reportée sur la figure en notation de Porto [79].

Les intensités relatives des différents modes varient donc fortement suivant les orientations, certains modes pouvant même quasiment disparaître (Figure 50).

Afin d'étudier les différentes variations des spectres Raman (largeur à mi-hauteur et position des bandes), il faut se baser sur le mode qui varie le moins notamment en fonction de l'orientation. Les quatre modes de vibration compris entre 300 et 420 cm^{-1} se présentent sous la forme de deux doublets et leurs variations sont donc complexes à suivre. Le mode $\nu_3(\text{B}_g)$ vers 845 cm^{-1} disparaissant presque entièrement en fonction de l'orientation, il n'est pas aisé de suivre ces modifications. Il reste alors deux modes utilisables, $\nu_3(\text{E}_g)$ et $\nu_1(\text{A}_g)$. Le choix s'est porté sur le second car le mode $\nu_3(\text{E}_g)$ présente deux désavantages. Tout d'abord, même si l'effet est moins important que pour $\nu_3(\text{B}_g)$, l'intensité du mode $\nu_3(\text{E}_g)$ est également très marquée par les effets d'orientation. De plus, Liegeois-Duyckaerts [102] a montré que, contrairement au mode $\nu_1(\text{A}_g)$, la position de ce mode pouvait avoir un comportement non linéaire en fonction du cation présent dans le site octaédrique de la structure powellite.

C'est pourquoi toutes les études de spectres Raman se concentrent sur les variations des paramètres du principal mode $\nu_1(\text{A}_g)$ situé vers 878 cm^{-1} .

Le spectre Raman de la powellite est composé de bandes caractéristiques des vibrations intrinsèques du tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ (modes internes) et des vibrations entre tétraèdres (modes de réseau). La structure quadratique de la powellite entraîne une forte dépendance des intensités des différents modes en fonction de l'orientation du cristal sous le faisceau laser.

Pour suivre les modifications de l'ordre à moyenne distance, la bande correspondant au mode $\nu_1(\text{A}_g)$ situé vers 878 cm^{-1} est utilisée.

3. Photoluminescence

Les échantillons indiens sont très purs chimiquement et aucune terre rare n'a été détectée par photoluminescence. Cependant, le groupement molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ est également un centre luminescent intrinsèque c'est-à-dire induit par un groupement contribuant à la structure de la matrice - à la différence d'un centre émetteur extrinsèque en trace substitué. Cette émission verte se voit à l'œil nu lorsqu'un échantillon naturel est excité avec une lampe UV 265 nm (Figure 51).



Figure 51 : Photographies d'un monocrystal indien de powellite en lumière naturelle (à gauche) et sous lumière UV à 265 nm (à droite)

Cette luminescence, lorsqu'elle est enregistrée en résolution en temps présente une bande large centrée à 508 nm (Figure 52) dont la durée de vie est de $18 \mu\text{s}$ (Figure 52). Ces données correspondent à celles trouvées dans la littérature pour lesquelles cette bande est

centrée entre 500 et 550 nm [15, 16, 18-25, 37, 106-109] et possède une durée de vie de 15,7 μ s à 300 K et 380 μ s à 7 K [17].

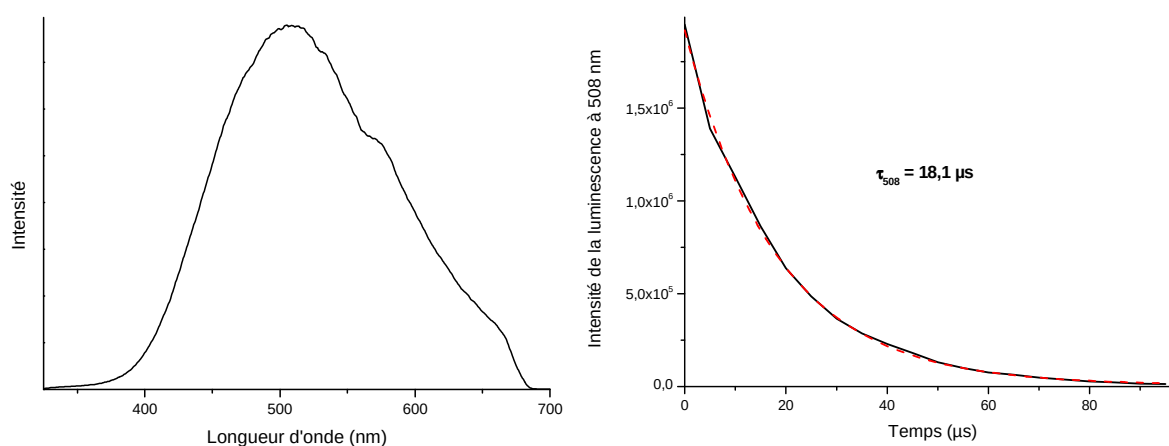


Figure 52 : Spectre de photoluminescence du groupement MoO_4^{2-} d'un monocristal de powellite indienne (à gauche) avec sa décroissance temporelle (à droite) ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).

La powellite pure CaMoO_4 présente un signal de luminescence, appelé luminescence intrinsèque car causée par le groupement molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$, une large bande d'émission centrée entre 500 et 550 nm.

L'étude d'un autre échantillon naturel, du Kazakhstan, va maintenant servir à comprendre comment cette structure incorpore d'autres éléments et quelles sont les conséquences de cette incorporation sur ses propriétés.

II. Effets de l'incorporation d'éléments mineurs et traces dans la structure

Afin de déterminer les effets de l'incorporation d'éléments mineurs et traces dans une structure de type powellite, l'échantillon kazakh va être utilisé (Figure 53).

En effet, des analyses par microsonde électronique et fluorescence X ont montré que cet échantillon n'est pas pur et que divers éléments sont incorporés dans la structure cristalline (Tableau 9).

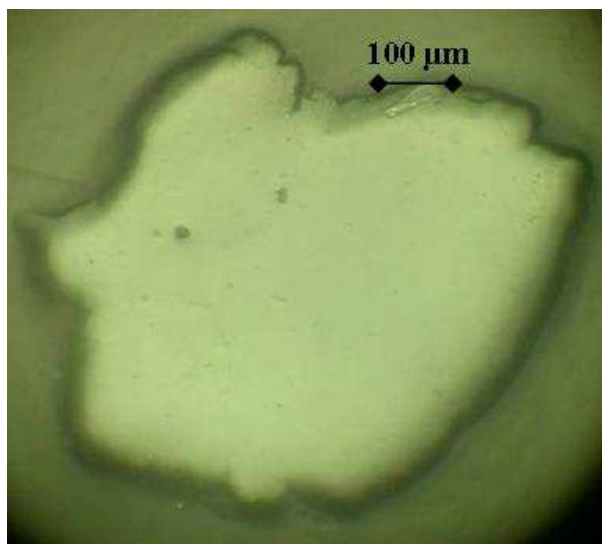


Figure 53 : Photographie de l'échantillon kazakh inclus dans une résine et poli, prise à la binoculaire (lumière réfléchie).

Tableau 9 : Composition de la powellite kazakhe (pourcentages massiques) déterminée par détecteur WDS et fluorescence X.

	Mo	Ca	Fe	Y	Pb	Au	Sr	Ce	Pr	Zn	U	Cu	Nb	Zr	As	O
WDS	46,16	20,68	1,93	0,78	0,49	0,33	0,29	0,22	0,19	0,15	0,12	0,02	0,02	0,02	0,02	31,64
FX	52,00	19,53	1,41	0,49	0,51	0,09	0,09			0,04	0,38	0,73	0,43	0,15	0,05	

Des analyses plus poussées ont été réalisées afin de déterminer si cet échantillon est homogène ou s'il existe des variations dans sa composition chimique et quelles sont les conséquences de l'incorporation de ces éléments sur les différentes caractéristiques déterminées avec l'échantillon indien dans la partie précédente.

1. Etude de l'hétérogénéité de la powellite kazakhe

a. Identification des éléments incorporés

Observée au microscope en lumière naturelle ainsi qu'au MEB en électrons secondaires (Figure 54), la face obtenue par abrasion puis polissage du grain de powellite kazakhe semble homogène. Cependant, la même face analysée en électrons rétrodiffusés (BSE) montre une zonation très marquée (Figure 54). L'échantillon semble être en fait constitué de plusieurs grains qui ont cristallisé à partir de « cœurs » plus légers (apparaissant plus sombres sur l'image MEB BSE). Ensuite, au cours de la croissance, la teneur en éléments lourds variant, le cristal final obtenu est ainsi zoné.

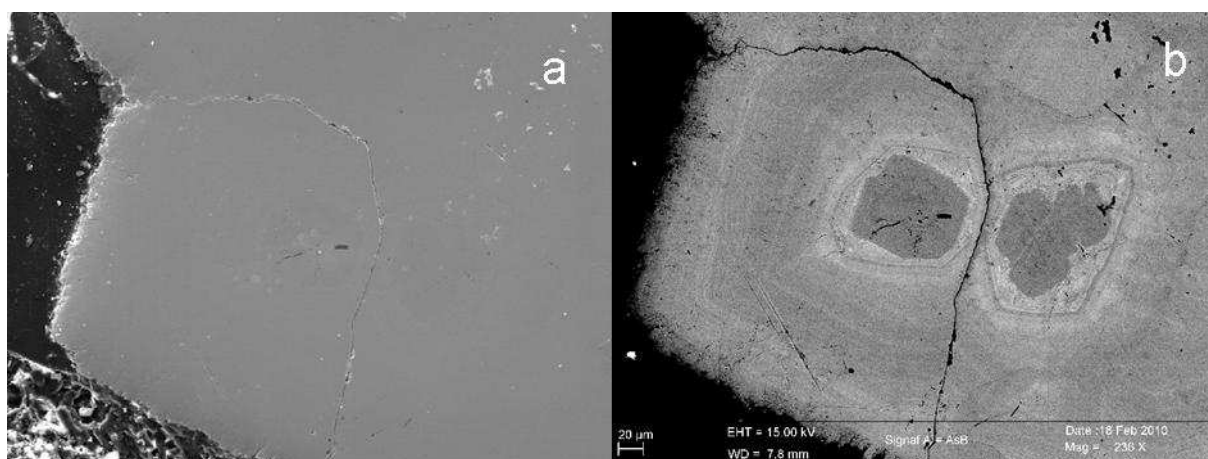


Figure 54 : Image MEB en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) de l'échantillon de powellite kazakhe.

Cette hétérogénéité s'observe également en cathodoluminescence (CL) optique et cathodoluminescence MEB (Figure 55) mais en négatif des images BSE. En effet, les zones les plus claires sont celles dont la luminescence est la plus intense et elles correspondent aux zones sombres en BSE (Figure 54).

Afin corréler les images CL avec les éléments potentiellement responsables de la luminescence, des cartographies élémentaires ont été réalisées à la microsonde électronique (Figure 56). Elles permettent de mettre en évidence une hétérogénéité de concentration de divers éléments dans l'échantillon. La majorité des terres rares est présente dans tout l'échantillon mais une zone fine plus concentrée entoure les zones à fortes concentrations en Pb. L'yttrium se distingue également par son absence dans les « cœurs légers » des échantillons.

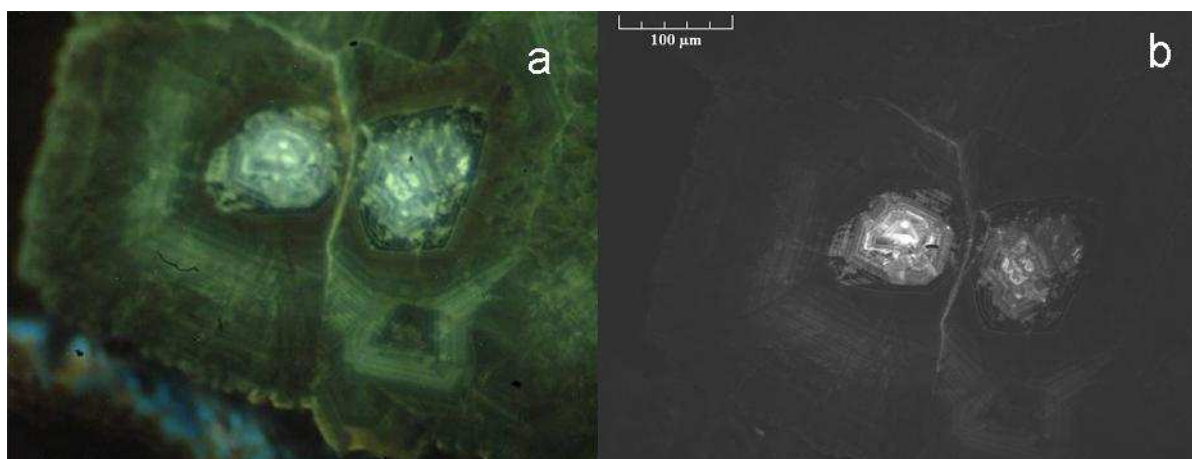


Figure 55 : Images de cathodoluminescence optique (a) et MEB (b) de l'échantillon de powellite kazakhe.

La comparaison des cartographies de l'uranium et du plomb montre que même s'il existe une zone commune très riche en ces deux éléments au contact avec les « cœurs légers », il existe ensuite deux zones distinctes riches en un des deux éléments. Le Pb se concentre sur un large anneau autour des « cœurs légers » tandis que l'uranium est très présent en bordure de l'échantillon.

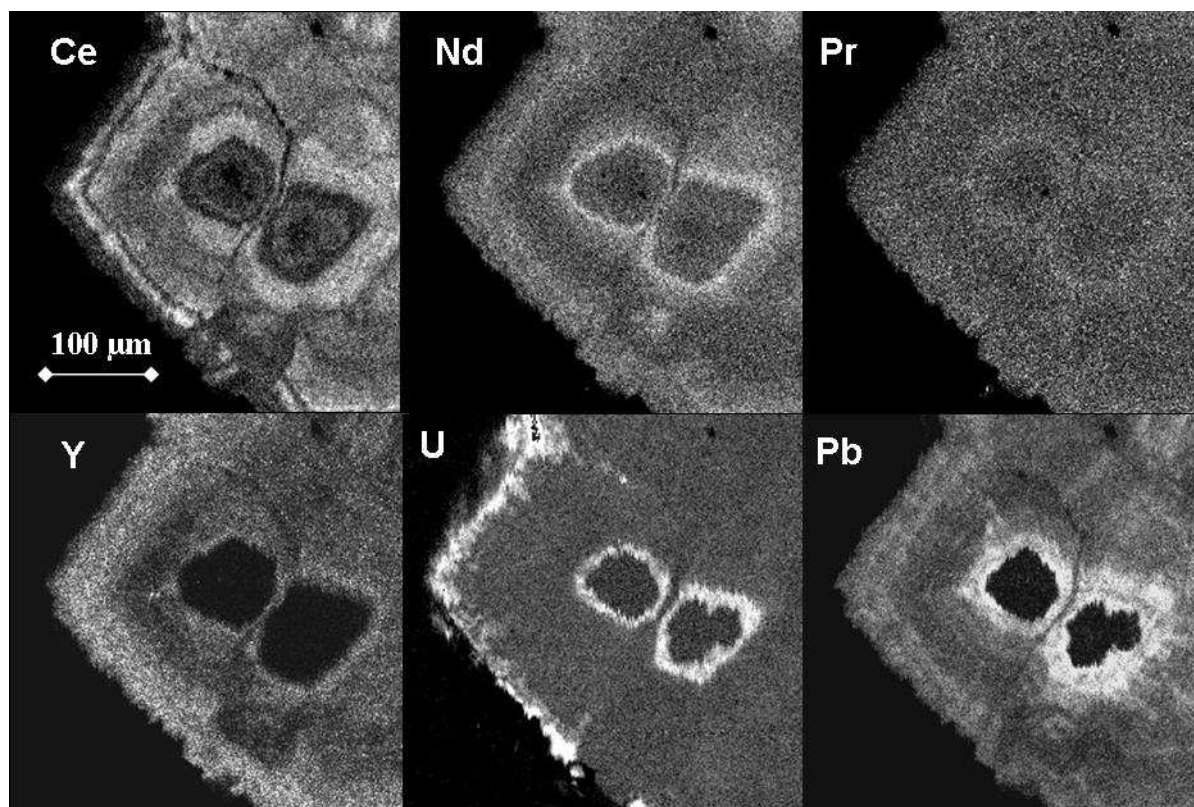


Figure 56 : Cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique de la powellite kazakhe pour Ce, Nd, Pr, Y, U et Pb.

b. Types de substitutions dans une structure de type powellite

Plusieurs types de substitutions peuvent avoir lieu dans une structure de type powellite :

- substitution du Mo par des éléments hexavalents comme le W [15, 110, 111] (CaMoO₄ étant le pôle molybdique de la scheelite),
- substitution du Ca par des éléments divalents comme le Sr [112], le Mg ou le Pb,
- substitution de deux Ca²⁺ par un couple X³⁺-Y⁺ [48],
- substitution de type Ca²⁺ + Mo⁶⁺ ↔ X³⁺ + Z⁵⁺ [41, 42],
- substitution de type 3Ca²⁺ ↔ 2X³⁺ + □ [11].

La cartographie du Mo par microsonde électronique est assez homogène (Figure 57) ce qui indique que s'il y a des substitutions sur le site Mo, elles sont de même quantité sur tout l'échantillon (en tous cas, les variations sont en dessous de la résolution de la microsonde). A l'inverse, la cartographie de Ca est hétérogène. Il y a donc des variations dans le taux de substitution sur le site calcium.



Figure 57 : Images de la surface polie de l'échantillon kazakh en MEB BSE (a) et cartographie élémentaire microsonde associée de Ca (b) et Mo (c).

Les cartographies élémentaires ont permis d'avoir une information sur les éléments les plus concentrés mais sont limitées pour les éléments en traces. Il a donc été décidé de réaliser un profil (Figure 58) en ablation laser couplée avec un spectroscope de masse (LA-ICP-MS).

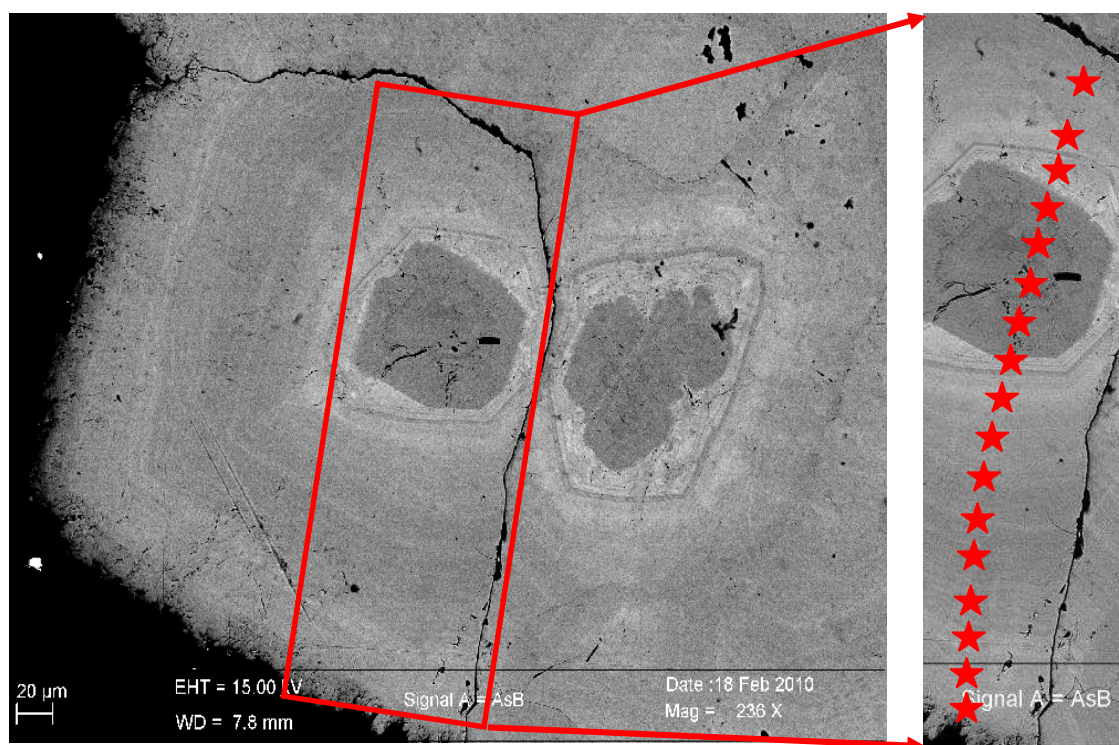


Figure 58 : Localisation du profil d'ablation laser sur le grain de powellite kazakhe.

Cette analyse permet de déterminer avec une grande précision la composition de l'échantillon pour chaque point analysé (cf. annexe VII).

c. Incorporation d'éléments sur le site molybdène

De tous les éléments analysés, un seul a un état d'oxydation et un rayon ionique compatible avec le site molybdène, le tungstène, et ce dans des concentrations très faibles. Le tungstène étant lui aussi hexavalent et de rayon ionique presque identique au Mo (0,420 Å pour W et 0,410 Å pour Mo [113]), la substitution se fait sans compensation de charge, $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$ forme une solution solide déjà très étudiée [110]. Bien que cette substitution soit habituellement courante dans les échantillons naturels [110, 114, 115], l'échantillon kazakh présente un taux de substitution du tungstène sur le site du molybdène toujours inférieur à 0,1 %. Ceci semble indiquer une absence de tungstène dans l'environnement de cet échantillon lors de sa cristallisation.

Ces très faibles quantités de tungstène analysées lors du profil confirment les résultats obtenus sur la cartographie élémentaire (Figure 56), la grande majorité des traces de cet échantillon s'incorpore sur le site Ca.

d. Incorporation d'éléments sur le site calcium

La première catégorie d'éléments pouvant se substituer au calcium dans la structure powellite, sont ceux qui, comme le calcium, sont divalents. Deux éléments (Sr et Pb) se substituent de cette manière en quantités notables au calcium. La concentration en strontium est constante le long du profil (Figure 59) tandis que le profil du plomb n'est, lui, pas constant mais présente deux pics de concentration (Figure 61).

Tous les autres éléments ne peuvent s'incorporer que sur le site calcium même si leur état d'oxydation est différent. Ces éléments sont en majorité trivalents. L'arsenic (Figure 59) a un profil de concentration constant, tandis que le fer possède, lui, un pic de concentration. Le fer peut se trouver sous deux états d'oxydation (divalent et trivalent) mais la détection, en photoluminescence, d'une bande pouvant être attribuée au Fe^{3+} (Figure 68), semble indiquer une incorporation du fer sous sa forme trivalente.

La majorité des terres rares, trivalentes, possèdent le même profil, les zones de fortes concentrations étant situées vers 30, 150 et 230 μm (Figure 60). Seules deux terres rares possèdent des profils différents, Ce (qui reste très proche des autres terres rares) et La. Il est

intéressant de noter que la concentration en Y (trivalent, lui aussi) est à peu près égale à celle de la totalité des terres rares (Figure 62).

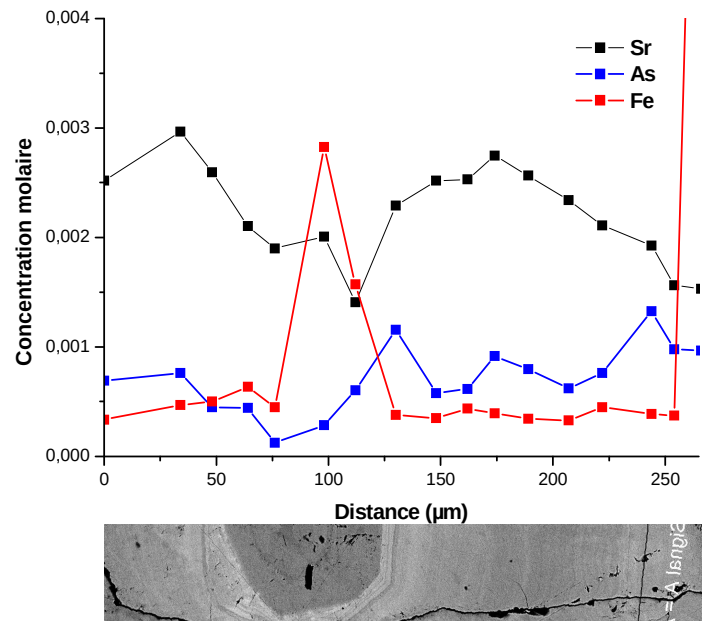


Figure 59 : Profils de concentration de Sr, Fe, et As mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.

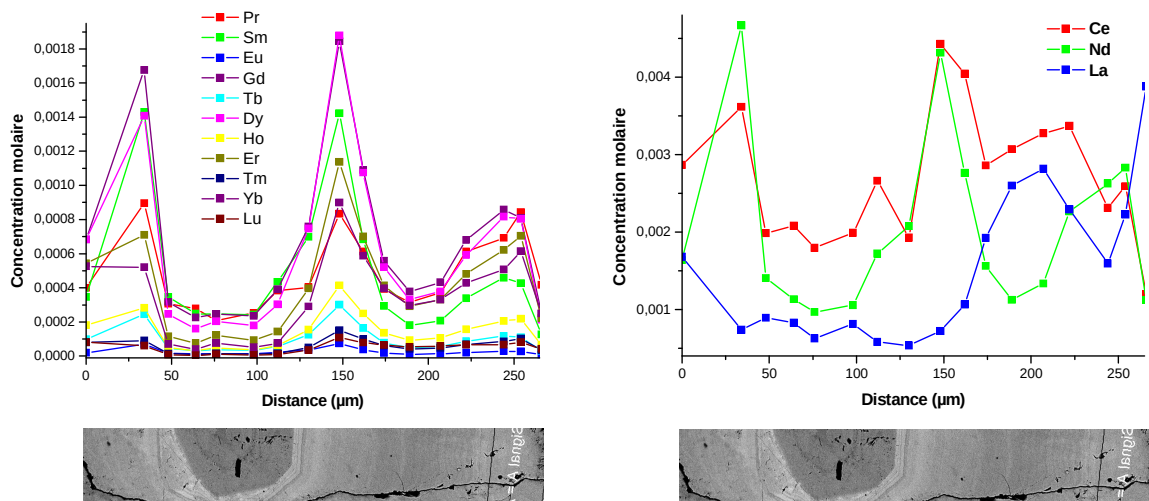


Figure 60 : Profils de concentration des terres rares mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe (à gauche). Les trois terres rares les plus concentrées (La, Ce et Nd) ont été séparées des autres (à droite).

Le dernier élément détecté en quantité non négligeable lors du profil est l'uranium qui possède deux états d'oxydation possibles, tétravalent et hexavalent. Lorsqu'il est hexavalent, l'uranium s'incorpore dans les structures cristallines sous la forme d'ions uranyles divalents $[\text{UO}_2]^{2+}$. Ces ions uranyles émettent une luminescence caractéristique qui n'a pas été détectée

pour cet échantillon. L'uranium doit donc être incorporé dans la powellite sous sa forme tétravalente.

L'uranium et le plomb sont deux éléments dont le comportement est particulièrement intéressant dans le cadre de cette étude. En effet, le suivi des effets causés par la désintégration de l'uranium peut être un bon indicateur de la résistance de la powellite à l'auto irradiation.

L'uranium et le plomb ont des profils voisins mais pas identiques (Figure 61). L'uranium présente trois pics où sa concentration est très élevée aux positions 50, 130 et 265 μm qui ne correspondent pas toujours aux zones les plus enrichies en plomb. La majorité du plomb ne provient donc pas de la désintégration de l'uranium mais bien d'une incorporation de plomb stable - non radiogénique - lors de la cristallisation.

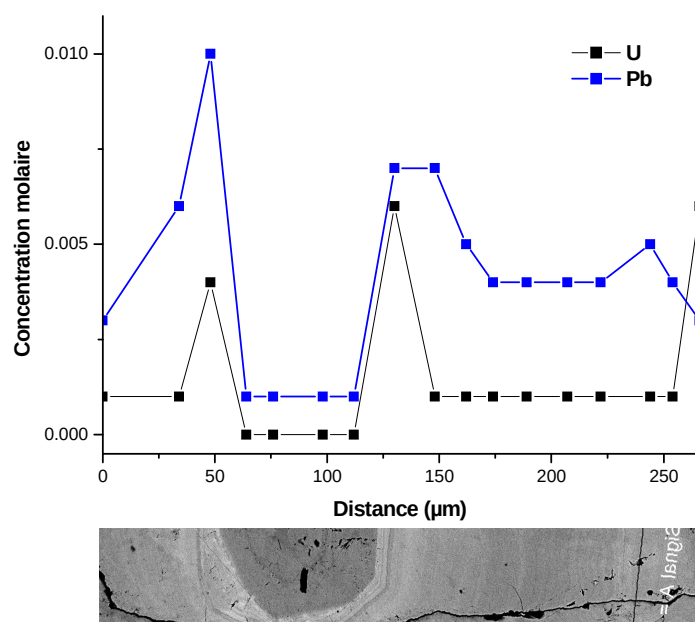


Figure 61 : Profils de concentration de l'uranium et du plomb mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.

D'après la partie A.II.1.b, trois types de substitutions peuvent permettre l'incorporation d'éléments trivalents dans la structure de la powellite :

- substitution de deux Ca par un couple $X^{3+}-Y^{+}$ [48],
- substitution de type $Ca^{2+} + Mo^{6+} \leftrightarrow X^{3+} + Z^{5+}$ [41, 42],
- substitution de type $3Ca^{2+} \leftrightarrow 2X^{3+} + \square$ [11].

Aucun élément pouvant présenter un état d'oxydation 5+ n'a été mesuré dans des concentrations suffisantes.

Le seul élément mesuré pouvant présenter un état d'oxydation 1+ est le Na et son profil (Figure 62) suit très bien ceux de l'yttrium et des terres rares. Cependant, si la concentration en Na est supérieure à celle des terres rares, elle est généralement inférieure à celle de l'yttrium et donc à la somme terres rares + Y. Tous les éléments 3+ ne sont donc pas compensés et cet échantillon kazakh doit donc avoir des lacunes dans sa structure afin de préserver sa neutralité électronique.

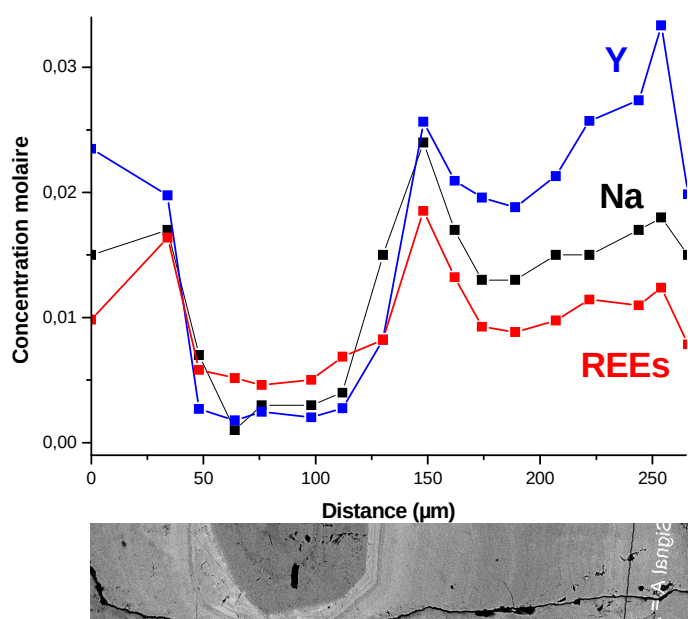


Figure 62 : Profils de concentration de l'Y, du Na et de la somme des terres rares mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.

Aucune donnée bibliographique n'a été trouvée au sujet de la compensation de charge lors de l'intégration d'éléments tétravalents dans la structure powellite. Etant donné que la concentration en Na^+ n'est pas suffisante pour compenser les éléments trivalents et que ceux-ci sont déjà compensés par des lacunes, la charge de l'uranium doit être sûrement elle aussi compensée par des lacunes.

e. Histoire de la cristallisation

Le schéma de la Figure 63 synthétise les principaux événements de l'histoire de la cristallisation de l'échantillon kazakhe.

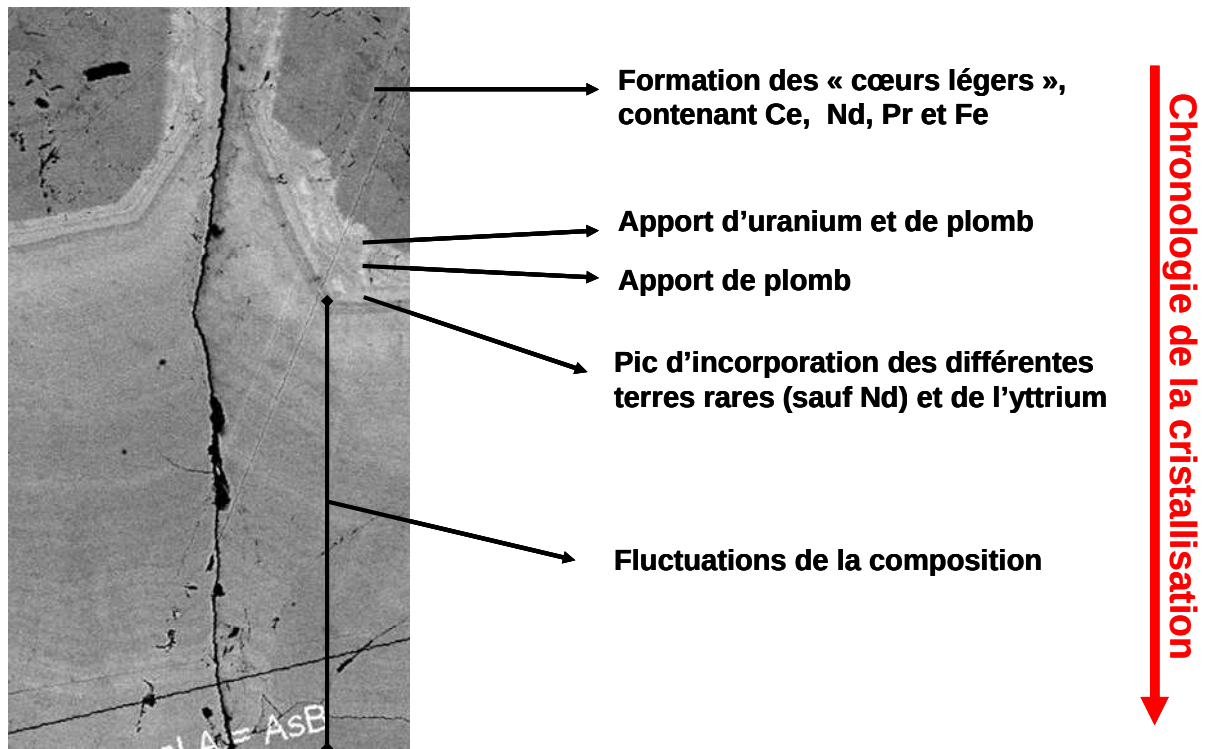


Figure 63 : Schéma synthétisant les principaux événements intervenus durant la croissance du grain de powellite kazakhe.

L'échantillon de powellite kazakhe étudié a incorporé une grande variété d'éléments chimiques dont de l'uranium. Cette incorporation est très hétérogène et se fait très majoritairement en substitution du calcium avec un maximum de 8 % molaire (la formule chimique de la zone la plus substituée pourrait ainsi s'écrire sous la forme $\text{Ca}_{0,92}\text{X}_{0,08}\text{MoO}_4$).

2. Effets sur la maille cristalline

Comme pour la powellite indienne (Figure 46), des mesures de DRX 4 cercles (Figure 64) ont permis de déterminer les paramètres de maille de la powellite kazakhe (Tableau 10).

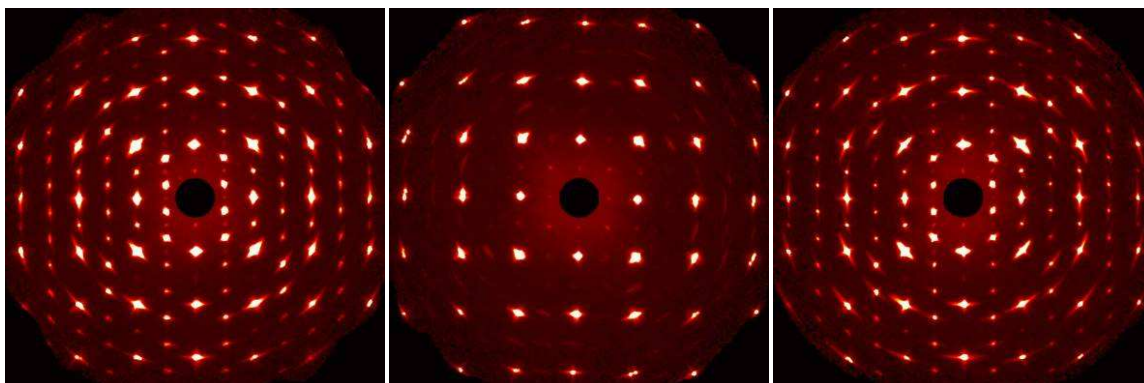


Figure 64 : Diffractogrammes X 4 cercles de l'échantillon kazakh suivant les plans (0kl), (hk0) et (h0l).

Tableau 10 : Paramètres de maille des échantillons de powellite indienne et kazakhe déterminés par DrX quatre cercles.

	powellite indienne	powellite kazakhe
a (Å)	5,2124 (7)	5,2294 (7)
c (Å)	11,440 (3)	11,444 (2)

Le diffractogramme de la powellite kazakhe, à la différence de la powellite indienne monocristalline de référence (Figure 46), présente des taches larges, en amande. Ceci peut être la conséquence de deux phénomènes :

- soit d'une baisse de la cristallinité de l'échantillon ;
- soit d'une polycristallinité de l'échantillon.

Le fait que les paramètres de maille soient quasiment identiques à ceux de la powellite pure parfaitement cristalline indiquerait que cette modification des taches est due à la polycristallinité de l'échantillon. Cependant, il faut également étudier les conséquences de l'incorporation d'éléments étrangers à la structure et de l'irradiation sur la structure des échantillons.

Le taux de substitution moyen dans l'échantillon reste très faible et les paramètres de maille restent donc très proches de ceux de la powellite pure.

3. Spectroscopie Raman

En effectuant des analyses locales, à l'échelle micrométrique, de l'ordre à moyenne distance par micro spectroscopie il est possible de se concentrer sur un seul cristal et ainsi, de ne pas mesurer les effets de la polycristallinité.

Une cartographie Raman à haute résolution (1x1 μm de pas en mode confocal) a été réalisée sur l'échantillon kazakh. La Figure 65 représente les variations de la largeur à mi hauteur de la principale bande Raman du spectre de la powellite.

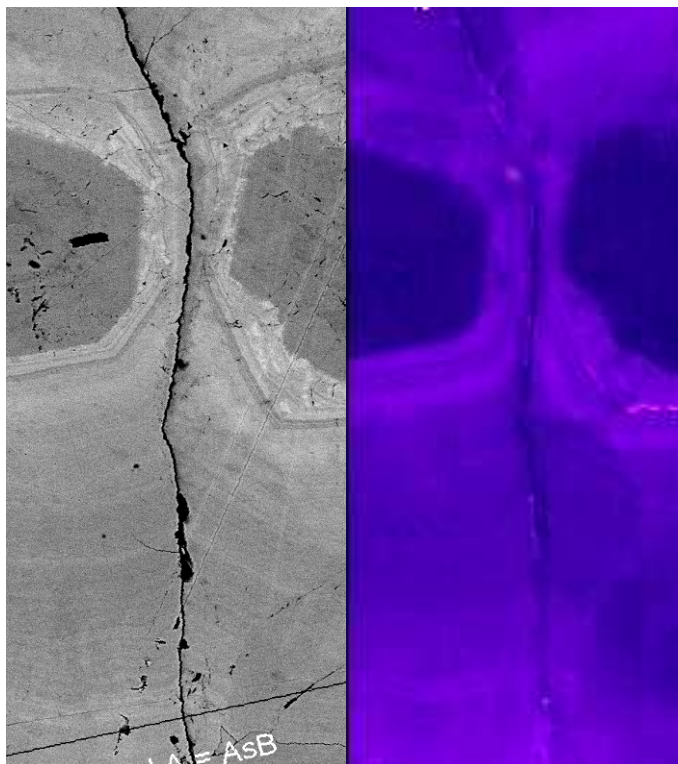


Figure 65 : A gauche, zoom de l'image MEB-BSE ; à droite, cartographie Raman montrant les variations de largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman de la powellite (la largeur augmente avec la luminosité de l'image). La résolution spatiale est de 1 μm en x et y.

La FWHM de la bande principale semble se corrélérer parfaitement à l'image en électrons secondaires et donc à la composition de l'échantillon. Les zones les moins substituées présentent des bandes plus fines que les zones riches en terres rares et autres éléments lourds.

Afin de préciser cette interprétation, les résultats sur les taux de substitutions obtenus par LA-ICP-MS ont été comparés avec la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} des zones sondées (Figure 66).

Si la largeur de bande à mi-hauteur semble au premier ordre très bien se corrélérer au taux de substitution total, une observation plus fine du graphique montre que certains pics

présentant des largeurs élevées (à 50, 130 et 265 μm) se corrèlent plutôt à la concentration en uranium.

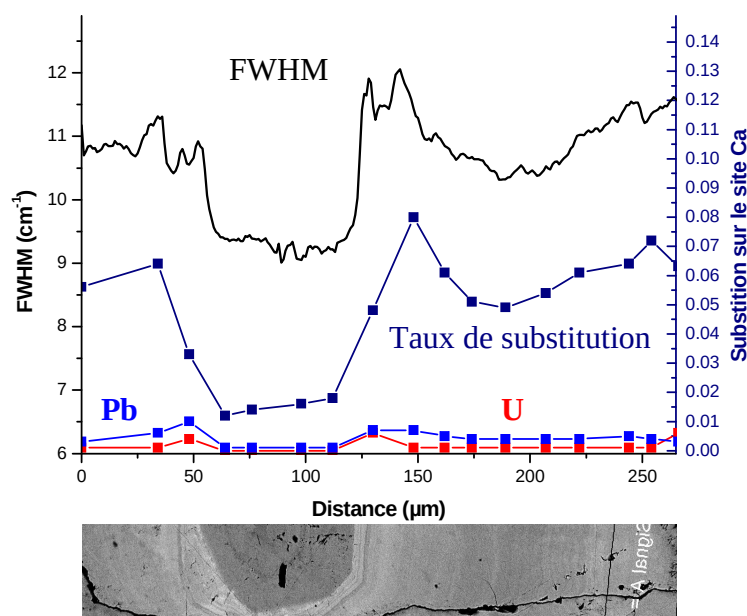


Figure 66 : Comparaison entre la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman de la powellite kazakhe (noir) et les taux d'incorporation sur le site Ca total (bleu foncé), en Pb (bleu) et U (rouge) le long du profil d'ablation laser.

La FWHM semble donc dans un premier temps augmenter en fonction du désordre engendré par l'incorporation d'éléments étrangers dans la structure de la powellite. Cependant, l'irradiation, ici créée par les désintégrations de l'U, semble également avoir un impact sur cette largeur.

Afin de faire la part des choses entre ces deux effets pour cet échantillon, il faut mener une étude sur les variations de la largeur à mi-hauteur des bandes Raman en fonction de la composition et de l'irradiation de manière séparée.

Cette cartographie Raman permet également, en utilisant la variation de l'aire de la bande Raman caractéristique du mode $\nu_3(\text{B}_g)$ de mettre en évidence la polycristallinité de cet échantillon (cf. [annexe VIII](#)).

La variation du taux de substitution sur le site calcium est très bien corrélée à la FWHM de la principale bande Raman. Plus le taux augmente, plus la largeur à mi-hauteur augmente. Cependant, dans certaines parties de l'échantillon, une faible concentration en uranium semble également jouer un rôle sur l'augmentation de la FWHM de la principale bande Raman. Le rayonnement α créé lors de la désintégration de l'uranium aurait donc bien un effet sur la structure de l'échantillon.

4. Photo (PL) et cathodoluminescence (CL)

Si la CL optique ne nous donne qu'une image qui nous renseigne sur les variations de luminescence ainsi que leur couleur, la CL MEB permet de collecter les spectres d'émission (continue) des différentes zones. Deux principaux types de spectres sont représentatifs de cet échantillon (Figure 67).

Le spectre des zones les plus luminescentes présente principalement la large bande caractéristique des molybdates, centrée vers 520 nm. On peut cependant apercevoir des pics de faible intensité aux longueurs d'ondes correspondant aux bandes principales du Pr^{3+} (entre 450 et 650 nm) et du Nd^{3+} (entre 850 et 900 nm).

La luminescence de ces deux terres rares devient beaucoup plus importante dans la deuxième catégorie de spectres correspondant aux zones « sombres », faiblement luminescentes, de l'image de cathodoluminescence.

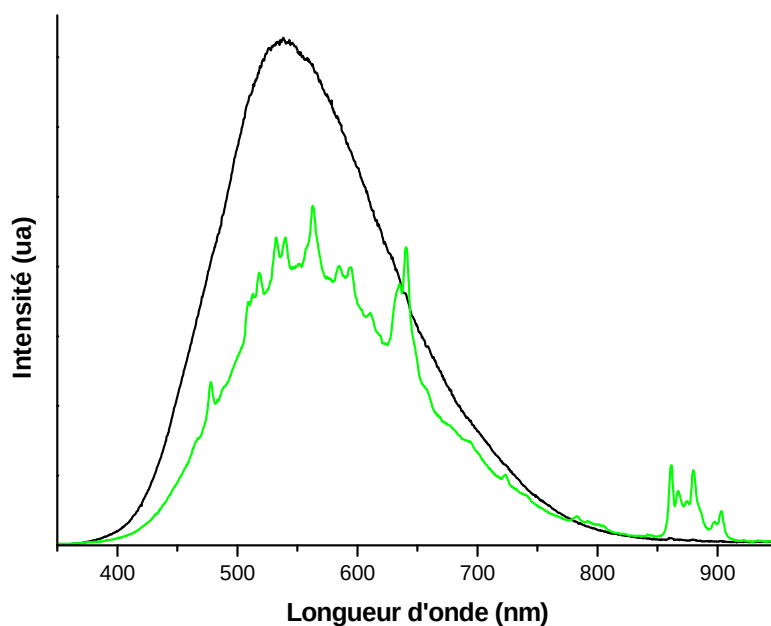


Figure 67 : Spectres de cathodoluminescence caractéristiques du coeur fortement luminescent des échantillons (noir) et des zones moins luminescentes, riches en terres rares (vert) de la powellite kazakhe.

Ces données confirment la zonation de la concentration en terre rares dans cet échantillon. Les zones très luminescentes pauvres en terres rares alternent avec des zones plus riches en terre rares et dont la luminescence est plus faible.

Cela peut sembler paradoxal, mais la chute de luminescence sur les images de cathodoluminescence semble être le résultat de la chute de l'intensité de la bande des molybdates. Les bandes fines des luminescences du Pr^{3+} et du Nd^{3+} ne compensent pas en intensité cette chute.

Cette diminution de luminescence du groupement molybdate peut s'expliquer par une réabsorption de cette émission par les autres éléments pour leur propre excitation (voir le cas du Nd^{3+} dans l'annexe VI).

La photoluminescence confirme la présence de Pr^{3+} et de Nd^{3+} et permet également de mettre en évidence Er^{3+} (Figure 68). La luminescence intrinsèque à 508 nm du groupement molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ n'est pas excitée sur ce spectre du fait de la longueur d'onde d'excitation utilisée (532 nm) d'énergie inférieure à l'excitation nécessaire.

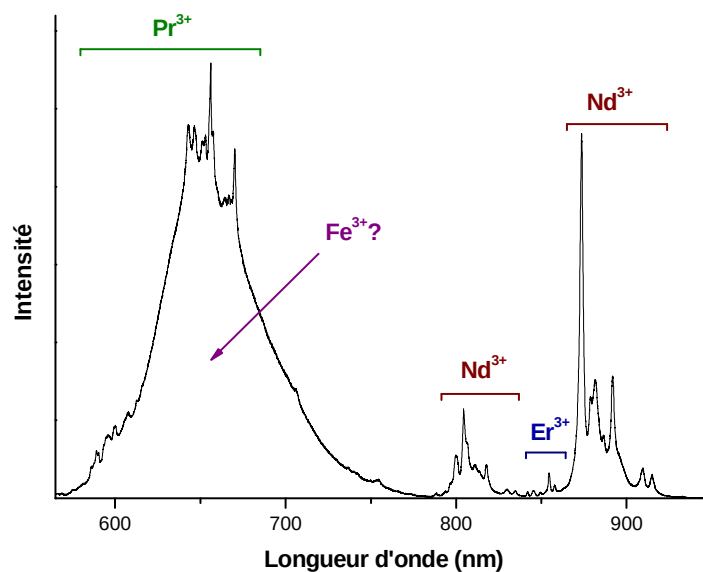


Figure 68 : Spectre de photoluminescence de la powellite kazakhe ($\lambda_{\text{excitation}}=532 \text{ nm}$).

Des bandes caractéristiques de la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ de Pr^{3+} sont présentes sur les spectres Raman de la cartographie présentée dans le paragraphe précédent. Il est donc ainsi possible de réaliser une cartographie de la concentration en praséodyme de l'échantillon (cf. [annexe VIII](#)).

Parmi les terres rares incorporées par l'échantillon kazakh, certaines ont des propriétés luminescentes. Le signal de trois d'entre elles a pu être enregistré : Er^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+} . Leur signal se superpose à celui de la luminescence intrinsèque du groupement $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

Les résultats obtenus grâce à l'étude de ces échantillons naturels ont ensuite été complétés grâce à une grande variété d'échantillons synthétiques. En effet, la cristallisation de la powellite au sein d'un verre n'est pas sans conséquence sur sa composition et sa forme.

B. Caractéristiques de la phase CaMoO_4 au sein d'une matrice vitreuse borosilicatée

Dans un verre, les cristaux ne se forment pas librement. La composition chimique de la matrice qui les entoure joue un rôle sur leur forme et leur composition

I. Morphologie des cristaux de powellite dans la vitrocéramique

La morphologie des cristaux de la vitrocéramique étudiée (SR06) correspond à celle décrite par Orlhac durant sa thèse [13], à savoir des bipyramides à base carrée (Figure 69a) et des aiguilles à section cruciforme (Figure 69b). Si la forme bipyramidale est une morphologie classique de la powellite à l'état naturel [94], la forme en aiguille est caractéristique d'une cristallisation dans une matrice vitreuse. Lorsque la température n'est pas assez élevée, la faible diffusion du Mo limite la croissance cristalline. Le cristal doit alors, pour se développer adopter une croissance de type dendritique [116].

Pour un cristal quadratique, cette croissance se fait généralement selon l'axe c . Ceci est confirmé par la spectroscopie Raman orientée (Figure 70)

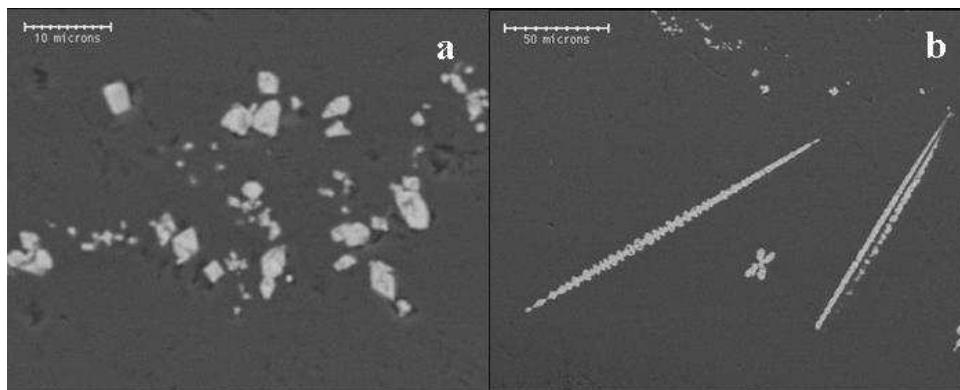


Figure 69: Micrographies MEB BSE de la vitrocéramique SR06 présentant les deux morphologies cristallines présentes : des bipyramides à base carrée (a) et les aiguilles à section cruciforme (b).

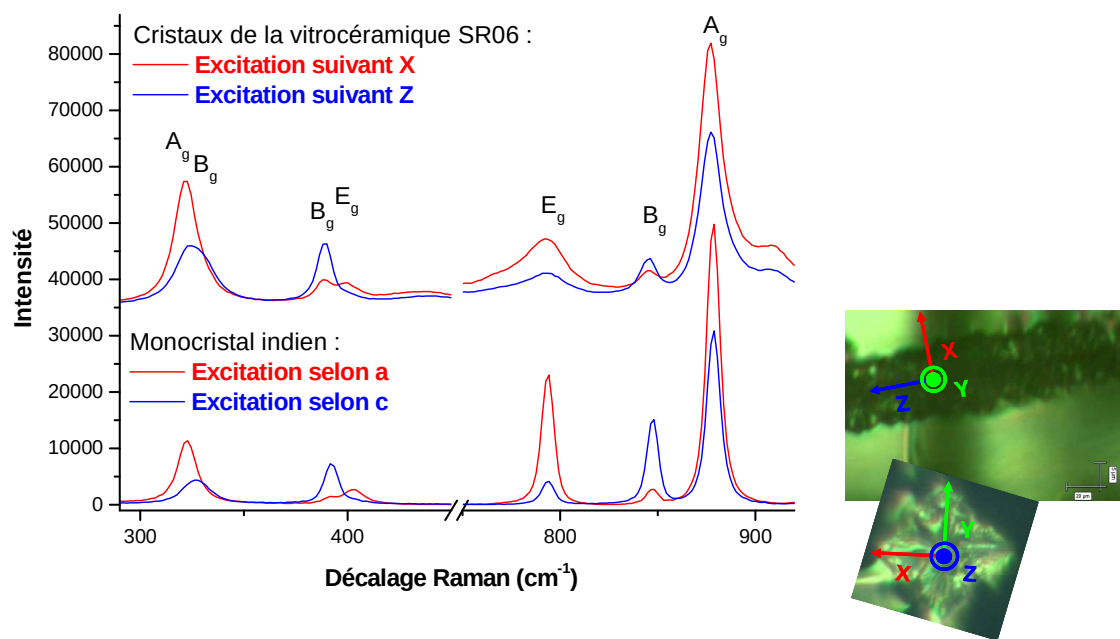


Figure 70 : Comparaison entre les spectres Raman orientés des cristaux de la vitrocéramique (en haut) et du monocristal indien. Pour les cristaux de la vitrocéramique (image de droite), l'axe Z correspond à la direction de croissance des cristaux.

Un repère a été arbitrairement superposé à une coupe transversale, l'axe Z correspondant à l'axe d'allongement de l'aiguille, X et Y étant perpendiculaires à cette direction. Les spectres obtenus sont ensuite comparés aux spectres orientés réalisés sur le monocristal naturel. Le spectre Z(XR)Z montre une diminution d'intensité des modes A_g et une augmentation de celle des modes B_g et est en ce sens similaire au spectre z(xR)z. Ce résultat est confirmé par l'extinction des modes B_g pour le spectre X(ZR)X qui correspond au spectre x(zR)x. L'axe défini arbitrairement comme l'axe Z correspond à l'axe c de la maille cristalline quadratique. Les axes X et Y sont équivalents et correspondent aux axes a. Les cristaux dendritiques de powellite cristallisent donc bien suivant l'axe c. Cette anisotropie peut avoir une influence sur les conditions et les conséquences des irradiations externes réalisées sur les vitrocéramiques.

Après traitement thermique, la powellite est présente dans le verre modèle sous deux formes, des bipyramides à base carrée et des aiguilles. Les aiguilles sont majoritaires et elles cristallisent suivant l'axe cristallographique c.

II. Fractionnement des éléments au sein de la vitrocéramique

La composition du verre S initial a été mesurée par ablation laser couplée à un ICPMS tandis que celles des cristaux et de la matrice de la vitrocéramique ont été déterminées par microsonde électronique.

La Figure 71 représente les concentrations de la matrice et des cristaux de la vitrocéramique normalisées au verre S initial. Une valeur de 100 indique que l'élément a un comportement neutre, une valeur supérieure à 100 est le signe d'un enrichissement par rapport au verre S et une valeur inférieure à 100 d'un appauvrissement. Enfin, sur cette courbe, la composition des cristaux de la vitrocéramique normalisée à la matrice de la vitrocéramique est aussi représentée.

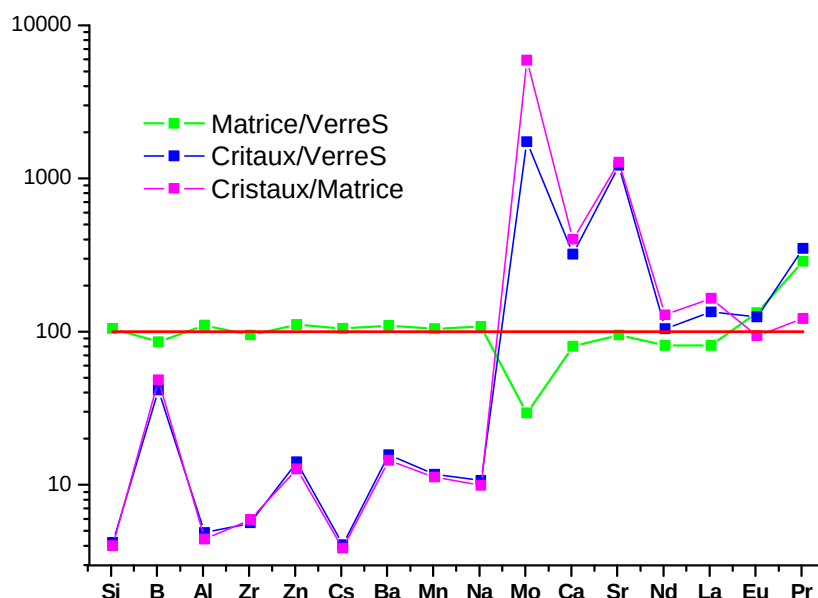


Figure 71 : Concentrations de la matrice vitreuse (vert) et des cristaux de powellite (bleu) de la vitrocéramique normalisées au verre S initial. En rose, la composition des cristaux de powellite normalisée à la matrice vitreuse.

Deux éléments semblent poser problème. Le praséodyme (et dans une moindre mesure l'euprimum) sont plus concentrés dans les deux composantes de la vitrocéramique que dans le verre initial. L'hypothèse la plus probable est que ces éléments soient concentrés dans des nanophases au sein de la matrice de la vitrocéramique. Ces nanophases seraient alors analysées en même temps que la matrice.

La composition de la matrice de la vitrocéramique reste très proche de celle du verre dont elle est issue. Les seules variations notables sont un fort appauvrissement en molybdène et dans une moindre mesure en calcium, lantane et néodyme. Sans surprise ces éléments se retrouvent dans les cristaux, qui sont également plus riches que le verre initial en strontium, praséodyme et europium.

Quatre éléments (Mo, Ca, La et Nd) sont donc préférentiellement incorporés par la phase cristalline. Les autres éléments pouvant rentrer dans la structure de la powellite durant sa cristallisation (Sr, Na, Pr et Eu) n'y rentrent que parce que le cristal en a besoin pour croître ou pour assurer sa stabilité électronique (Na). Ils ne semblent pas avoir de réelle préférence pour la phase cristalline plutôt que pour la phase vitreuse.

Une autre hypothèse peut être faite pour expliquer la relativement faible concentration en terres rares de ces cristaux. Lors de la croissance cristalline, le verre se trouvant à proximité du cristal s'appauvrit en éléments incorporés par le cristal. Si la température n'est pas assez importante pour permettre une diffusion de ces éléments de zones plus lointaines vers la zone où cristallise la powellite, cette dernière ne peut pas se concentrer en terres rares par exemple. Elle est obligée de croître (en aiguille) pour chercher les éléments nécessaires à sa cristallisation.

Ceci laisse à penser qu'il ne peut pas y avoir de cristallisation de phase de type powellite très enrichie en terres rares, de type $\text{Ca}^{2+}_2\text{Na}^+\text{Ree}^{3+}(\text{MoO}_4)_4$ par exemple, dans ce genre de verre.

Comme expliqué en Partie I, une composition moyenne simplifiée des cristaux de cette vitrocéramique a été déterminée comme étant $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ (cf. annexe IV).

Au sein du verre modèle, la powellite adopte une composition du type $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$.

Le taux de substitution sur le site calcium est bien plus important (24 %) que pour l'échantillon kazakh et doit sûrement avoir des conséquences sur les propriétés du cristal.

Afin de déterminer ces propriétés, des céramiques de compositions comprises entre CaMoO_4 et $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ ont été synthétisées (voir paragraphe B.I.3.b du chapitre I) et étudiées.

C. Variation des propriétés cristallochimiques des céramiques en fonction de leur composition

I. Description des céramiques utilisées

1. Compositions étudiées

La phase modèle synthétisée, $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$, incorpore à sa structure quatre terres rares dont trois, Eu, Nd et Pr, sont utilisées comme sondes luminescentes. A ce signal déjà complexe, se superpose la luminescence du groupement MoO_4^{2-} (Figure 72).

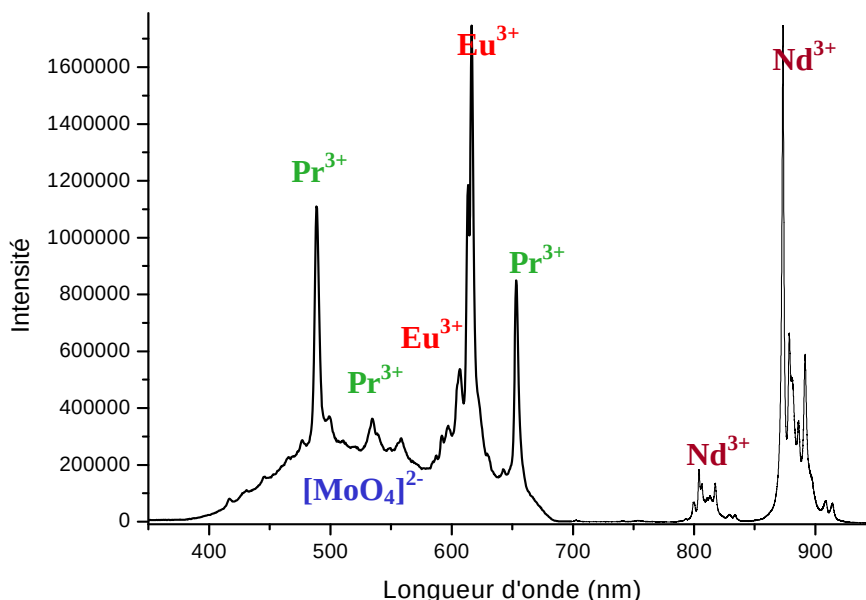


Figure 72 : Spectre de photoluminescence de la céramique CReeM.

Afin de déterminer les spectres de luminescence des différentes terres rares dans la structure powellite, une série de céramiques non compensées a été réalisée (céramiques CEuM, CNdM, CPrM et CReeM). La quantité de terres rares incorporée comme dopant dans le mélange réactif lors de la synthèse varie de 0,5 à 3 % molaire sur le site Ca avec une équivalence $1 \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 1 \text{REE}^{3+}$. Les terres rares sont donc en excès de charge et la structure s'accommode de leur présence en créant des lacunes cationiques. Il faut donc s'attendre à ce

que toutes les terres rares ne soient pas incorporées au sein de la phase powellite et que des molybdates de terres rares cristallisent au niveau des joints de grains.

Cependant, du fait de leur très forte concentration en terres rares, ces phases non désirées présentes au niveau des joints de grains ne sont pas luminescentes (effet de *quenching* de la luminescence des terres rares). Elles n'ont donc pas gêné les analyses prévues dans le cadre de l'étude des propriétés luminescentes des terres rares dans la structure powellite. En effet, il suffit qu'elles soient présentes en traces pour émettre un signal. En ce sens, les spectres de photoluminescence réalisés sur ces céramiques montrent que l'objectif est atteint (Figure 73). Excitées avec une longueur d'onde de 266 nm, CPrM montre les transitions caractéristiques du Pr^{3+} et du groupement intrinsèque $[\text{MoO}_4]^{2-}$ tandis que CEuM présente, en plus des transitions de l' Eu^{3+} et de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, celles du Pr^{3+} montrant que la photoluminescence est une technique très sensible pouvant révéler la présence, à l'état de très faibles traces, d'éléments luminescents qui ne sont pas censés être présents. De même, toutes les céramiques synthétisées (même CM) présentent les transitions caractéristiques du Nd^{3+} . La présence de la luminescence de Pr^{3+} dans CEuM s'explique également par le fait que pour une longueur d'onde d'excitation de 266 nm, le Pr^{3+} a un plus fort rendement de luminescence que l' Eu^{3+} . Les principales transitions du Nd^{3+} sont également représentées sur la Figure 73 pour la céramique CNdM, excitée à 532 nm. Les trois terres rares luminescentes s'incorporent donc dans la structure powellite.

Des analyses ponctuelles en spectroscopie Raman sur la phase majoritaire de chaque céramique élaborée (Figure 74) permettent de confirmer qu'elle est bien, à chaque fois, de type powellite. En effet, tous les modes observés sur la Figure 47 pour un cristal de powellite pure sont présents. Pour les céramiques CPrM et CReeM, la bande supplémentaire observée vers 450 cm^{-1} est due à une superposition, au spectre Raman, de raies de la luminescence de Pr^{3+} .

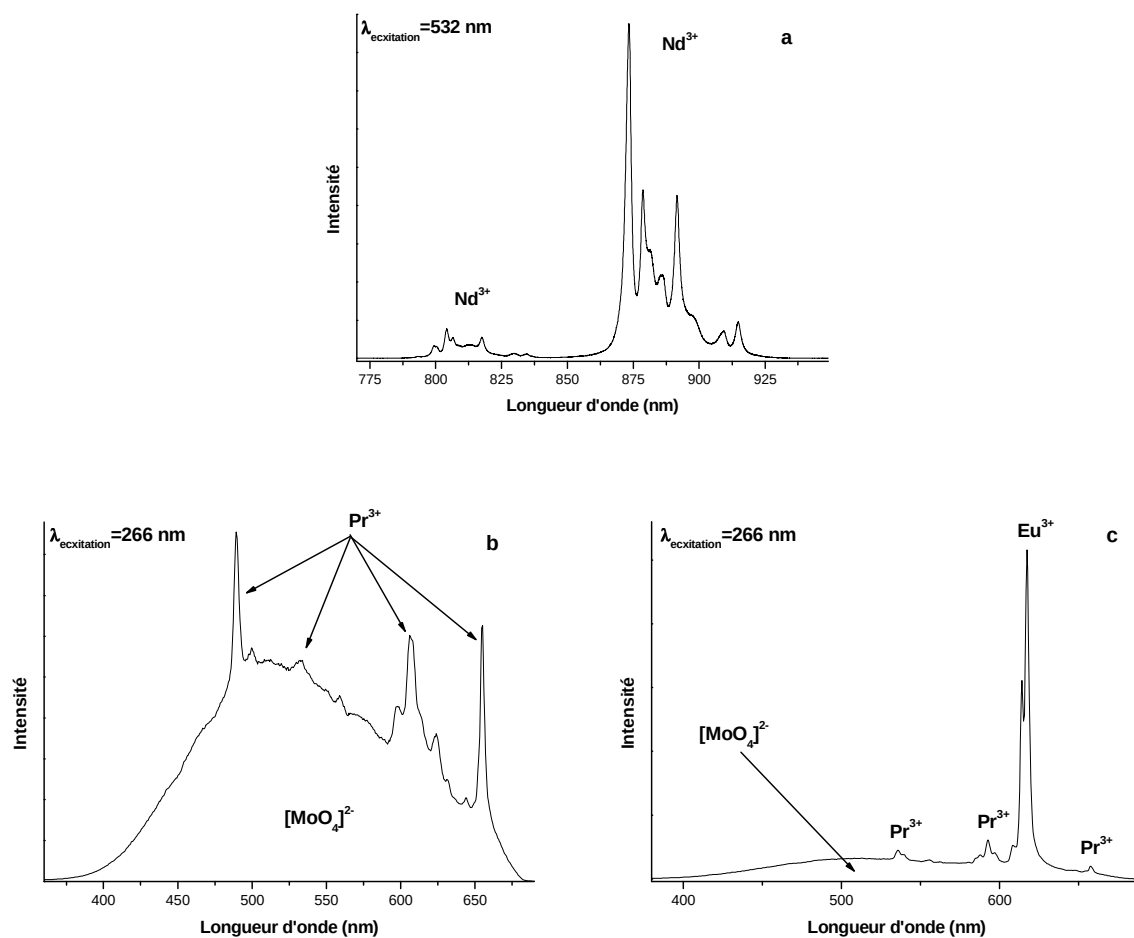


Figure 73 : Spectres de photoluminescence des céramiques CNdM (a) ($\lambda_{\text{excitation}}=532 \text{ nm}$), CPrM (b) et CEuM (c) ($\lambda_{\text{excitation}}=266 \text{ nm}$).

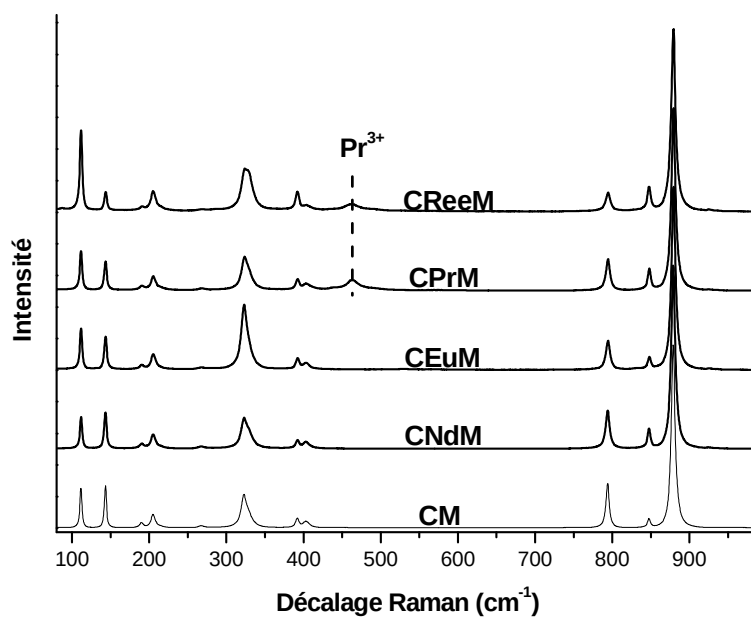


Figure 74 : Spectres Raman des céramiques de la série non compensée.

Ensuite, afin de comprendre comment la structure s'accommode lorsqu'elle passe de CaMoO_4 à $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$, diverses compositions intermédiaires ont été réalisées en ajoutant progressivement des terres rares compensées avec du Na et du Sr (céramiques CNEuM, CSNEuM, CNReeM et CSNReeM).

Les analyses ponctuelles en spectroscopie Raman sur la phase majoritaire de chaque céramique (Figure 75) permettent de confirmer, comme pour les céramiques de la série non compensée, qu'elle est bien, à chaque fois, de type powellite. Les modes observés sur la Figure 47 pour un cristal de powellite pure sont bien présents, tout comme la bande supplémentaire observée vers 450 cm^{-1} due à la luminescence de Pr^{3+} dans les deux céramiques contenant du praséodyme (CNReeM et CSNReeM).

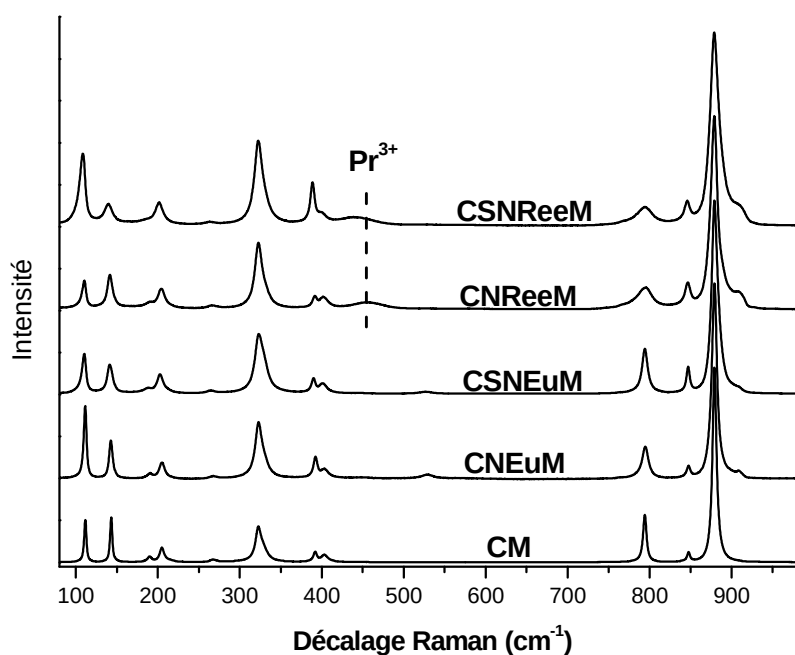


Figure 75 : Spectres Raman des céramiques de la série compensée par Na^+ .

Deux séries de céramiques ont donc été synthétisées. Des céramiques non compensées (dopées terres rares) doivent permettre de déterminer les spectres de luminescence de référence des terres rares (Eu^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+}) dans une structure de type powellite. Enfin une série dite compensée doit permettre de comprendre les conséquences de l'incorporation progressive d'éléments dans la structure powellite (jusqu'à 24 % de substitution sur le site calcium).

Les céramiques non compensées n'ont pas incorporé l'ensemble des terres rares (présence de molybdates de terre rare aux joints de grains) mais en ont incorporé suffisamment pour permettre d'étudier le signal de leur luminescence.

Les céramiques compensées ont, elles, bien incorporé l'ensemble des éléments voulus.

2. La céramique CSNReeM, modèle de la phase cristalline de la vitrocéramique

Le but est de montrer que la céramique CSNReeM est une bonne phase modèle des cristaux de la vitrocéramique.

Le spectre de diffraction X de cette céramique correspond bien à la principale phase cristalline d'un spectre DrX de la vitrocéramique (Figure 76).

Cette bonne correspondance entre cristaux de la vitrocéramique et CSNReeM se retrouve en spectroscopie Raman (Figure 77), les deux spectres étant quasiment identiques. La seule différence notable se situe au niveau de la bande large vers 450 cm^{-1} qui correspond à une transition de luminescence de Pr^{3+} et qui est moins intense dans les cristaux de la vitrocéramique.

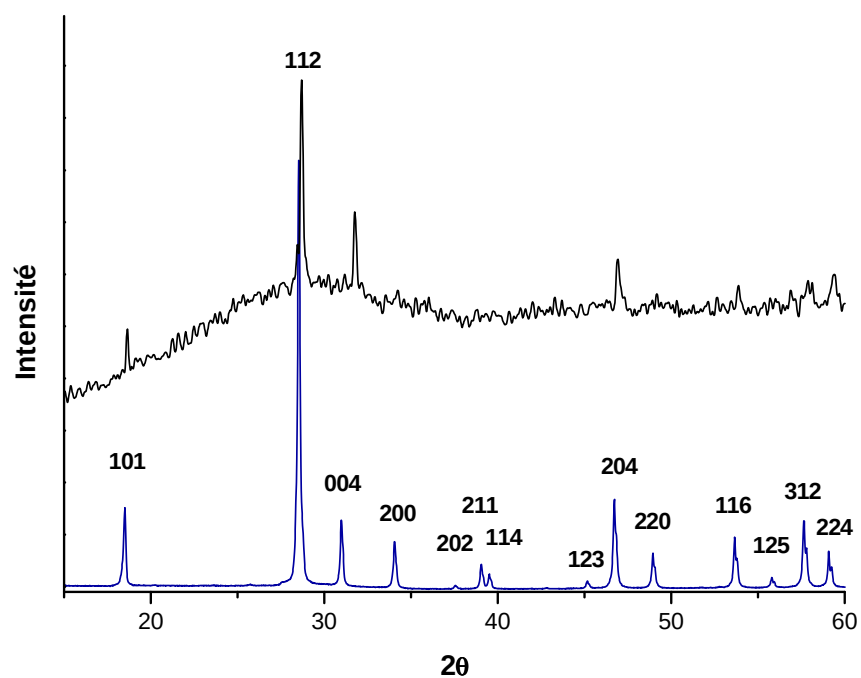


Figure 76 : Diffractogrammes de DRX de la vitrocéramique SR01 (noir) et de la céramique CSNReeM (bleu). La position de Bragg des plans cristallins (hkl) de la powellite sont indiqués.

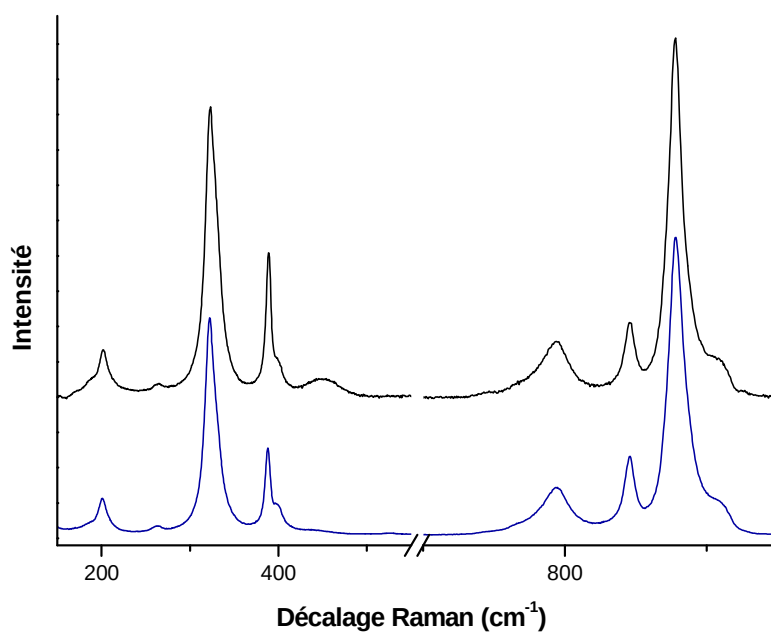


Figure 77 : Spectres Raman des cristaux de la vitrocéramique SR06 (noir) et de la céramique CSNReeM (bleu).

Enfin, cette bonne correspondance entre les cristaux de la vitrocéramique et CSNReeM se retrouve en photoluminescence (Figure 78). Même si le rapport d'intensité entre les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l' Eu^{3+} est différent, différence qui s'explique par le fait que la concentration en europium est deux à trois fois plus importante dans la céramique que dans les cristaux de la vitrocéramique (cf. annexe IV), la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de CSNReeM de ce même Eu^{3+} simule très bien celle des cristaux de la vitrocéramique. La luminescence $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ du Nd^{3+} est, elle, identique pour les deux échantillons.

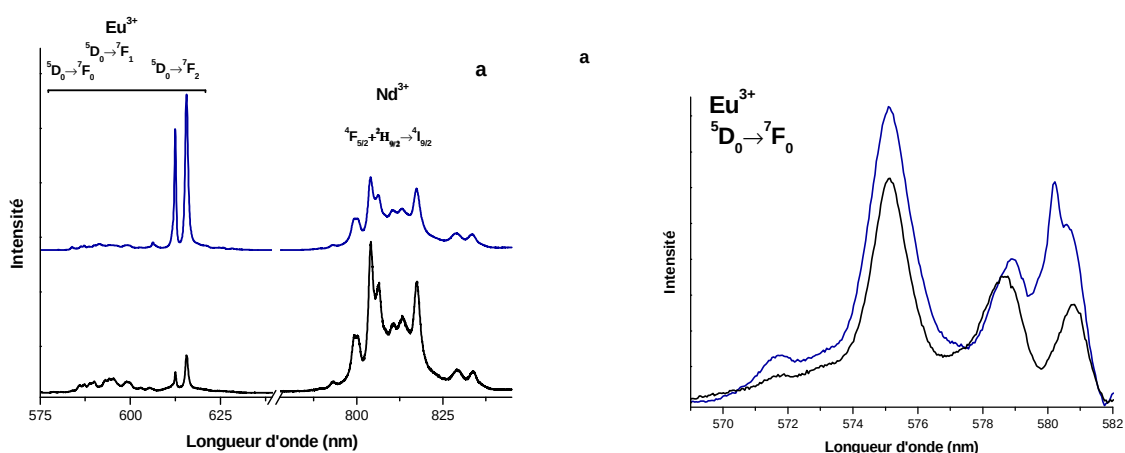


Figure 78 : Spectres de photoluminescence de Eu^{3+} et Nd^{3+} (a) et zoom sur le spectre de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} (b) de CSNReeM (bleu) et des cristaux de SR06 (noir). ($\lambda_{\text{excitation}}=532 \text{ nm}$).

La céramique CSNReeM de composition théorique $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ semble être une bonne phase modèle des cristaux de la vitrocéramique. En effet, leurs spectres Raman et de luminescence sont similaires.

II. Environnement des terres rares

1. Les différentes terres rares dans une structure CaMoO_4

Trois terres rares ont été utilisées comme sondes structurales dans la structure CaMoO_4 : Eu^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+} . Pour étudier leur signal de luminescence lorsqu'elles sont incorporées en traces dans une structure de type powellite, quatre céramiques ont été synthétisées : CEuM, CNdM, CPrM et CReeM (regroupant les trois terres rares).

L'ensemble des transitions luminescentes observées est regroupé dans l'annexe VI mais dans la suite de ce travail, seules deux terres rares ont été particulièrement étudiées comme sondes structurales, l'euporium et le néodyme.

L'utilisation du praséodyme comme sonde structurale luminescente a été abandonnée car une partie du signal de luminescence du Pr^{3+} se superpose à celui des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-3}$ de l' Eu^{3+} (Figure 79). Or l' Eu^{3+} est nécessaire à cette étude car c'est une sonde structurale bien plus puissante. En effet, il est en théorie possible, grâce à l'étude des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-3}$ de l' Eu^{3+} de remonter aux caractéristiques des sites structuraux dans lesquels se trouve l'euporium.

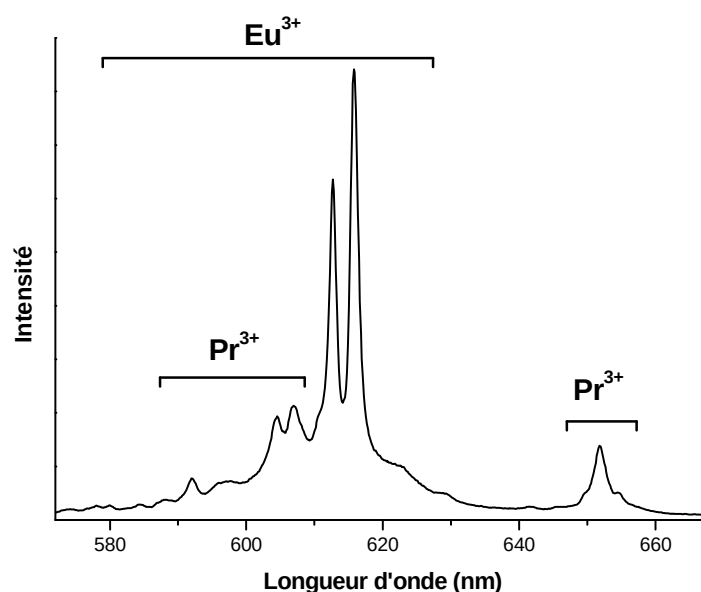


Figure 79 : Spectre de photoluminescence d'une céramique CReeM ($\lambda_{\text{excitation}}=355 \text{ nm}$). Des transitions de l' Eu^{3+} et du Pr^{3+} se superposent.

La majorité des spectres de photoluminescence se fait donc à 532 nm, longueur d'onde pour laquelle le Pr^{3+} a un rendement de luminescence tellement inférieur à celui de l' Eu^{3+} qu'il ne gênera pas l'acquisition de la luminescence de ce dernier (Figure 80).

Les transitions utilisées ont principalement été les $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ de l' Eu^{3+} et les $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ du Nd^{3+} (Figure 80). Cependant, l'étude de la luminescence de Pr^{3+} est nécessaire car dans les échantillons étudiés par la suite, les trois terres rares sont présentes et même si l'acquisition du signal se fait à 532 nm, il faut être sûr que le signal du Pr^{3+} ne se superpose pas à celui de l' Eu^{3+} .

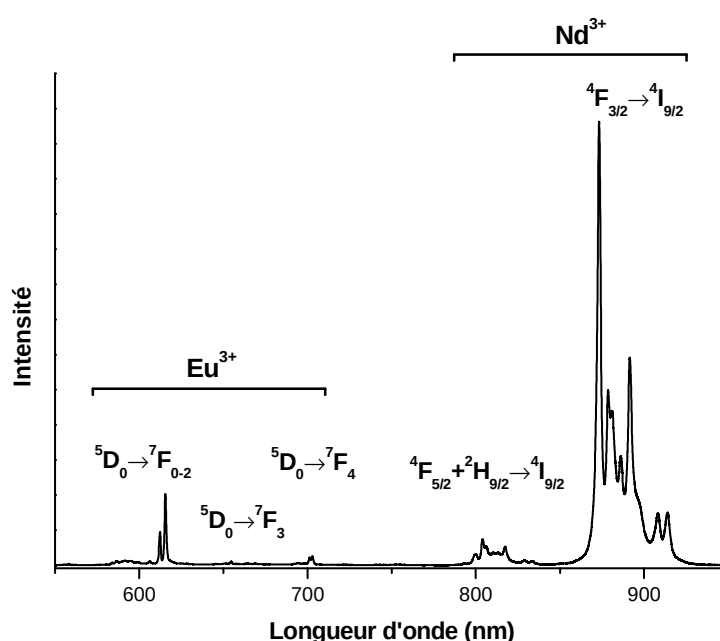


Figure 80 : Spectre de photoluminescence d'une céramique CSNReeM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les différentes transitions de Eu^{3+} et Nd^{3+} sont détaillées.

Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de Eu^{3+} doivent permettre de dénombrer et de caractériser les environnements (ainsi que leur modification) de l'euprium dans la structure de la powellite. Nd^{3+} est également utilisé comme sonde structurale luminescente grâce à ces transitions $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$.

Même si sa luminescence n'est pas utilisée comme sonde structurale, les transitions de Pr^{3+} doivent être caractérisées. En effet, une partie de son signal peut se superposer à celui de Eu^{3+} .

2. Effets d'orientation

Le signal de photoluminescence de certaines transitions de l' Eu^{3+} et du Nd^{3+} varie suivant l'orientation des cristaux par rapport au faisceau laser.

Pour l' Eu^{3+} (Figure 81), l'intensité relative des composantes des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ peut ainsi varier avec notamment une inversion pour les deux composantes les plus intenses de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ne semble par contre pas être sujette à de tels effets d'orientation.

Les transitions $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ du Nd^{3+} présentent également de tels effets (Figure 82). Une baisse relative de l'intensité des composantes de fortes longueurs d'onde est observée lorsque les échantillons sont excités suivant l'axe a .

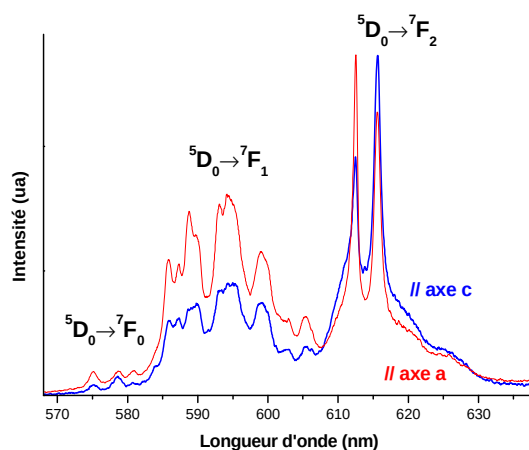


Figure 81 : Spectres de photoluminescence de Eu^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). L'excitation est réalisée suivant l'axe a (rouge) ou l'axe c (bleu). Les courbes sont normalisées à l'intensité maximale.

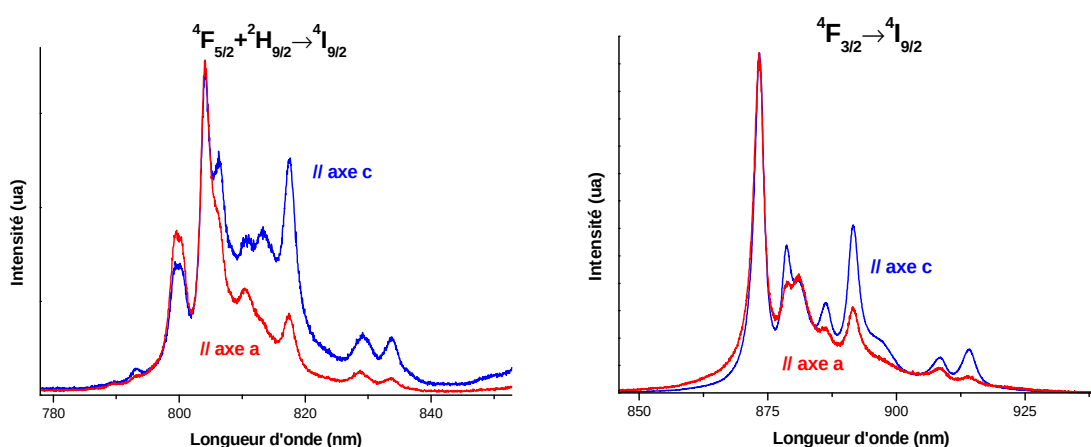


Figure 82 : Spectres de photoluminescence de Nd^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). L'excitation est réalisée suivant l'axe a (rouge) ou l'axe c (bleu). Les courbes sont normalisées à l'intensité maximale.

Lorsque ces transitions sont utilisées pour suivre l'influence de la modification de la composition ou d'irradiations sur l'environnement des terres rares il faut donc faire attention aux possibles effets d'orientation.

Du fait de la structure quadratique de la powellite, les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l' Eu^{3+} ainsi que les transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ du Nd^{3+} présentent des variations d'intensité relatives de leurs composantes suivant l'orientation de l'excitation.

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} ne semble, elle, pas être modifiée par l'orientation.

3. Détermination du nombre de sites de l' Eu^{3+} par la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ et excitation sélective

a. Eu^{3+} incorporé comme trace sans compensation de charge

La première étape de cette étude consiste à étudier le signal de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} . Sa particularité, une composante correspond à un site structural (voir paragraphe B.II.1.a. du chapitre I), doit permettre de déterminer le nombre des environnements de l'euporium.

Les spectres de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ après excitation à 532 nm des échantillons CEuM et CReeM sont représentés sur la Figure 83. A la vue de ces spectres, deux remarques peuvent être faites :

- l' Eu^{3+} est présent dans plusieurs types de sites structuraux même si, dans la structure powellite, le calcium qu'il est censé substituer n'est présent que dans un seul. ;
- les spectres de luminescence des deux échantillons sont très différents. Bien que la structure cristalline de ces deux échantillons soit censé être la même, l' Eu^{3+} n'est pas présent dans les mêmes sites structuraux.

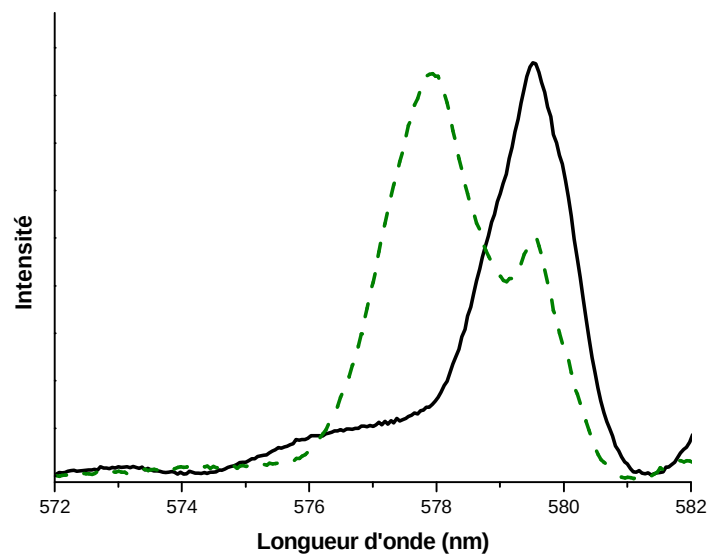


Figure 83 : Spectres de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} de CEuM (vert) et CReeM (noir).

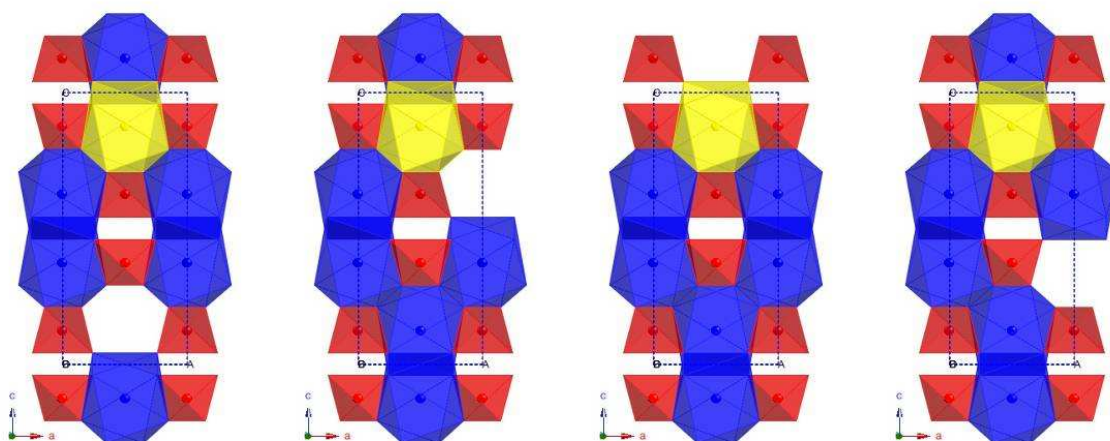


Figure 84 : Quatre possibilités de compensation par une lacune de l'ajout d'une terre rare dans la structure cristalline. Les polyèdres de coordination du calcium sont représentés en bleu, du molybdène en rouge et de l'euprium en jaune.

Pour répondre au premier point, il faut se souvenir que ces céramiques ont été synthétisées en excès de charge. La structure de la powellite doit incorporer des terres rares trivalentes à la place d'atomes de calcium divalents sans pouvoir utiliser d'éléments monovalents. Afin d'assurer sa stabilité électronique, la structure compense l'apport de terres rares par des lacunes (Figure 84). Les différentes positions possibles de la lacune par rapport à l' Eu^{3+} génèrent ainsi chacune un nouvel environnement et donc une nouvelle composante pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Afin de déterminer le nombre exact de sites cristallins de l'euporium, les échantillons ont été analysés en photoluminescence sélective en longueur d'onde. Le principe consiste à exciter avec un laser à colorant l'échantillon dans la gamme de longueur d'onde de la $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ en augmentant progressivement la longueur d'onde du laser. Dans le cas de cette étude, les échantillons ont été excités de 572 à 582 nm avec un pas de 0,25 nm. Lorsque la longueur d'onde d'excitation correspond exactement à une composante de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, elle excite préférentiellement le site correspondant et le spectre de photoluminescence correspondant (acquisition des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) est caractéristique du site excité.

En balayant ainsi toute la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, il est donc possible de déterminer le nombre exact de sites cristallins. Que ce soit pour CEuM ou CReeM, sept sites cristallins sont trouvés et ces sites sont identiques pour les deux échantillons (Figure 85).

En comparant les données obtenues en excitation sélective et la déconvolution d'un spectre de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Figure 86), la correspondance est excellente. Ces sept sites (à des longueurs d'ondes très proches des données trouvées par excitation sélective) permettent au fit de reproduire tous les épaulements du spectre, même les plus petits.

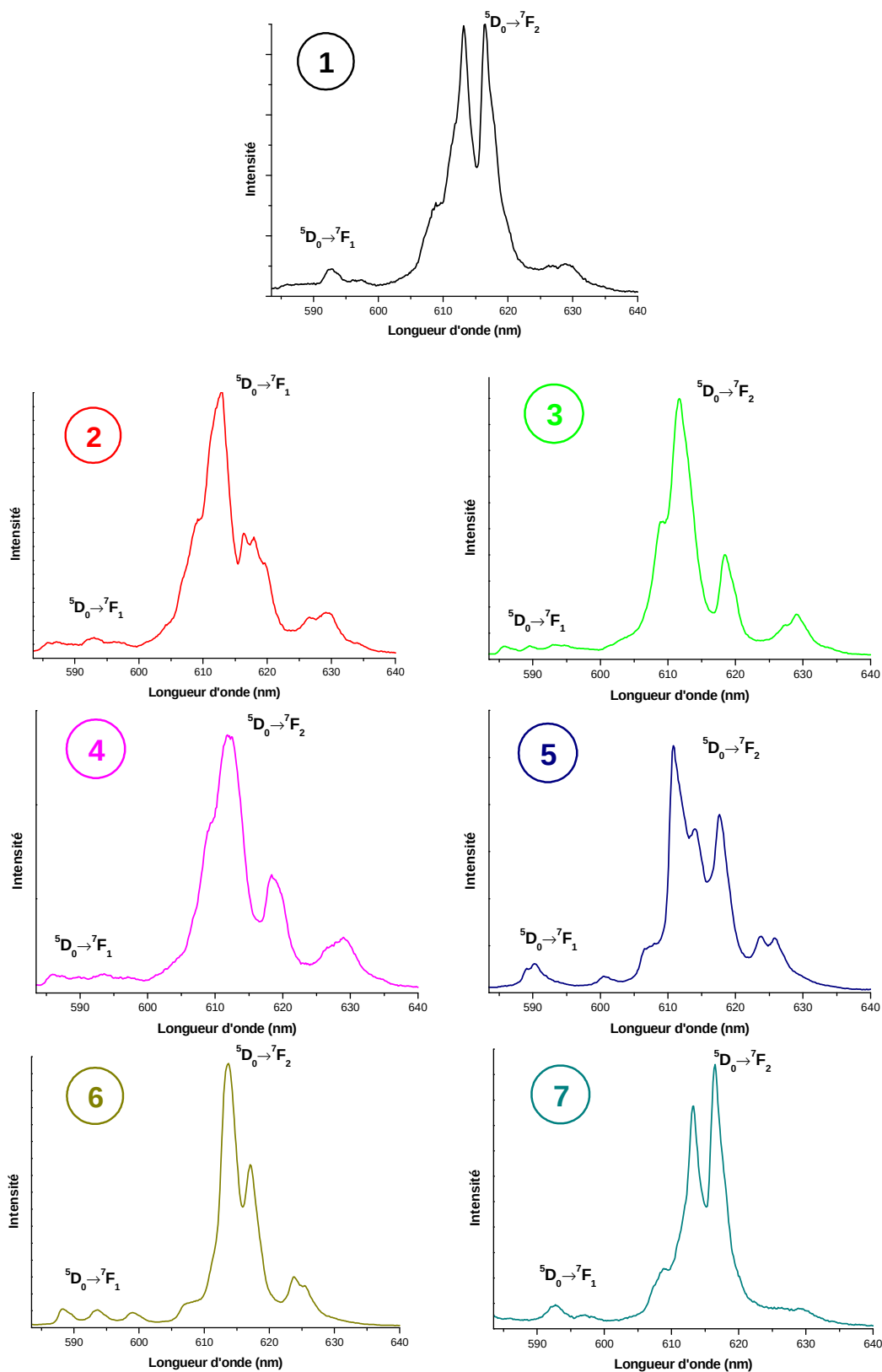


Figure 85 : Spectres de photoluminescence des transitions $^5D_0-^7F_1$ et $^5D_0-^7F_2$ de Eu^{3+} de la céramique CEuM obtenus par excitation sélective. Chacun de ces sept spectres est caractéristique d'un site cristallin et est numéroté de 1 à 7. Les longueurs d'ondes d'excitation correspondantes sont : 577 nm (site 1), 577,5 nm (site 2), 578,5 nm (site 3), 578,75 nm (site 4), 579,75 nm (site 5), 580 nm (site 6) et 580,5 nm (site 7).

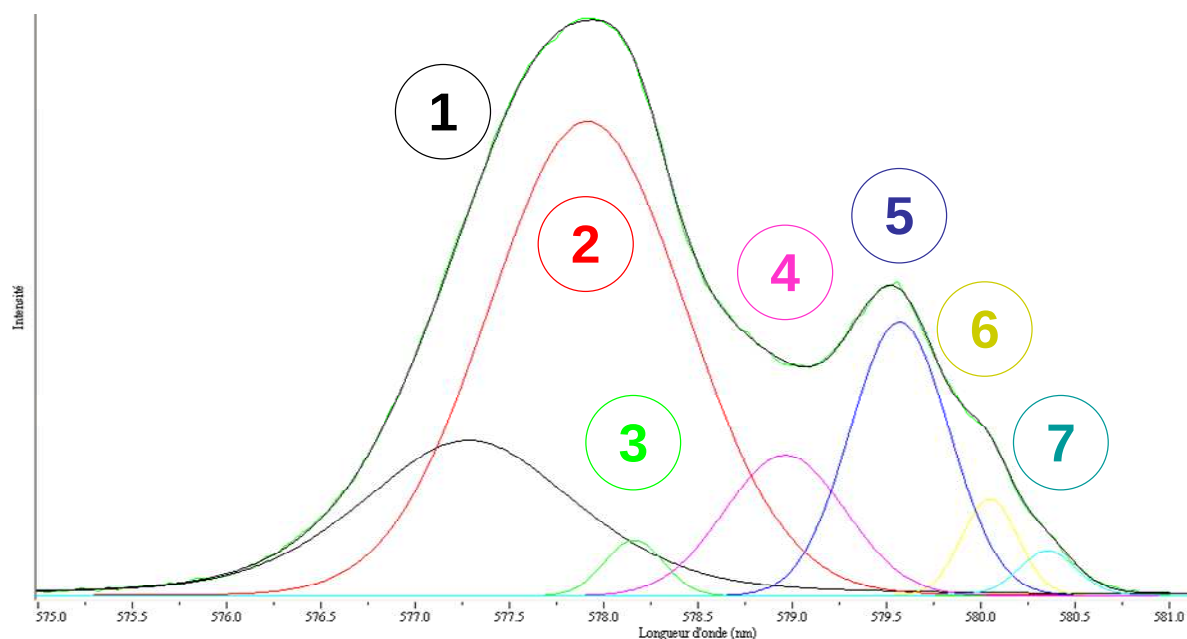


Figure 86 : Déconvolution du spectre de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de CEuM. La courbe verte est le spectre mesuré, la noire la somme des composantes. Chaque numéro de composante correspond au numéro d'un site tel que défini dans la Figure 85.

La seule différence entre les spectres de CEuM et CReeM est en fait la variation de l'intensité relative entre les différents sites et ceci pouvait déjà se voir sur les spectres de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (Figure 83). L'ensemble de ces résultats est regroupé dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Liste des sites structuraux dans lesquels est présent l' Eu^{3+} trouvés après déconvolution de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pour les céramiques CEuM et CReeM.

	site1	site2	site3	site4	site5	site6	site7
λ sélective (nm)	577	577,5	578,5	578,75	579,75	580	580,5
λ déconvolution (nm)	577,3	577,9	578,2	579	579,6	580,0	580,4
CEuM	++	++	++	+	+	+	+
CReeM	-	--	-	++	+++	++	++

La chute, dans CReeM, de la concentration en europium de certains sites cristallins s'explique certainement par une compétition entre terres rares. Le néodyme et/ou le praséodyme doivent s'incorporer plus facilement que l'euporium dans ces sites.

Par contre, la présence pour l'euporium dans CReeM de nouveaux voisins de type terres rares (néodyme et praséodyme) ne crée pas de nouveaux sites cristallin. Pour

l'euporium, avoir comme voisin un europium ou une autre terre rare ne semble pas modifier son signal de luminescence.

Normalement, les mesures d'excitation sélective permettent, grâce aux caractéristiques des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ obtenues (position, intensité), de remonter aux caractéristiques de chaque site cristallin dans lequel est présent l'euporium [52, 117-120]. Ceci est en effet possible pour les matériaux contenant deux à trois sites pour l' Eu^{3+} . Cependant, pour ces échantillons, les sept sites trouvés entraînent sept composantes pour la $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 21 composantes pour la $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, et 35 pour la $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Cette complexité du signal rend donc impossible l'attribution précise d'un site cristallin à chaque site trouvé par excitation sélective.

b. Eu^{3+} incorporé comme élément mineur avec compensation de charge

Lorsque du Na est incorporé à la structure pour compenser l' Eu (céramique CNEuM), la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ change complètement. Elle s'étale légèrement en longueur d'onde (entre 574 et 581 nm) et le nombre de site semble augmenter (Figure 87).

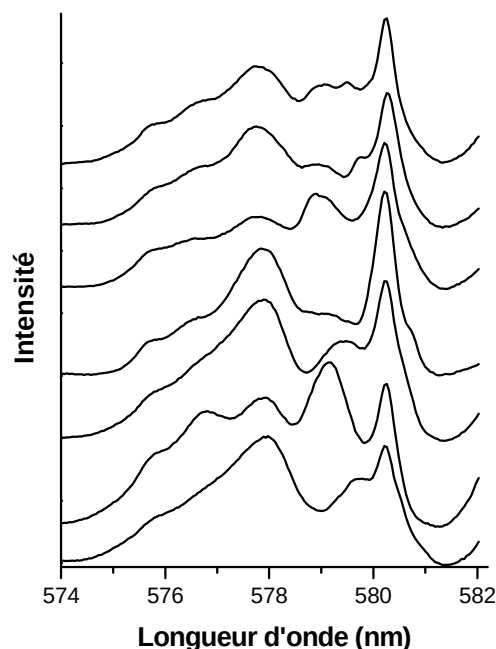


Figure 87 : Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} pour différents cristaux d'une même pastille de CNEuM.

Mais le plus étonnant est que la transition montre une grande variabilité au sein d'une même pastille de l'intensité relative entre les différents sites voire de la présence de certains sites.

Lorsqu'en plus de l'euporium, d'autres terres rares sont incorporées avec compensation Na (céramique CNReeM), l'étalement en longueur d'onde de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ se fait encore plus important (569 à 582 nm) mais le nombre de sites cristallins ne semble pas augmenter (Figure 88).

Comme lors de l'étude de la luminescence de l' Eu^{3+} incorporé comme traces, le nombre de site n'augmente pas lorsque sont incorporées d'autres terres rares. La modification du signal entre CNEuM et CNReeM s'explique par le fait que l'incorporation supplémentaire de 4 % de terres rares et 4 % de sodium sur le site calcium distord la structure et donc les sites de l'euporium.

Cette hypothèse est confirmée lorsque sont comparés les spectres de luminescence des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ des céramiques CNReeM et CSNReeM (Figure 88). L'incorporation de 10 % de strontium sur le site calcium ne semble avoir aucun effet sur la luminescence de l' Eu^{3+} . En effet, le Sr et le Ca ayant des rayons ioniques proches, l' Eu^{3+} ne semble pas « voir » la différence.

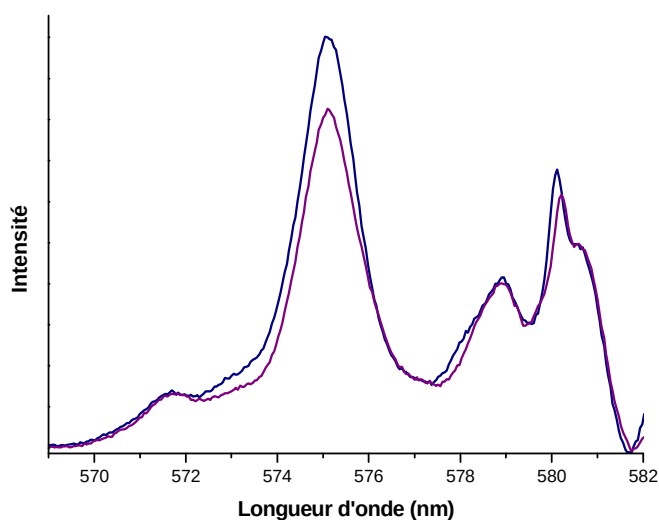


Figure 88 : Spectres de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} pour les céramiques CNReeM (violet) et CSNReeM (bleu) ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm).

Des analyses en photoluminescence sélective en longueur d'onde ont également été tentées sur ces échantillons mais contrairement aux résultats obtenus sur CEuM et CReeM, il

n'y avait pas de différences marquées entre plusieurs sites. Le signal des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est globalement le même durant tout le balayage.

L'analyse des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ à $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l' Eu^{3+} met en évidence la présence de l'euporium dans au moins sept sites (ou sous-sites) cristallins différents de la structure powellite. Leur trop grand nombre ne permet pas de les caractériser précisément. Cependant, les signaux des luminescences de Nd^{3+} et Eu^{3+} sont maintenant bien connus et leurs variations après irradiation peuvent être suivies.

III. Variations structurales en fonction de la composition

1. Evolution des paramètres de maille

Les paramètres de maille de toutes les céramiques réalisées ont été affinés à l'aide des DrX réalisées sur le cœur des pastilles frittées (Tableau 12).

Tableau 12 : Liste des céramiques synthétisées avec leurs paramètres de maille (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale). Type P pour pure, NC pour non compensée et C pour compensée. Les compositions entre guillemets sont électroniquement déséquilibrées mais correspondent aux proportions de poudres d'oxydes utilisées lors de la synthèse.

Lot	Dénomination	Composition	a (Å)	c (Å)	Type
CM01	CM	CaMoO_4	5,226 (1)	11,4337 (25)	P
CM02	CNdM	« $\text{Ca}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{MoO}_4$ »	5,2272 (7)	11,4347 (18)	NC
CM03	CEuM	« $\text{Ca}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{MoO}_4$ »	5,2250 (6)	11,4301 (16)	NC
CM04	CPrM	« $\text{Ca}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$ »	5,2257 (6)	11,4327 (16)	NC
CM05	CReeM	« $\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,01}\text{Nd}_{0,01}\text{Pr}_{0,01}\text{MoO}_4$ »	5,2252 (7)	11,4310 (19)	NC
CM09	CEuM	« $\text{Ca}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ »	5,2257 (5)	11,4355 (11)	NC
CM08	CNEuM	$\text{Ca}_{0,96}\text{Na}_{0,02}\text{Eu}_{0,02}\text{MoO}_4$	5,2281 (5)	11,4364 (12)	C
CM10	CSNEuM	$\text{Ca}_{0,86}\text{Sr}_{0,1}\text{Na}_{0,02}\text{Eu}_{0,02}\text{MoO}_4$	5,2459 (4)	11,7945 (9)	C
CM06	CNReeM	$\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,07}\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$	5,2349 (7)	11,4504 (18)	C
CM07	CSNReeM	$\text{Ca}_{0,76}\text{Sr}_{0,1}\text{Na}_{0,07}\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$	5,2559 (6)	11,5213 (15)	C

Pour toutes les céramiques non compensées, le dopage en terres rares ne semble avoir que très peu d'effet sur les paramètres de maille (Figure 89). D'après la littérature, les paramètres de maille de la powellite pure (CaMoO_4) sont compris entre 5,212 et 5,226 Å pour

l'axe a et entre 11,425 et 11,440 Å pour l'axe c (Tableau 8, paragraphe A.I.1). Or, si par rapport à ces données, l'échantillon naturel indien a un petit axe a et un grand axe c , c'est l'inverse pour l'ensemble des céramiques non compensées qui possèdent un grand axe a et un petit axe c . Toutes les valeurs sont proches de celles données par la littérature [95-100] pour la powellite pure.

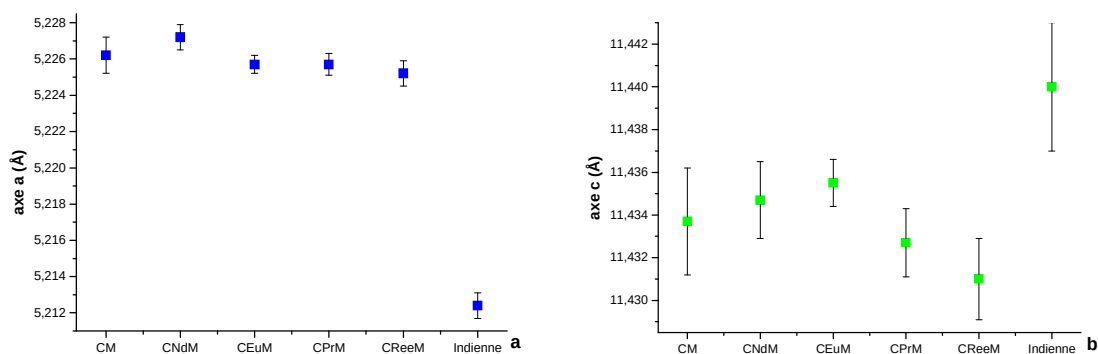


Figure 89 : Variation des paramètres de maille a (a) et c (b) pour les différentes céramiques non compensées. Comparaison avec les paramètres de maille de la powellite naturelle indienne.

Même si le mode de synthèse semble jouer un rôle sur les paramètres de maille, l'incorporation des terres rares à l'état de traces dans la structure de la powellite (série non compensée) ne semble pas par contre influencer sur ces paramètres.

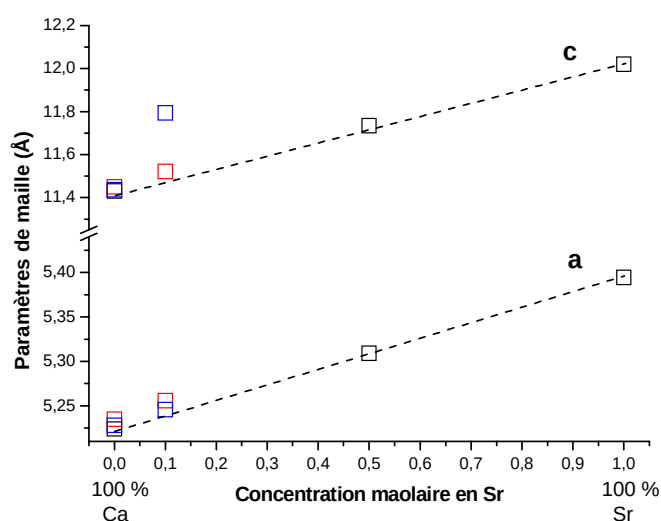


Figure 90 : Variation des paramètres de maille a (bas) et c (haut) en fonction de la concentration en Sr. Les carrés noirs représentent trois compositions de la série $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4$ [112], les carrés bleus les céramiques CNEuM et CSNEuM, les carrés rouges les céramiques CNReeM et CSReeM (les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles).

D'après la littérature [112], les paramètres de maille augmentent linéairement avec l'incorporation du strontium à la place du calcium dans la structure. Cette dilatation se retrouve très bien pour les céramiques de la série compensée (Figure 90) sauf pour la valeur de l'axe c de la céramique CSNEuM qui est beaucoup plus élevée que celle attendue.

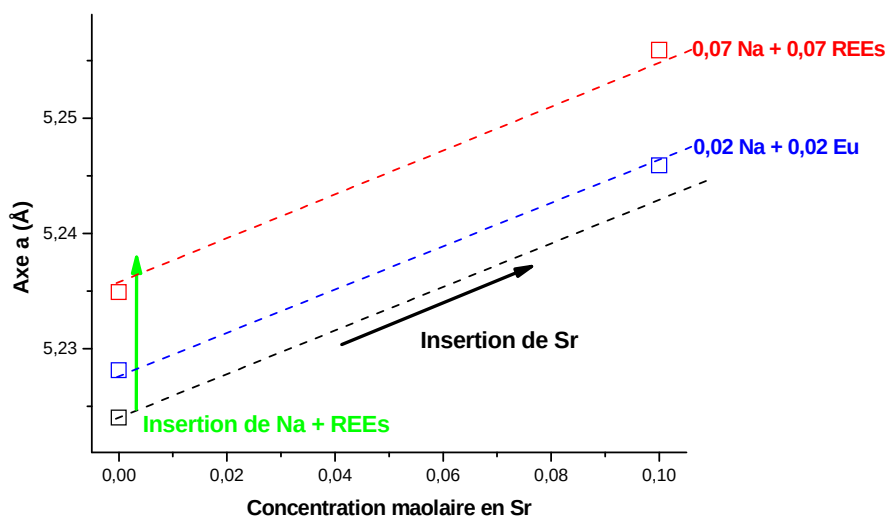


Figure 91 : Zoom à partir de la Figure 90 sur la variation du paramètre de maille a en fonction de la concentration en Sr. Les carrés noirs représentent trois compositions de la série $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4$ [112], les carrés bleus les céramiques CNEuM et CSNEuM, les carrés rouges les céramiques CNReeM et CSReeM (les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles).

La dilatation de la structure powellite peut alors se décomposer linéairement suivant deux effets (Figure 91) :

- une dilatation causée par l'incorporation du Sr,
- une dilatation causée par l'incorporation conjointe des terres rares et du sodium.

CSNReeM, la plus substituée des céramiques synthétisées, montre ainsi une dilatation du volume de sa maille cristalline de 2 % (0,6 % selon l'axe a et 0,8 % selon l'axe c) par rapport à la céramique CM de powellite pure.

L'incorporation en traces de terres rares ne dilate pas la maille cristalline. Cependant, pour les céramiques de la série compensée l'incorporation d'éléments est plus importante et une dilatation est alors observée. Elle maximale pour la céramique la plus substituée, CSNReeM, et atteint 2 % du volume de la maille (0,6 % selon l'axe a et 0,8 % selon l'axe c).

2. Spectroscopie Raman

a. Variations observées sur les échantillons synthétiques

Cette dilatation de la maille cristalline a un effet sur les liaisons interatomiques et a donc un effet sur les spectres Raman. Et de la même manière que pour les paramètres de maille, les effets de l'incorporation du Sr et de la paire $\text{Ree}^{3+}/\text{Na}^+$ peuvent être décorrélés. Deux effets peuvent être mis en évidence :

- La modification de volume de la maille cristalline entraîne des variations des distances entre certains atomes et modifie les fréquences des modes de vibration. Cet effet décale la position de la principale bande Raman.
- L'incorporation de divers éléments à la structure a également un effet sur la largeur des bandes Raman. Plus le nombre d'éléments incorporés est grand, moins la structure est parfaite et plus les bandes sont larges.

Connaître l'évolution de ces paramètres en fonction de la composition est très important car les effets des irradiations sur la structure cristalline entraînent eux aussi des variations de ces paramètres (position et largeur de bande).

Pour les céramiques, la variation de la largeur de bande à mi-hauteur semble varier linéairement en fonction du taux d'incorporation de Na/terres rares dans la structure (Figure 92). L'incorporation de 10 % de Sr sur le site Ca semble avoir le même effet pour un échantillon contenant 4 % ou 14 % de Na/REEs. En effet, dans les deux cas, la largeur de bande à mi-hauteur augmente d'un peu moins de 3 cm^{-1} .

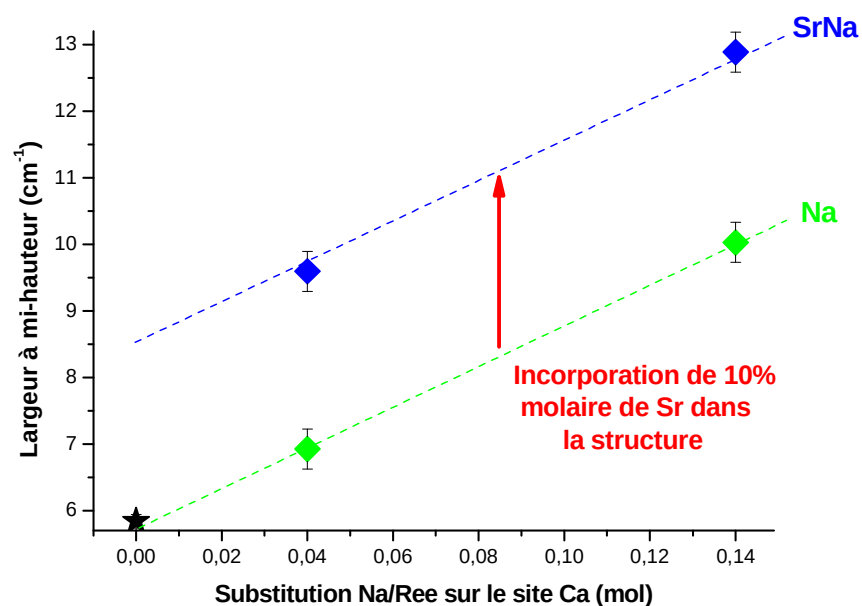


Figure 92 : Evolution de la largeur de bande à mi-hauteur de la principale bande Raman en fonction du taux de substitution en terres rares et Na. L'étoile noire correspond au monocristal naturel indien, la série verte aux céramiques CNEuM et CNReeM, la série bleue aux céramiques CSNEuM et CSNReeM.

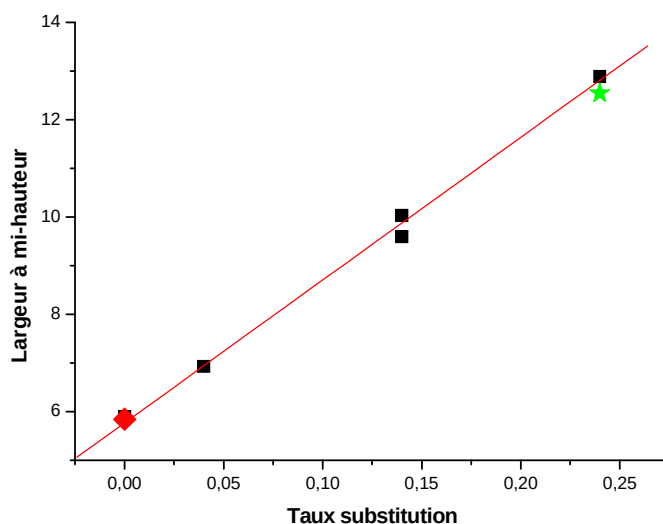


Figure 93 : Evolution de la largeur de bande à mi-hauteur de la principale bande Raman en fonction du taux de substitution sur le site Ca. Les carrés noirs représentent certaines céramiques (CM, CNEuM, CSNEuM, CNReeM et CSNReeM), le losange rouge l'échantillon naturel indien et l'étoile verte les cristaux de la vitrocéramique.

Ceci suggère que l'évolution de la largeur de bande à mi-hauteur est linéaire en fonction du taux d'incorporation sur le site Ca et ce quel que soit l'élément substitué. Cette hypothèse est confirmée par la Figure 93.

Cette variation linéaire de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de substitution sur le site calcium est valable pour tous les échantillons utilisés (naturels et synthétiques) et donc quel que soit l'élément incorporé. Au premier ordre, tous les éléments incorporés induisent la même quantité de désordre dans la structure cristalline.

L'incorporation d'éléments comme Sr, Na et les terres rares entraîne une augmentation de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} pouvant s'interpréter comme une augmentation du désordre à moyenne distance. Ce désordre ne semble pas dépendre du type d'élément incorporé mais augmente linéairement avec le taux de substitution sur le site calcium.

b. Application à l'échantillon naturel kazakh

Le modèle déterminé dans la partie précédente (Figure 93) permet de calculer, à partir de la composition déterminée par LA-ICP-MS, la largeur théorique de la principale bande Raman pour chaque point du profil (Figure 94).

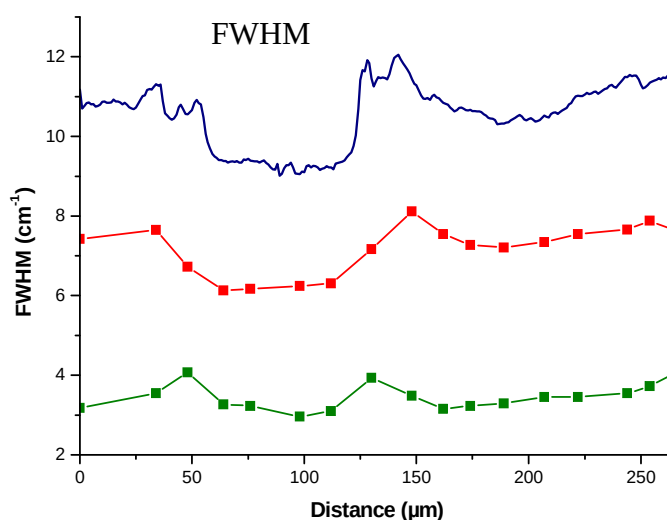


Figure 94 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman le long du profil réalisé par LA-ICP-MS. En bleu, le profil réalisé à partir des spectres Raman mesurés, en rouge à partir des spectres calculés et en vert la différence entre les deux.

L'application de ce modèle à l'échantillon conduit à des largeurs de bande à mi-hauteur comprises entre 6 et 8,2 cm^{-1} , inférieures aux valeurs mesurées (9 à 12 cm^{-1}).

Cette différence peut soit s'expliquer par un modèle défaillant pour cet échantillon, les éléments incorporés par la structure étant trop différents (Pb, tout le spectre des terres rares, Y, etc...) de ceux utilisés dans le modèle, soit par un effet de l'auto irradiation de l'échantillon du fait des désintégrations α de l'uranium. En effet, l'irradiation peut entraîner elle aussi une désorganisation de la structure cristalline et donc un élargissement des bandes Raman.

Or, la Figure 95 montre que l'excès de largeur de bande à mi-hauteur ne se corrèle pas avec la concentration totale d'éléments substitués, mais avec la concentration en uranium de l'échantillon. La concentration en uranium n'est cependant pas suffisante pour que ce soit sa substitution dans la structure qui cause cet effet.

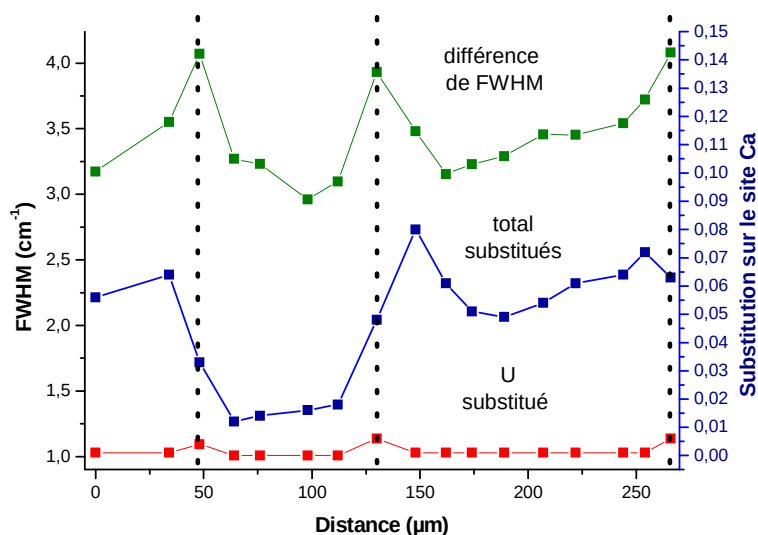


Figure 95 : Comparaison entre la différence de largeur de bande à mi-hauteur des spectres mesurés et calculés (vert), la quantité totale d'éléments substitués sur le site Ca (bleu) et la quantité d'U substitué sur le site Ca (rouge).

Le modèle semble donc valide et l'excès de largeur de bande à mi-hauteur semble du aux effets causés par les désintégrations de l'uranium. Afin de déterminer quelle est la dose reçue par cet échantillon, il faut donc mener des études sur des échantillons synthétiques. En effet, l'intégration d'une trop grande quantité de Pb commun par l'échantillon lors de sa cristallisation a empêché toute tentative de datation.

L'application du modèle de variation de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} en fonction de la composition à la powellite kazakhe montre qu'il existe un excès de FWHM dans cet échantillon. La variation de cet excès se corrèle cependant très bien à la variation de la concentration en uranium. L'excès de FWHM présent dans la powellite kazakhe pourrait donc être une conséquence de la désintégration de l'uranium et serait donc causé par l'auto irradiation.

D. Conclusion

Dans le verre modèle, la powellite apparaît après traitement thermique sous deux formes, des bipyramides à base carrée et des aiguilles cristallisant suivant l'axe cristallographique c . La powellite adopte alors une composition du type $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ et cette incorporation d'éléments a des effets sur sa structure.

Le but de cette partie était de connaître les propriétés cristallographiques de la phase powellite afin de pouvoir suivre leurs modifications sous irradiation. Pour le mener à bien, des échantillons naturels et synthétiques ont été utilisés. Une série de céramiques de compositions allant de CaMoO_4 à $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ (composition des cristaux de la vitrocéramique) a ainsi été synthétisée.

La powellite est un cristal quadratique de paramètres de maille $a=5,21\text{ Å}$ et $c=5,44\text{ Å}$. L'incorporation d'éléments comme traces dans la structure n'a pas d'effet sur ces paramètres. Par contre lors de l'incorporation d'éléments en quantités plus importantes, une dilatation est alors observée. Maximale pour la céramique la plus substituée, elle atteint 2 % du volume de la maille cristalline (0,6 % selon l'axe a et 0,8 % selon l'axe c).

Parmi les éléments incorporés dans la powellite, certaines terres rares servent de sondes structurales luminescentes. L'analyse des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de l' Eu^{3+} a permis de montrer que dans une structure de type powellite l'euporium est présent dans au moins sept sites (ou sous-sites) cristallins différents de la structure powellite. Bien qu'il n'y ait théoriquement qu'un seul site pour le calcium dans la structure cristalline, la compensation de la charge de Eu^{3+} par une lacune ou l'incorporation d'éléments dans sont voisinage peuvent expliquer ce grand nombre de sites observés. Ce nombre est trop grand pour espérer caractériser chaque site avec précision. Cependant, les signaux de luminescence de Eu^{3+} et de

Nd^{3+} sont maintenant bien connus, notamment les effets d'orientation affectant les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de l' Eu^{3+} ainsi que les transitions $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ Nd^{3+} du fait de la structure quadratique de la powellite.

Dans la powellite, la spectroscopie Raman sonde principalement les vibrations du tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ (modes internes) et leur intensité dépend également de l'orientation de l'excitation. Pour suivre les modifications de cet ordre à moyenne distance, la vibration choisie est celle qui dépend le moins de ces effets d'orientation soit le mode $\nu_1(\text{A}_g)$ situé vers 880 cm^{-1} . L'incorporation d'éléments dans la structure de la powellite augmente la largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum*) de cette bande de manière linéaire, quel que soit l'élément incorporé.

L'échantillon de powellite kazakhe a incorporé une grande variété d'éléments chimiques dont de l'uranium. Cette incorporation est très hétérogène et se fait très majoritairement en substitution du calcium avec un maximum de 8 % molaire (la formule chimique de la zone la plus substituée pourrait ainsi s'écrire sous la forme $\text{Ca}_{0,92}\text{X}_{0,08}\text{MoO}_4$). Lorsque le modèle de variation linéaire de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} est appliqué à cet échantillon, un excès de FWHM apparaît. La variation de cet excès se corrèle très bien avec la variation de la concentration en uranium. La concentration en uranium étant très faible, il pourrait être une conséquence de la désintégration de l'uranium et serait donc causé par l'auto irradiation.

Chapitre III - Effets des irradiations sur les vitrocéramiques dopées terres rares

La compréhension du comportement sous auto irradiation de la vitrocéramique est une des raisons qui ont motivé cette étude. Maintenant que les différents échantillons sont caractérisés, il est temps de se plonger dans la partie irradiation de cette thèse.

Comme expliqué dans le chapitre I, trois types d'irradiations ont été réalisés pour ce travail (1,7 MeV He, 8 MeV Ar, 108 et 940 MeV Pb). Leurs conséquences structurales à différentes échelles pour chaque type d'échantillons sont détaillées, de la variation de l'environnement local des terres rares aux modifications de la microstructure en passant par les possibles changements affectant le réseau cristallin à moyenne et grande distances.

A. Evolution de l'environnement des terres rares sous irradiation

I. Effets des interactions électroniques sur l'environnement des terres rares

Lors des désintégrations α les interactions entre la particule α et le matériau sont principalement d'ordre inélastique ou électronique. Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact de ces interactions afin de pouvoir le comparer avec celui causé par les interactions nucléaires des noyaux de recul (simulés par les irradiations Ar^{3+}). Des irradiations à l'hélium 1,7 MeV ont donc été réalisées sur les deux céramiques, CEuM monodopée Eu et CSNReeM tridopée Eu, Pr et Nd, avec une fluence de $1,5 \cdot 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$. Cette fluence correspond à une énergie électronique déposée de $6 \cdot 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$.

La seule conséquence visible sur le spectre de luminescence continue est l'apparition d'un fond de luminescence, bande très large centrée vers 675 nm (Figure 96). Une fois ce fond soustrait, aucune différence n'est visible entre les spectres de luminescence acquis avant et après irradiation.

L'origine de ce fond de luminescence n'est pas connue et pourrait être due à des défauts ou à la coloration de l'échantillon par le faisceau.

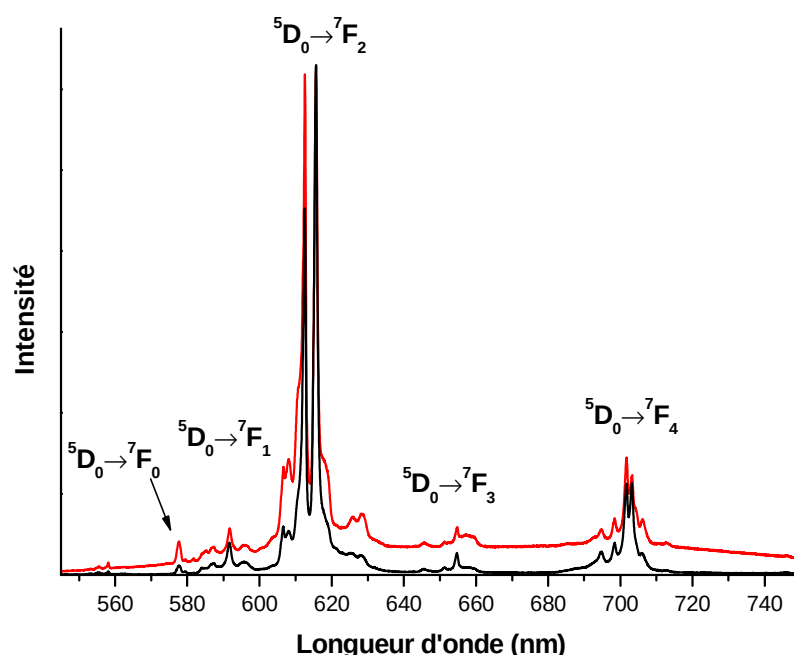


Figure 96 : Spectres de luminescence en excitation continue à 532 nm de la céramique CEuM avant (noir) et après irradiation à l'hélium 1,7 MeV (rouge). Les différentes transitions de l' Eu^{3+} sont notées sur la figure. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Les irradiations à l'hélium simulant les effets des particules α ne semblent avoir aucun effet sur l'environnement des terres rares.

II. Effets des interactions nucléaires sur l'environnement des terres rares

1. Eu^{3+}

La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l' Eu^{3+} permet de suivre la création de nouveaux sites cristallins ou la modification de sites déjà existants. En effet, comme détaillé en Partie I, chaque composante de la transition représente un site structural.

Concernant la céramique simple CEuM, pour les trois premières fluences d'irradiation par des ions argon 8 MeV (10^{14} , $5 \cdot 10^{14}$ et $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² correspondant à des énergies nucléaires déposées comprises entre $2,5 \cdot 10^{19}$ et $3 \cdot 10^{20}$ keV.cm⁻³), aucune modification n'est clairement visible. En effet, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l' Eu^{3+} présente, pour CEuM, sept composantes caractéristiques (voir paragraphe C.II.3. du chapitre II) et leur variation

d'intensité entraîne une variation du signal de luminescence de la céramique saine plus importante que les variations pouvant être causées par ces irradiations.

Cependant, pour la fluence la plus importante ($1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻²) une tendance semble se dégager. La bande la plus intense semble toujours se situer vers 577,8 nm avec une diminution (voir extinction) des composantes à 577,3 nm et, dans une moindre mesure, 578,2 nm (Figure 97). Il est important de noter que les sites situés à des longueurs d'onde plus importantes sont toujours présents et peu modifiés.

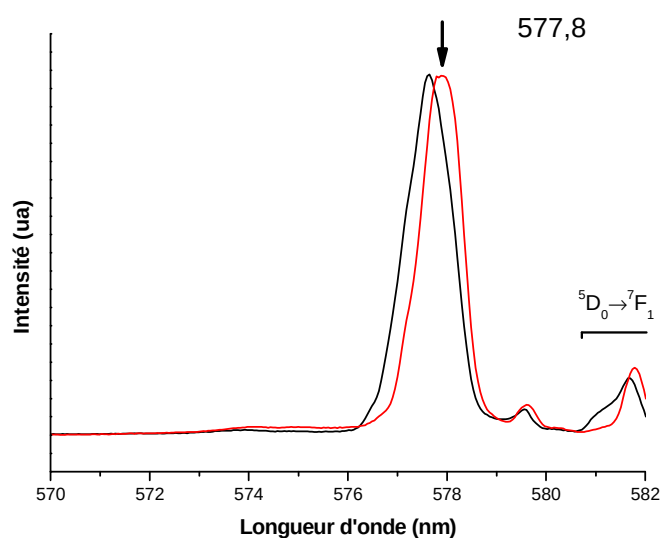


Figure 97 : Spectres de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CEuM avant (noir) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² ($\lambda_{excitation}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Cette tendance se retrouve pour la céramique CSNReeM. Pour cet échantillon également, les effets de l'irradiation par les ions argon n'apparaissent vraiment que pour la fluence la plus élevée et même dans ce cas, le signal de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} après irradiation reste très proche de celui de la céramique saine (Figure 98). Les seules différences notables sont l'apparition d'une nouvelle bande vers 577,8 nm (sa position peut varier de 577,8 à 578,1 nm) et la croissance d'un épaulement à 576,7 nm ainsi qu'une baisse de l'intensité des bandes situées à plus de 578 nm.

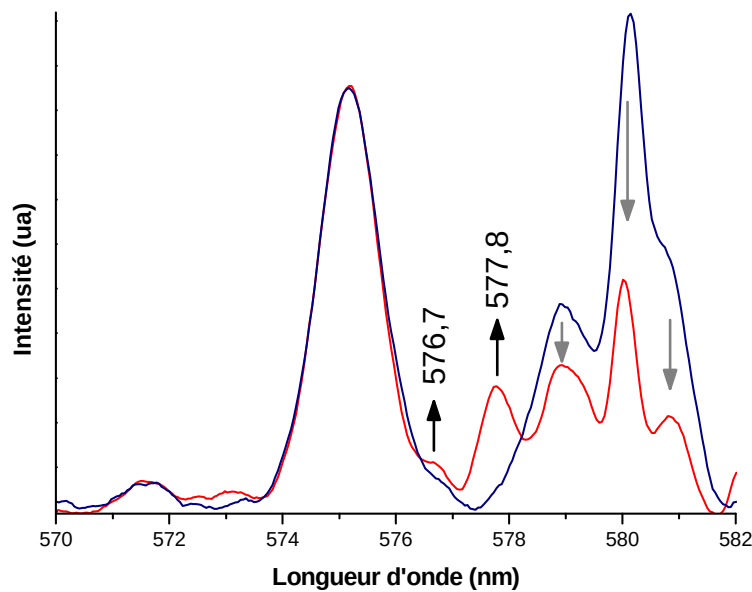


Figure 98 : Spectres de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CSNReeM avant (bleu) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$ ($\lambda_{\text{excitation}} = 532 \text{ nm}$). Les spectres sont normalisés à l'intensité de la bande à 575 nm. Les flèches grises indiquent les bandes qui baissent d'intensité après irradiation, les flèches noires, celles qui apparaissent.

Pour les deux compositions de céramique l'environnement de l' Eu^{3+} est peu modifié par irradiation aux ions argon (le signal de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ reste proche de celui des matériaux sains). La seule variation observée est la même pour les deux types de composition.

La vitrocéramique SR06 a elle aussi été irradiée par des ions argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$. L'impact sur l'environnement de l' Eu^{3+} (Figure 99) semble être encore moins visible que pour la céramique CSNReeM. L'apparition de nouvelles bandes pour la céramique laisse place ici à deux épaulements vers 576,5 et 577,8 nm. Une baisse d'intensité est observée pour la bande centrée vers 581 nm.

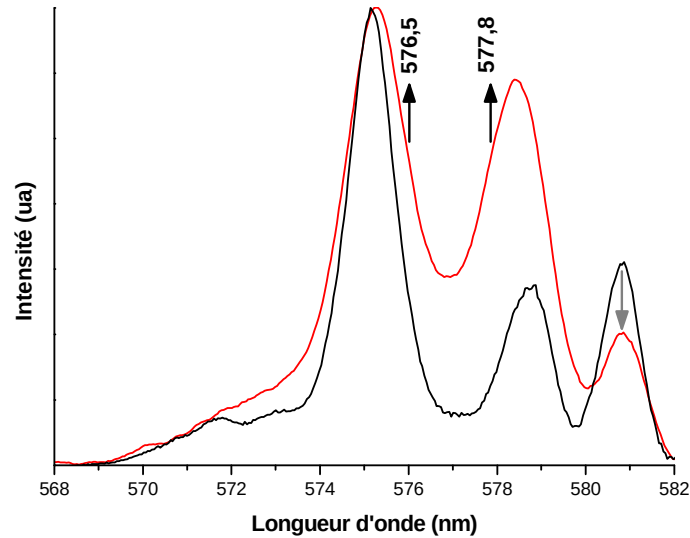


Figure 99 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$. ($\lambda_{\text{excitation}} = 532 \text{ nm}$). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. La flèche grise indique les bandes qui baissent d'intensité après irradiation, les flèches noires, celles qui apparaissent.

Les irradiations par les ions argon 8 MeV ne semblent avoir que peu d'effets sur l'environnement de l' Eu^{3+} . Ces effets, lorsqu'ils sont présents (à partir d'une fluence de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$), sont de même nature pour les trois phases cristallines étudiées.

Pour la céramique CEuM, la bande à 577,8 nm devient majoritaire, les bandes de plus faible longueur d'onde voient leur intensité chuter.

Pour la céramique CSNReeM, ainsi que pour les cristaux de la vitrocéramique, deux bandes/épaulements apparaissent vers 576.5 et 577.8 nm tandis que les composantes de longueurs d'onde plus élevées voient leur intensité baisser.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la variation de l'environnement des terres rares sous irradiation, le Nd^{3+} a lui aussi été étudié.

2. Nd^{3+}

Pour Nd^{3+} , du fait de la complexité du signal de luminescence observé (transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) et des effets d'orientation (voir paragraphe C.II.2. du

chapitre II), l'évolution de la largeur de bande à mi-hauteur et des intensités relatives de composantes dans une transition sont difficilement mesurables.

Il est cependant important de noter que même si un léger élargissement de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ est observé (Figure 100) pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻², l'irradiation par les ions argon ne semble avoir que très peu d'influence sur l'environnement du Nd³⁺.

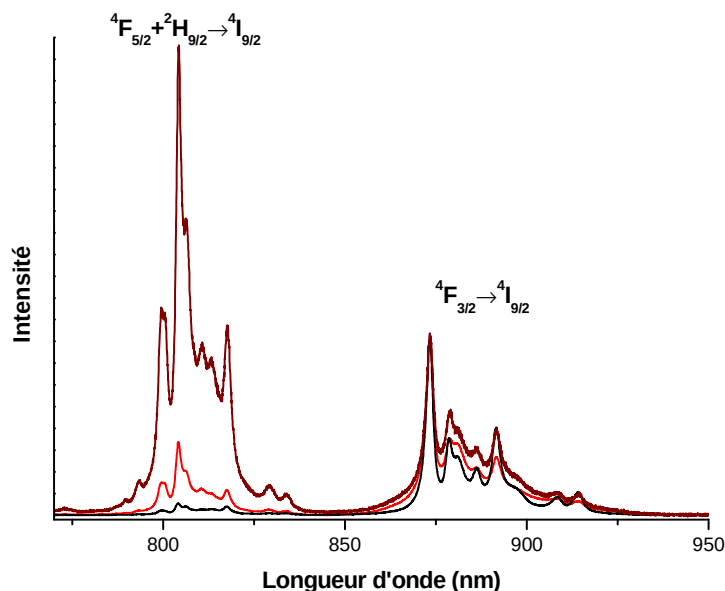


Figure 100 : Luminescence des transitions ${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de Nd³⁺ dans les cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation par les ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Si les transitions en elles-mêmes ne changent pas beaucoup après irradiation, le rapport de leurs intensités $\frac{{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}{{}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}$ varie quant à lui énormément. L'orientation des cristaux, si elle peut légèrement jouer sur l'intensité relative des composantes d'une transition, n'influe pas sur ce rapport.

Pour les cristaux de la vitrocéramique non irradiée, ce rapport est supérieur à 10. Or, après irradiation ce rapport diminue jusqu'à 0,4 pour certains cristaux (Figure 100). Cette variation d'intensité semble être un artefact causé par un effet secondaire des irradiations, le noircissement de l'échantillon.

En effet, le rapport $\frac{{}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}{{}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}}$ varie fortement en fonction de la température. Plus la température augmente et plus le niveau ${}^4F_{5/2}+{}^2H_{9/2}$ se peuple, au détriment du niveau ${}^4F_{3/2}$. La conséquence est une diminution du rapport lorsque la

température augmente [121-124]. Après irradiation, l'échantillon, ayant noirci, absorbe une plus grande partie du rayonnement laser et doit donc plus s'échauffer lors de l'analyse.

L'environnement du néodyme, comme celui de l'euprimum, semble n'être modifié qu'à partir d'une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻², montrant un léger élargissement des composantes de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$.

L'inversion du rapport des intensités des transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ lors des irradiations ne semble être qu'un artefact dû à l'élévation de la température lors de l'excitation laser causée par la coloration de l'échantillon sous le faisceau d'irradiation.

III. Effets des interactions électroniques à haute énergie sur l'environnement local des terres rares

1. Eu³⁺

Afin d'étudier la variation de l'environnement des terres rares dans une structure de type powellite contenant beaucoup de défauts causés par irradiation avec des ions de haute énergie, différentes compositions de céramiques ont été irradiées par du plomb à 108 MeV avec une fluence de $4 \cdot 10^{13}$ ions.cm⁻² (Figure 101).

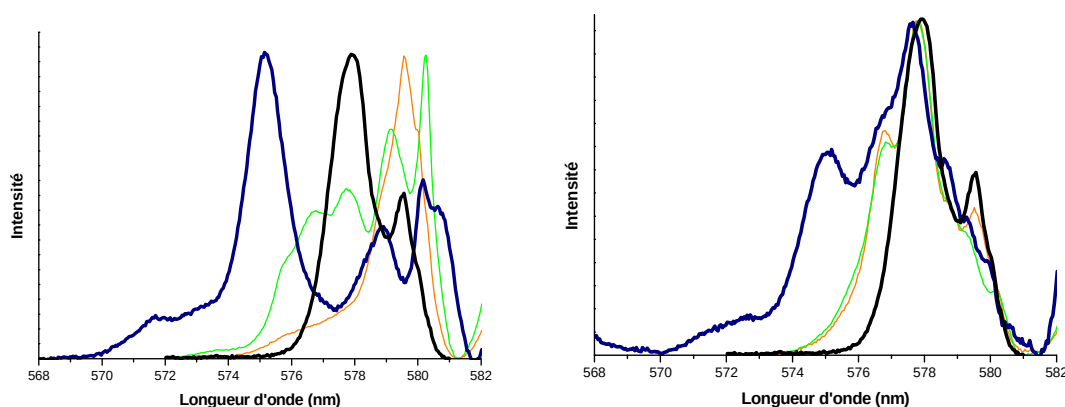


Figure 101 : Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'Eu³⁺ dans les céramiques CReeM (orange), CNEuM (vert) et CSNReeM (bleu) avant (à gauche) et après (à droite) irradiations aux ions plomb à 108 MeV ($\lambda_{exc.} = 532$ nm). Sur les deux figures est reporté en noir le spectre de cette même transition pour une céramique CEuM saine. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Avant irradiation, les spectres de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} des céramiques CReeM, CNEuM et CSNReeM sont très différents. Or, après irradiation, tous ces signaux semblent tendre vers un même spectre, proche de celui de la céramique CEuM saine, avec un maximum vers 578,7 nm et un épaulement vers 576,5 nm. Les spectres choisis sur la Figure 101 sont ceux présentant le maximum d'évolution. En effet, tous les spectres acquis sur les céramiques irradiées ne montrent pas autant de variation par rapport au spectre de la céramique saine. Cependant, ces résultats confirment les tendances apparues avec les irradiations par les ions argon. L'évolution de l'environnement de l' Eu^{3+} sous irradiation semble donc être dictée par la réponse de la structure powellite à l'irradiation qui tend, pour toutes les compositions étudiées, vers une seule et même structure cristalline ou amorphe.

Cependant, pour chaque composition, même si leur intensité a baissé, la majorité des bandes caractéristiques de l'échantillon sain est présente ce qui semble indiquer que l'échantillon reste cristallin, au moins en partie.

Afin de confirmer ces données, une vitrocéramique a été irradiée par des ions plomb 940 MeV avec une fluence de 10^{13} ions. cm^{-2} . La Figure 102 représente la variation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} pour les cristaux de la vitrocéramique.

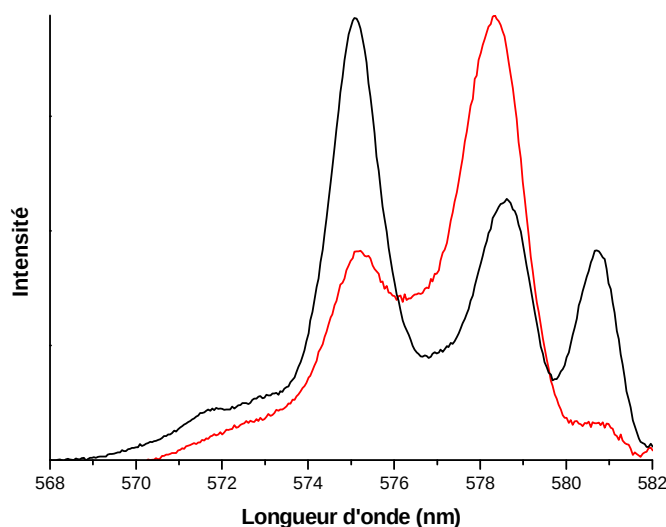


Figure 102 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 MeV avec une fluence 10^{13} ions. cm^{-2} ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Cette évolution est similaire à celle observée pour les irradiations aux ions argon, elle est par contre plus intense. Ainsi, la bande la plus intense du spectre est maintenant celle à

578 nm, le reste du signal ayant beaucoup baissé en intensité. Cette modification est du même ordre que celle observée pour les céramiques irradiées avec du plomb à 108 MeV mais semble moins importante. Ceci peut être dû à un effet de fluence. En effet, pour le plomb, des énergies d'irradiation de 108 et 940 MeV conduisent à un dépôt d'énergie électronique, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$, de 21 et 35 keV.nm⁻¹ respectivement suffisant pour créer des traces amorphes dans la majorité des matériaux étudiés dans la littérature (cf. paragraphe B.III.4 du chapitre I). Le fort changement du signal de luminescence de Eu³⁺ semble indiquer que dans les deux cas, des traces amorphes ont bien été créées. La quantité de dommages subis par l'échantillon dépend alors du taux de recouvrement de ces traces. Un taux de recouvrement de 100 % indique que toute la surface de l'échantillon a été affectée, et ce taux varie entre 86 et 100 % pour une fluence de 10¹³ ions.cm⁻² et entre 98 et 100 % pour une fluence de 4.10¹³ ions.cm⁻² suivant le diamètre estimé de la trace amorphe. La surface de la vitrocéramique irradiée au plomb 940 MeV avec une fluence de 10¹³ ions.cm⁻² a donc été légèrement moins affectée que celle des céramiques irradiées au plomb 108 MeV avec une fluence de 4.10¹³ ions.cm⁻². Cette différence de fluence pourrait ainsi expliquer l'effet plus marqué observé sur les spectres de luminescence des céramiques irradiées au plomb à 108 MeV.

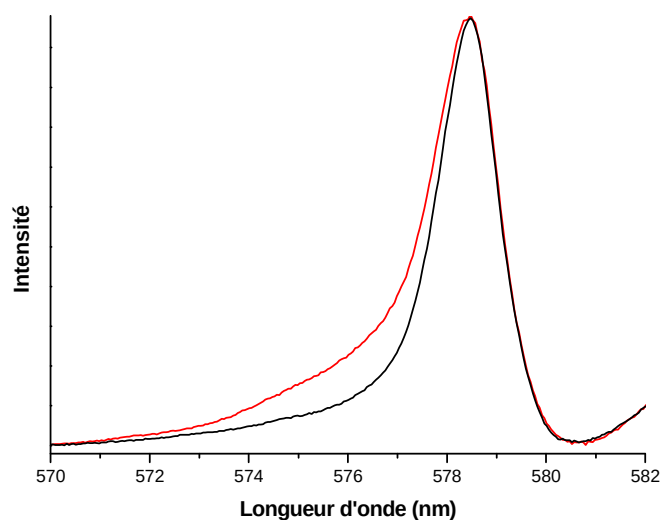


Figure 103 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'Eu³⁺ de la matrice vitreuse de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 MeV avec une fluence 10¹³ ions.cm⁻² ($\lambda_{exc.}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Les irradiations au plomb semblent uniformiser les environnements de l'euporium. Le signal de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu³⁺ tend vers un même signal pour tous

les échantillons avec une bande principale vers 578 nm. Ce signal rappelle celui de Eu^{3+} dans la céramique simple (Figure 101) mais peut également faire penser à celui de Eu^{3+} dans la matrice vitreuse (Figure 103).

La grande variété de signaux de luminescence pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ de Eu^{3+} en fonction de la composition montre que dans les phases saines, l'environnement de l'euporium dépend beaucoup des éléments incorporés et de leur effet sur la structure de la powellite. Sous l'effet de l'irradiation des ions plomb et la formation de traces amorphes par phénomènes de « fusion/trempe », les environnements locaux de l'euporium sont modifiés et sont figés sous la forme d'un environnement moyen. Les irradiations semblent ainsi simplifier la structure de la powellite et le désordre alors créé prend le pas sur celui causé initialement par l'incorporation de divers éléments dans la structure.

Pour toutes les compositions de céramiques, l'évolution sous irradiation au plomb de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ de l' Eu^{3+} est la même, à savoir la simplification du signal autour d'une bande centrée vers 577,8 nm. Ce signal, qui rappelle celui de Eu^{3+} dans CEuM, se rapproche aussi de celui de Eu^{3+} dans une matrice vitreuse. Cependant, même si elles baissent en intensité, les bandes caractéristiques du signal de l' Eu^{3+} dans les phases saines sont toujours en partie présentes ce qui semble indiquer que même s'il y a une amorphisation, elle n'est que partielle.

2. Nd^{3+}

Les évolutions du spectre de luminescence de Nd^{3+} après irradiation au plomb sont les mêmes qu'après irradiation à l'argon, à savoir une diminution du rapport

$\frac{{}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}}{{}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}}$ et un élargissement des bandes (Figure 104). Cet élargissement est

bien visible pour la transition ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ et semble plus important que pour les irradiations à l'argon même s'il est difficile à quantifier à cause du grand nombre de composantes. Cependant, toutes les composantes sont encore présentes ce qui semble indiquer que l'environnement du néodyme est peu modifié et reste relativement ordonné.

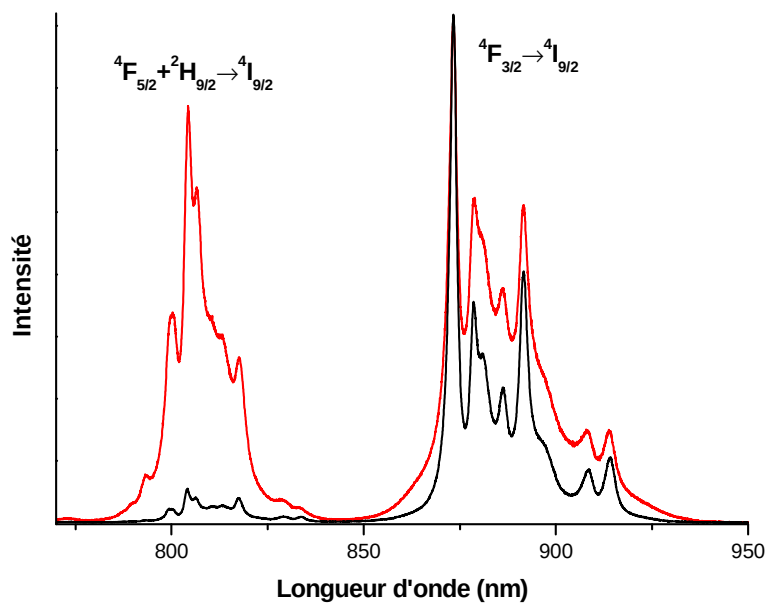


Figure 104 : Luminescence des transitions ${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de Nd^{3+} dans les cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 Mev avec une fluence $10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$. ($\lambda_{\text{exc.}}=532 \text{ nm}$). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

L'étude de la luminescence du Nd^{3+} semble confirmer le fait que même si les irradiations au plomb ont un plus fort impact sur l'environnement du néodyme, celui-ci est peu modifié et reste relativement ordonné.

B. Evolution de la structure cristalline powellite sous irradiation

Le suivi des modifications de la structure cristalline se fait grâce à deux techniques. La spectroscopie Raman permet de suivre les modifications de l'ordre à moyenne distance, la diffraction des rayons X les modifications structurales affectant l'ordre à grande distance du réseau cristallin.

I. Effets des interactions nucléaires

1. Variation de l'ordre à moyenne distance

Comme précédemment pour l'étude de l'environnement des terres rares, deux céramiques CEuM et CSNReeM ainsi que la vitrocéramique ont été utilisés. Pour quantifier les variations de l'ordre à moyenne distance, le paramètre pris en compte a été la largeur à

mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de la principale bande Raman de la powellite (vers 880 cm^{-1}). En effet, il a déjà été montré, dans le zircon (ZrSiO_4) notamment [125-127], que l'augmentation de la FWHM des bandes Raman reflète l'accumulation du désordre à moyenne distance causé par les désintégrations α . La FWHM de la bande correspondant au mode ν_3 du tétraèdre de SiO_4 varie de 1,8 cm^{-1} pour un zircon bien cristallisé à plus de 30 cm^{-1} pour un zircon métamicté, très endommagé. La profondeur sondée par le microspectromètre utilisé est de l'ordre de 2,5 μm .

a. Céramiques

Afin d'étudier les effets des interactions nucléaires sur l'ordre cristallin à moyenne distance d'une structure de type powellite, deux céramiques, CEuM et CSNReeM, ont été irradiées par des ions Ar^{3+} 8 MeV à quatre fluences différentes. Les effets de l'irradiation sur le spectre Raman sont un élargissement et un décalage des bandes (Figure 105).

Pour la fluence maximale ($1,2 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2), le décalage observé atteint 3,5 cm^{-1} vers les faibles nombres d'onde. Ceci indique une baisse de la fréquence de vibration du mode sondé, mode ν_1 interne au tétraèdre $[\text{MoO}_4]$, et va dans le sens d'une augmentation de la distance Mo-O et donc d'une dilatation de la maille. Le décalage de la bande Raman n'est cependant pas un paramètre facile à suivre car il est facilement perturbable pendant les expériences. Le suivi de la variation de la FWHM lui est donc préféré.

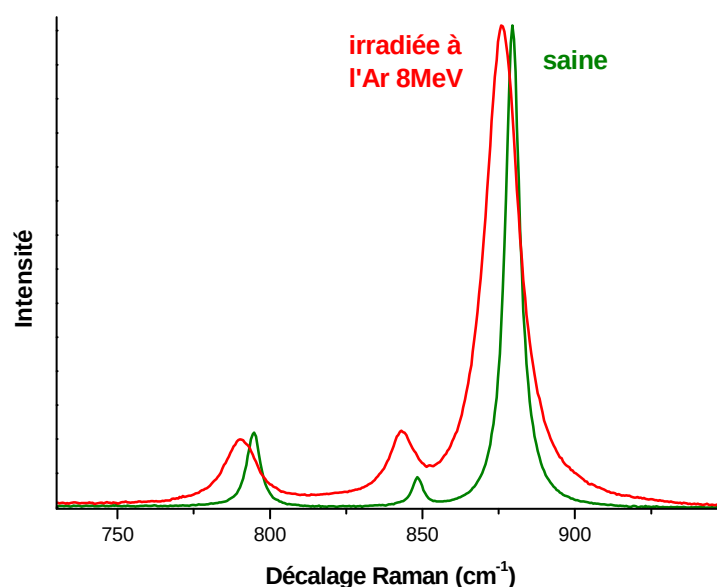


Figure 105 : Spectre Raman de la céramique CEuM avant (vert) et après (rouge) irradiation à l' Ar^{+++} 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions/ cm^2 . ($\lambda_{\text{exc.}}=633 \text{ nm}$). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

La Figure 106 représente la variation de la FWHM de la bande à 880 cm^{-1} en fonction de la fluence reçue par l'échantillon. Cette variation est similaire pour les deux compositions de céramique. Cependant, la variation de largeur n'est pas la même, elle varie de 6 à 14 cm^{-1} pour CEuM et de 13 à 17 cm^{-1} pour CSNReeM soit une augmentation de 130% et 30% respectivement. L'effet de ces irradiations semble être plus fort sur une structure simple, peu substituée.

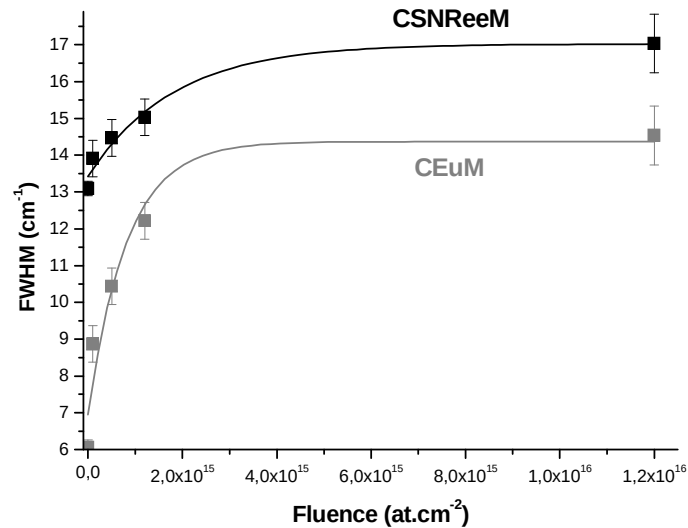


Figure 106 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman des céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) en fonction de la fluence d'Ar³⁺ 8 MeV implantée.

Pour comparer les résultats obtenus sur la powellite avec ceux obtenus sur d'autres céramiques, il est nécessaire d'utiliser une unité caractérisant la quantité de défauts créés. L'unité choisie est le nombre de déplacements par atome (dpa), tel que défini dans le paragraphe B.III.5 du chapitre I. Sa variation en fonction de la profondeur a été calculée pour chaque fluence utilisée (Figure 107). Lors d'une irradiation à l'argon, ce profil est hétérogène et présente un maximum vers $3\text{ }\mu\text{m}$ de profondeur. Pour la fluence la plus élevée ($1,2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$) par exemple le nombre de dpa varie de $1,5$ à la surface de l'échantillon à 15 au niveau du pic d'implantation (Figure 107).

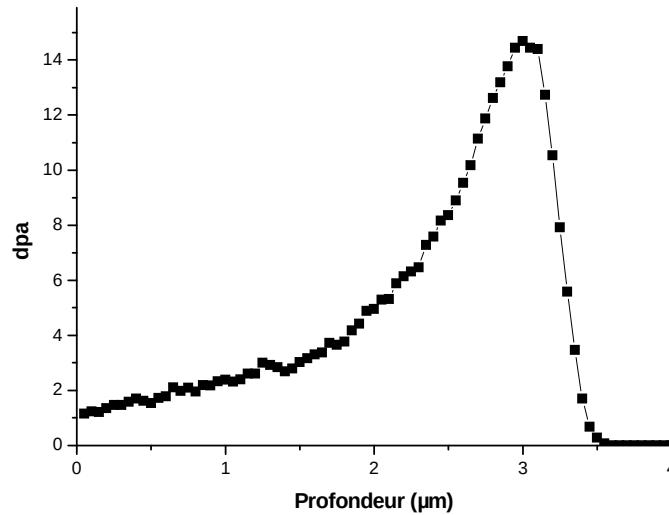


Figure 107 : Simulation SRIM de la variation du nombre de déplacements par atome (dpa) en fonction de la profondeur pour une irradiation à l'Ar³⁺ 8 MeV à une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² dans de la powellite CaMoO₄.

Il y a alors deux moyens d'obtenir une information sur la variation de la FWHM en fonction du nombre de dpa :

- Des mesures en surface des échantillons permettent d'obtenir les valeurs de la FWHM pour des valeurs de dpa comprises en 0 et 1 (Figure 109a). La valeur du dpa doit alors tenir compte de la résolution du spectromètre Raman et est donc obtenue en faisant la moyenne du dpa sur 1,5 μm de profondeur.
- Un profil de spectroscopie Raman en profondeur (Figure 108) sur une des céramiques irradiées à $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² (fluence maximale) permet d'obtenir des valeurs de dpa supérieures à 1 (Figure 109b).

La réalisation du profil de spectroscopie Raman en profondeur permet d'avoir accès à des zones de l'échantillon ayant été affectées par un plus grand nombre de dpa. La comparaison du profil en profondeur de la céramique irradiée à $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² avec celui réalisé sur une pastille saine (Figure 108) permet de montrer que l'augmentation de la FWHM de la bande à 880 cm⁻¹ est bien causée par l'augmentation de la quantité de défaut en fonction de la profondeur. Afin de tenir compte de la résolution spatiale du microspectromètre Raman, les valeurs de dpa reportées sur la Figure 109b sont la moyenne de dpa sur 1 μm.

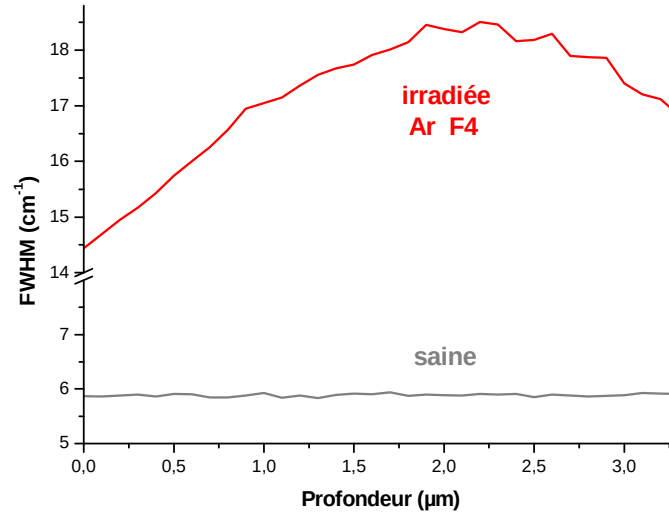


Figure 108 : Variation de la FWHM en fonction de la profondeur pour une céramique CEuM saine (gris) et irradiée à l'Ar³⁺ 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² (F4) (rouge) ($\lambda_{\text{exc.}}=633$ nm).

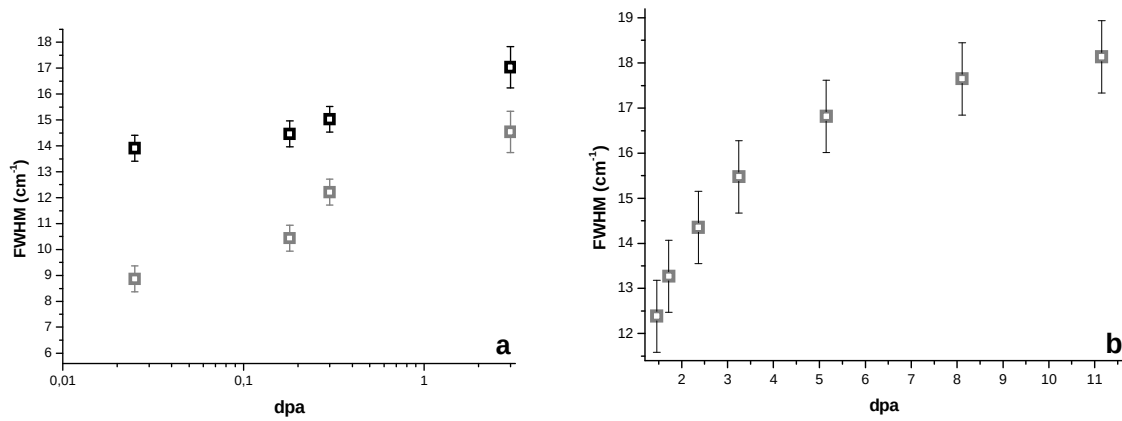


Figure 109 : Variation de la FWHM en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) à la surface des céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) irradiées à l'Ar³⁺ 8 MeV à diverses fluences (a) et selon un profil en profondeur pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² (b).

Lorsque les deux parties de la Figure 109 sont compilées, la variation de la FWHM en fonction du dpa semble pouvoir se décomposer en deux modes (Figure 110). Ce type de variation rappelle celle de la quantité de défauts en fonction du nombre de dpa dans la zircone cubique [68] (Figure 111).

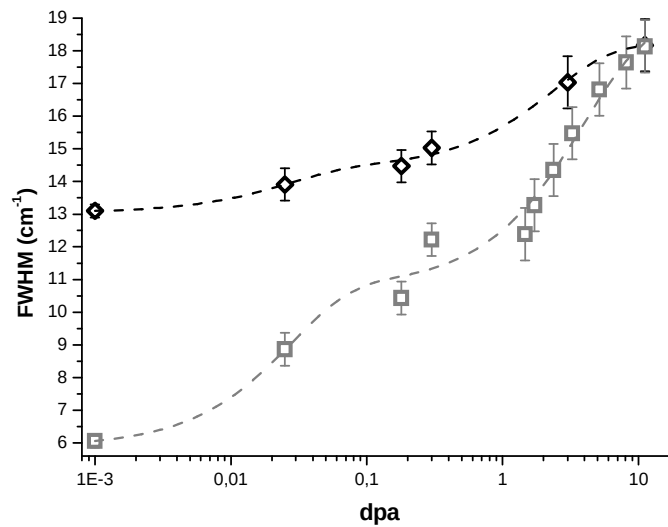


Figure 110 : Variation de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) pour les deux céramiques de type powellite : CEuM (gris) et CSNReeM (noir).

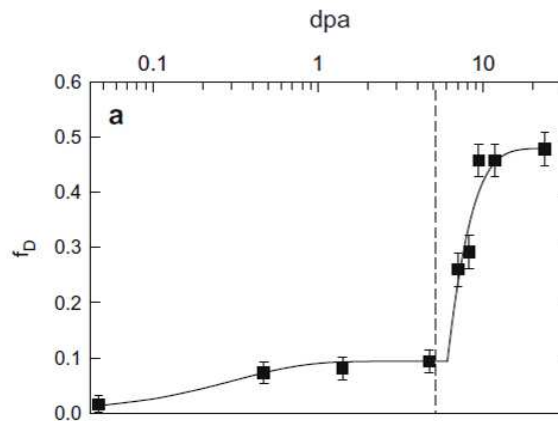


Figure 111 : Variation de la quantité de défauts en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) dans de la zircone cubique ZrO_2 [5].

D'après Thomé [68], deux modes de formation de défauts sont observés par microscopie électronique à transmission dans la zircone cubique, ZrO_2 :

- de 0 à 5 dpa : formation de boucles de dislocation,
- au-delà de 5 dpa : apparition d'un réseau de dislocations.

Si la variation bimodale de la FWHM en fonction du nombre de dpa est causée par les mêmes types de mécanismes de formation de défauts que dans la zircone alors une transition entre ces deux régimes serait également observée pour la powellite mais pour une valeur de dpa aux alentours de 1.

L'autre information qui peut être tirée de la Figure 110 est que, même si les valeurs de largeur de bande à mi-hauteur de départ sont, pour les deux céramiques, très différentes, la valeur à 11,5 dpa est la même, environ 18 cm^{-1} . Cette valeur semble être un palier. Pour la zircone cubique, au-delà de 10 dpa, la quantité de défauts créés n'augmente plus. La powellite semble également atteindre ce type de palier de saturation.

L'état final de la powellite, après irradiation, ne semble donc plus dépendre de la composition initiale. Le désordre créé par les irradiations prend le pas sur celui créé par l'incorporation d'éléments dans la structure.

Thomé a montré qu'au moment où la zircone cristalline atteint le palier, elle reste en partie cristalline et qu'elle ne s'amorphise pas totalement et ce, quelle que soit la fluence subie. La spectroscopie Raman sondant, dans le cas de la powellite, les vibrations relatives au tétraèdre MoO_4 , la présence, après irradiation de toutes les bandes du spectre de la powellite cristalline ne permet pas de conclure définitivement sur la cristallinité de la powellite. Cependant, les effets d'orientation caractéristiques de la structure quadratique de la powellite sont, eux, de très bons marqueurs de la cristallinité. Or, la Figure 112 montre clairement que ces effets d'orientation subsistent après irradiation à une fluence de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions.cm}^{-2}$. La powellite, comme la zircone cubique et contrairement à la monazite [66] par exemple, reste donc au moins partiellement cristalline.

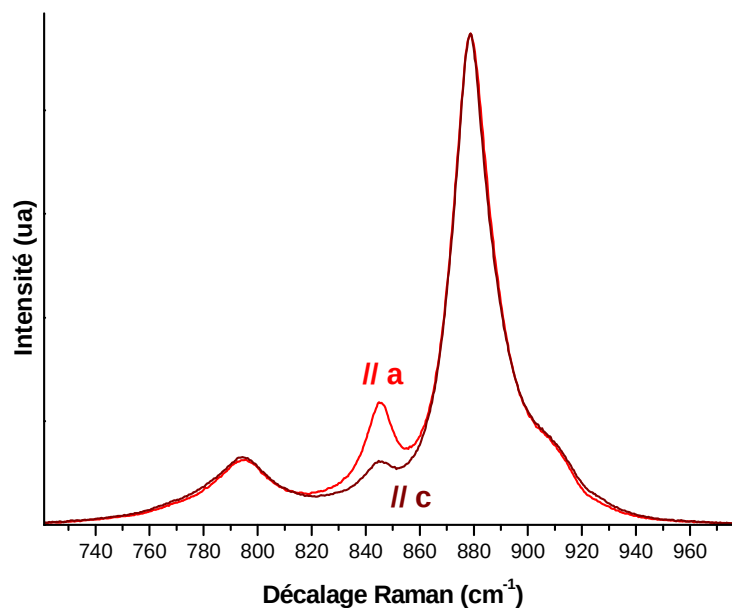


Figure 112 : Spectres Raman de deux grains possédant des orientations différentes de CSNReeM après irradiation à l'argon 8 Mev avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² ($\lambda_{exc.}=633$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. Par rapport au laser, le spectre rouge clair est donc celui d'un cristal excité selon l'axe *a*, le spectre rouge foncé d'un cristal excité selon l'axe *c*.

La spectroscopie Raman montre que les irradiations à l'argon, simulant les noyaux de recul, ont bien des effets sur les tétraèdres [MoO₄] :

- le décalage de la bande Raman du mode interne ν_1 vers les faibles nombres d'ondes indique une baisse de la fréquence de vibration et donc une augmentation de la distance Mo-O ce qui traduit un gonflement local,
- l'élargissement de cette même bande Raman indique que la distribution des distances Mo-O augmente ce qui traduit un désordre local.

Le comportement de la powellite sous irradiation semble proche de celui déjà observé avec la zircone cubique, c'est-à-dire une évolution en fonction de la dose en deux étapes.

Le désordre créé par les irradiations prend le pas sur celui créé par l'incorporation d'éléments chimiques dans la structure. De plus, la spectroscopie Raman orientée montre que la powellite reste cristalline après irradiation.

b. Vitrocéramique

Une vitrocéramique (SR06) a également été irradiée par des ions argon 8 MeV trois fois chargés afin de vérifier et confirmer les résultats obtenus sur les céramiques. Un seul *run* a été réalisé pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻². Les résultats montrent que l'orientation des cristaux joue un rôle très important sur l'état final après irradiation (Figure 113).

Lorsque l'irradiation se fait selon l'axe cristallographique *c*, la largeur à mi-hauteur ne varie quasiment pas. Par contre, lorsque l'irradiation se fait selon l'axe *a*, une grande variation de largeur de bande à mi-hauteur est observée.

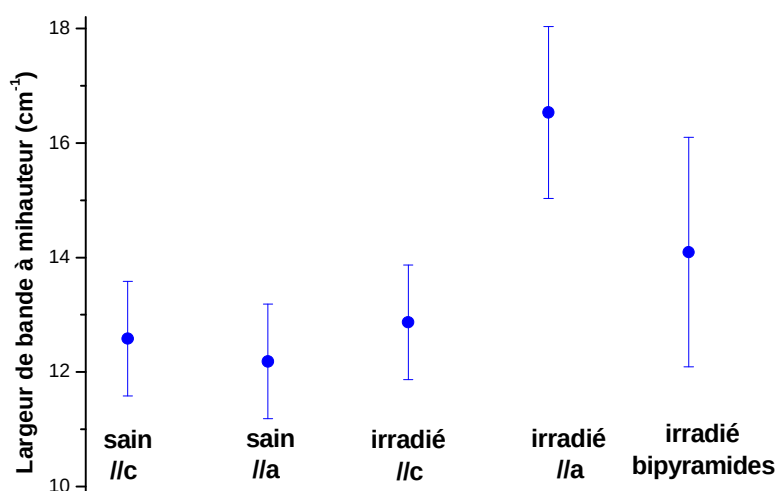


Figure 113 : Variation, en fonction de l'orientation, de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm⁻¹ des cristaux de la vitrocéramique SR06 saine et après irradiation aux ions Ar³⁺ 8 MeV avec une fluence de $1.2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻².

Une explication de cette anisotropie de variation de FWHM de la bande Raman à 880 cm⁻¹ pourrait se trouver dans l'orientation de la structure de la powellite sous le faisceau d'ions argons (Figure 114). Lorsqu'un ion d'argon pénètre selon l'axe cristallographique *c*, il peut être canalisé dans la structure cristalline en n'altérant que des liaisons Ca-O, liaisons plus faibles que les liaisons Mo-O. La FWHM étudiée étant celle du mode ν_1 du tétraèdre MoO₄, la dégradation de liaisons Ca-O n'entraîne que très peu de variations.

A l'inverse, lors que l'ion argon pénètre dans la structure cristalline suivant l'axe *a*, il rencontre plus de liaisons Mo-O et a donc un effet sur le tétraèdre [MoO₄].

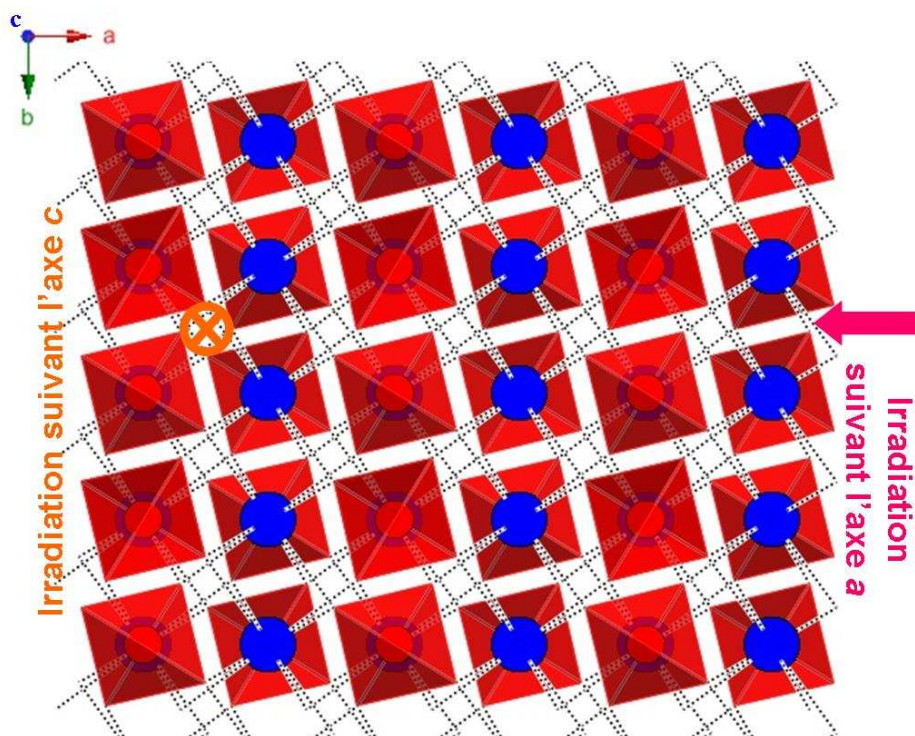


Figure 114 : Structure cristalline de la powellite observée perpendiculairement selon l'axe c (plan (001)). Les tétraèdres de molybdène sont représentés en rouge, les atomes de calcium en bleu et les liaisons Ca-O par des traits pointillés. La direction des faisceaux d'ions Ar est indiquée par des vecteurs.

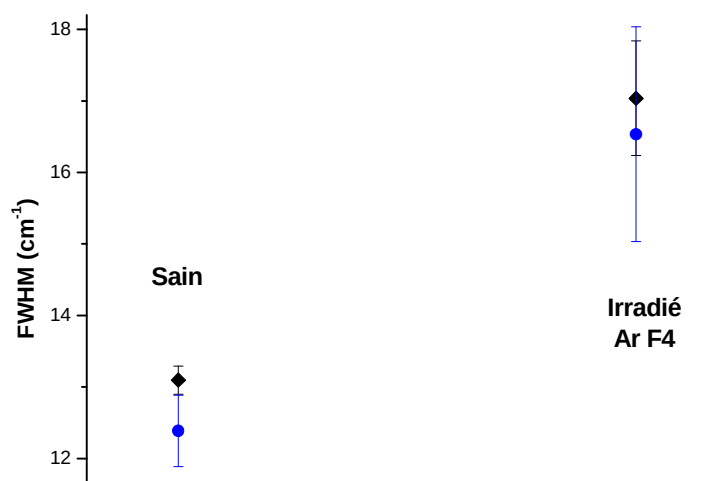


Figure 115 : Comparaison de la variation de FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} de la céramique CNSReeM (noir) et des cristaux de la vitrocéramique (bleu) après irradiation aux ions Ar^{3+} 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$ (F4).

La très grande barre d'erreur pour la largeur à mi-hauteur des bipyramides s'expliquerait par leur orientation aléatoire.

La largeur à mi-hauteur observée dans les cristaux de la vitrocéramique après irradiation est comparable aux valeurs trouvées pour la céramique CSNReeM (Figure 115). La céramique CSNReeM semble donc être un bon modèle pour simuler le comportement des cristaux de la vitrocéramique.

Les cristaux de la vitrocéramique SR06 et la céramique CSNReeM montrent par spectroscopie Raman des comportements similaires sous irradiation à l'argon ce qui confirme que CSNReeM est un bon modèle macroscopique des cristaux de la vitrocéramique.

Le désordre induit (FWHM) sous irradiation des cristaux de powellite n'est pas identique selon leur orientation sous le faisceau d'ions. A l'anisotropie structurale correspond une forte anisotropie de défauts d'irradiation.

2. Diffraction des rayons X

Afin de suivre les effets d'irradiation à grande distance, les pastilles céramiques CEuM et CSNReeM irradiées à l'argon 8 MeV ont été analysées en diffraction des rayons X. La profondeur des échantillons affectée par l'irradiation étant de 3,5 μm , il a fallu travailler en incidence rasante. Ces mesures ont été réalisées au LDMC (CEA Marcoule). Avec un angle d'incidence de 2° , la powellite absorbe en 3 μm d'épaisseur 99 % des rayons issus de la raie $K\alpha$ du cuivre. Un tel angle devrait donc permettre de n'étudier que la zone irradiée (légèrement supérieure à 3 μm d'épaisseur). Afin d'éviter les interférences un détecteur ponctuel couplé à un collimateur plan et des fentes de Sollers longues ont été utilisés. Il est ainsi possible de ne sonder que la zone irradiée. Les paramètres de maille ont ainsi pu être déterminés (Tableau 13).

Tableau 13 : Paramètres de maille déterminés par DRX en incidence rasante des céramiques CSNReeM saine et irradiée à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² (F3) et de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² (F4) (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale).

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
CSNReeM saine	5,2501 (13)	11,5134 (31)	317,2950
CSNReeM F3	5,2594 (17)	11,5215 (42)	318,7075
CSNReeM F4	5,2542 (12)	11,5149 (30)	317,8874

Les irradiations induisent une augmentation des paramètres de maille et donc du volume de la maille cristalline. Cependant l'augmentation est moins élevée pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² que pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻². Ceci peut être expliqué par le fait qu'afin d'atteindre une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² lors des irradiations à l'argon, il a fallu réduire la zone irradiée qui est passée d'un centimètre de diamètre à trois millimètres. Même si le diffractomètre a une résolution suffisante en profondeur pour ne sonder que la zone irradiée, le faisceau n'a pas pu être suffisamment focalisé et une partie de la zone saine a certainement été analysée.

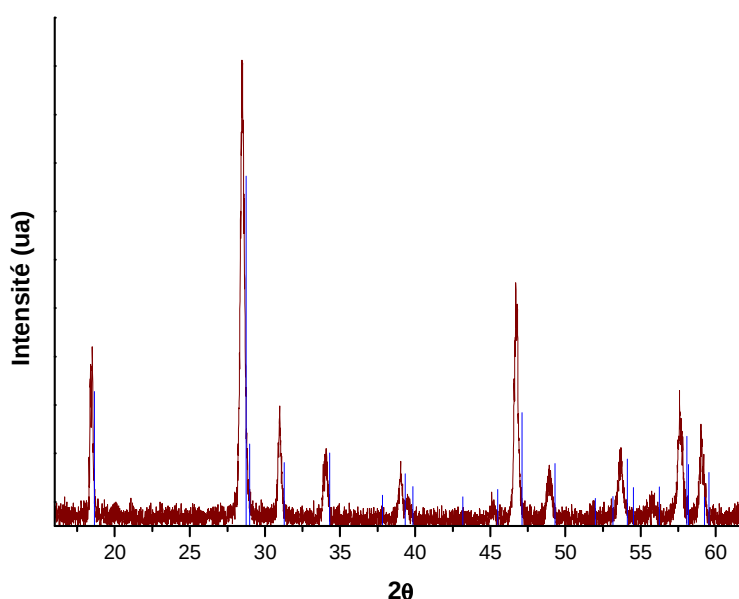


Figure 116 : Spectres de DrX en incidence rasante de la céramique CSNReeM irradiée à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻². Les pics caractéristiques de la powellite sont indiqués en bleu (fiche ICDS 022351).

Pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻² cette expansion est de 0,2 % suivant l'axe a et de 0,07 % suivant l'axe c pour une dilatation du volume de la maille d'environ 0,4 %. Cette

anisotropie est cohérente avec celle observée par spectroscopie Raman (voir paragraphe précédent). Enfin, aucune ligne de base caractéristique des matériaux amorphes n'est observée (Figure 116).

L'analyse en diffraction des rayons X à incidence rasante confirme que la powellite reste cristalline après irradiation à l'argon, aucune contribution amorphe n'étant observée, même sur le spectre correspondant à la fluence la plus élevée ($1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻²).

Le gonflement maximum mesuré (pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻²) est de 0,4 % du volume de la maille cristalline et se fait préférentiellement selon l'axe *a*.

II. Effets des interactions électroniques

Les effets des interactions électroniques simulés par une irradiation à l'hélium 1,7 MeV ont également été étudiés en spectroscopie Raman. La Figure 117 montre que, comme sur l'environnement des terres rares, ces irradiations n'ont quasiment pas d'effets sur la FWHM de la bande Raman à 880 cm⁻¹.

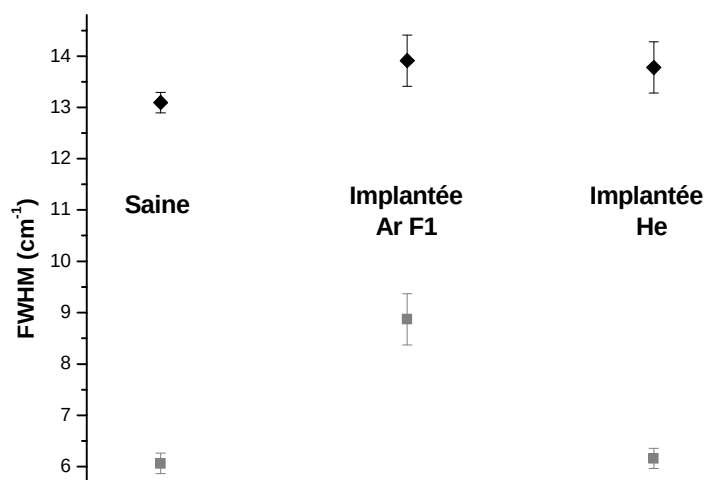


Figure 117 : Comparaison de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman, à 880 cm⁻¹ pour les deux céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) saines et après irradiation à l'Ar³⁺ 8 MeV avec une fluence de 10^{14} ions.cm⁻² (F1) et à l'He⁺ à 1,7 MeV avec une fluence de $1,5 \cdot 10^{15}$ ions.cm⁻².

La variation de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} lors d'irradiations à l'hélium est négligeable comparée à celle observée lors des irradiations à l'argon aux fluences élevées.

Les interactions nucléaires semblent donc bien être la principale cause de modification du signal Raman lors des irradiations à l'argon.

III. Effets des interactions électroniques de haute énergie

L'étape suivante a consisté à suivre le comportement des échantillons sous irradiation aux ions plomb à haute énergie.

La Figure 118 montre que l'impact des irradiations réalisées à 108 et 940 MeV est toujours inférieur ou égal à celui de la fluence maximale utilisée pour les irradiations à l'Ar. Or une fluence de $10^{13}\text{ ions.cm}^{-2}$ pour du plomb à 940 MeV permet, pour la zircone cubique notamment, de créer plus de dégâts qu'il est possible d'en créer avec des interactions nucléaires [68]. Comme le prouvent les effets d'orientation encore observables dans les cristaux de la vitrocéramique (Figure 119) la powellite, comme la zircone cubique, reste partiellement cristalline après une telle irradiation.

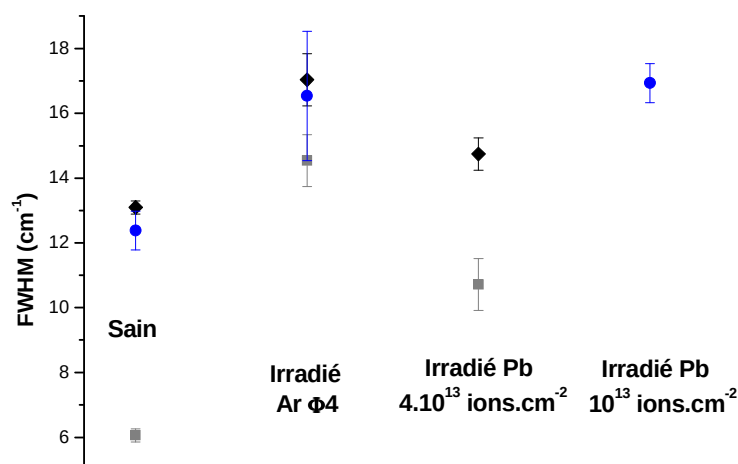


Figure 118 : Comparaison des effets des différents types d'irradiations sur la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm^{-1} de divers échantillons. En noir la céramique CSNReeM, en bleu les cristaux de la vitrocéramique et en gris les céramiques CEuM (saine et irradiée à l'argon F4) et CReeM (irradiée aux ions plomb à 108 MeV). Les cristaux de la vitrocéramique ont été irradiés aux ions plomb 940 MeV.

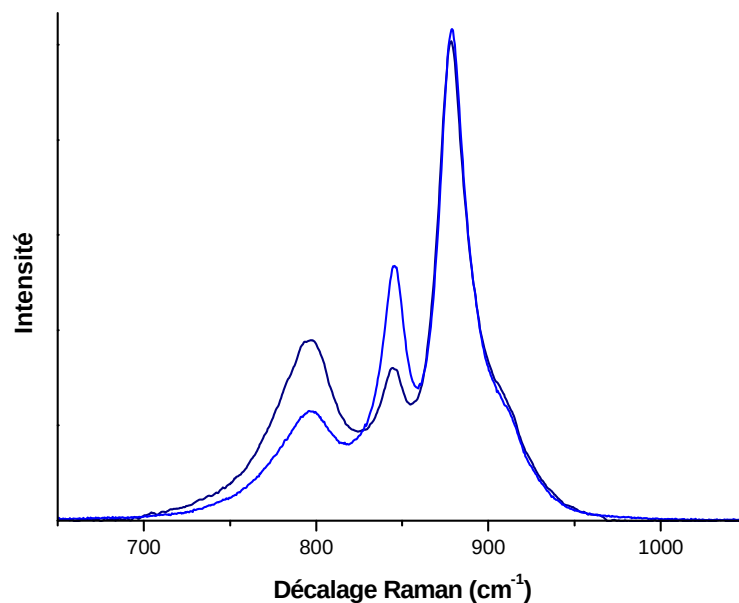


Figure 119 : Spectres Raman de deux cristaux de la vitrocéramique SR06 après irradiation aux ions plomb 940 MeV ($\lambda_{exc.}=633$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. Par rapport au laser, le spectre bleu clair est donc celui d'un cristal excité selon l'axe a , le spectre bleu foncé d'un cristal excité selon l'axe c .

Seule la vitrocéramique a été implantée avec du plomb à 940 MeV. L'analyse par DrX n'a donc pu être menée que sur une des céramiques implantées avec du plomb à 108 MeV, CReeM. La profondeur irradiée de 10 μm a permis, pour cet échantillon, de travailler en DrX avec un angle d'incidence variable. Les résultats obtenus tendent toujours dans la même direction, à savoir une cristallinité qui est conservée après irradiation. En effet, même si la largeur des bandes augmente considérablement, la Figure 120 montre que l'ensemble des pics caractéristiques de la powellite est conservé après irradiation. De plus l'absence de ligne de base caractéristique des matériaux amorphes est un autre signe de la probable conservation de l'état cristallin de la powellite.

Même s'il est difficile de quantifier l'élargissement à cause de la superposition des différents pics, il est possible de calculer les nouveaux paramètres de maille (Tableau 14). L'augmentation du volume de la maille cristalline observée est de l'ordre de 0,3 % mais cette dilatation n'est pas homogène, elle est nulle selon l'axe c et de 0,13 % selon l'axe a .

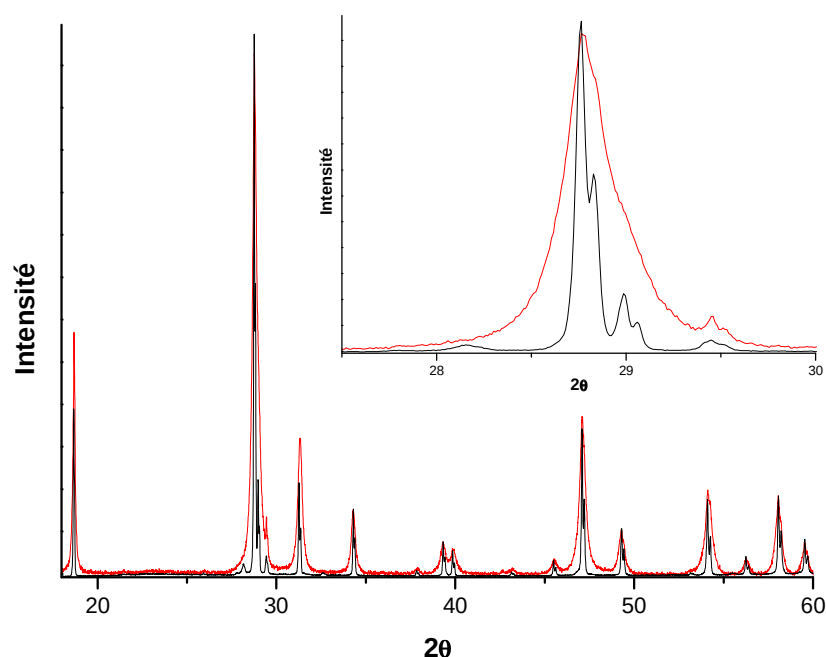


Figure 120 : Spectres de DrX de la céramique CReeM avant (noir) et après irradiation aux ions plomb à 108 MeV à une fluence de 4.10^{14} ions.cm⁻² (rouge). Le domaine 27-35° est présenté en insertion. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.

Tableau 14 : Paramètres de maille de la céramique CReeM avant et après irradiation au plomb 108 MeV à une fluence de 4.10^{14} ions.cm⁻².

	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
Saine	5,2272 (12)	11,4411 (25)	312,588
Irradiée	5,2340 (17)	11,4411 (41)	313,421

Lors des irradiations au plomb, les fluences utilisées permettent un recouvrement statistique des traces amorphes compris entre 86 et 100 %. La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X confirment que la powellite reste cristalline après irradiation. La maille cristalline se dilate d'environ 0,3 %. Le gonflement est nul suivant l'axe c , il ne se produit que selon l'axe a .

C. Evolution des propriétés macroscopiques sous irradiation

I. Gonflement

Afin de mesurer le gonflement, une feuille d'aluminium est posée comme masque sur les échantillons avant irradiation formant une limite nette entre les zones saine et irradiée (Figure 121). Si l'irradiation crée une variation de volume, il est possible de mesurer, par interférométrie optique, une marche à l'interface entre les zones saine et irradiée. Le gonflement est déterminé par le rapport entre la hauteur de la marche et la profondeur de la zone irradiée.

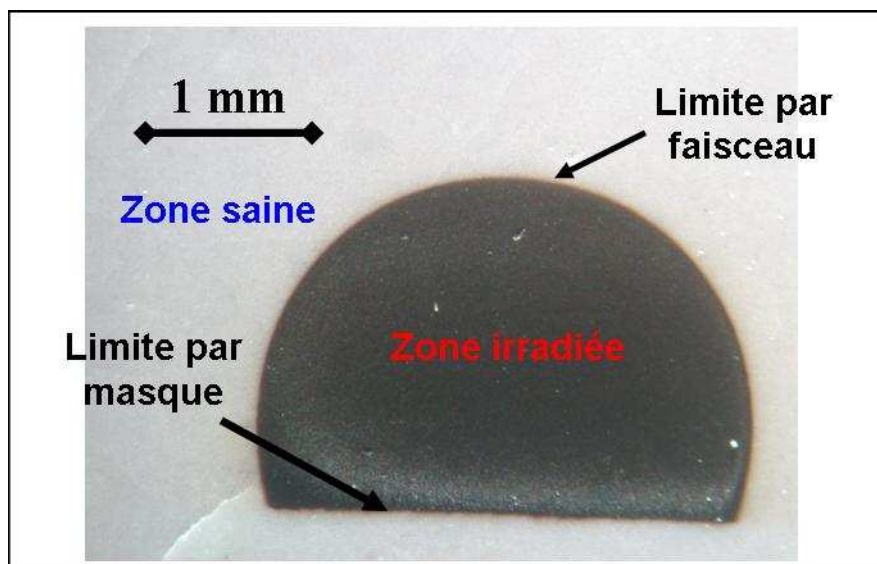


Figure 121 : Photographie à la binoculaire en lumière réfléchie de la zone d'irradiation à l'argon sur une pastille de CEuM. Les positions de la limite nette par masque et de celle, plus floue, par faisceau sont indiquées.

1. Echantillons modèles

Les échantillons irradiés à l'argon 8 MeV l'ont été avec une seule énergie. Les dégâts causés par les effets nucléaires ne sont donc pas constants sur toute la profondeur irradiée, mais augmentent avec la profondeur pour atteindre un pic à 3,5 μm (Figure 107). Afin de savoir si cette hétérogénéité influe sur le comportement du verre, deux échantillons test ont été utilisés, de la silice et un verre R7/T7. Ces échantillons font partie d'une campagne d'irradiation multi énergie à l'or réalisée par le CEA. En effet, en utilisant plusieurs énergies, il est possible de rendre presque constante la quantité d'énergie déposée par les effets nucléaires sur toute la profondeur irradiée (Figure 122).

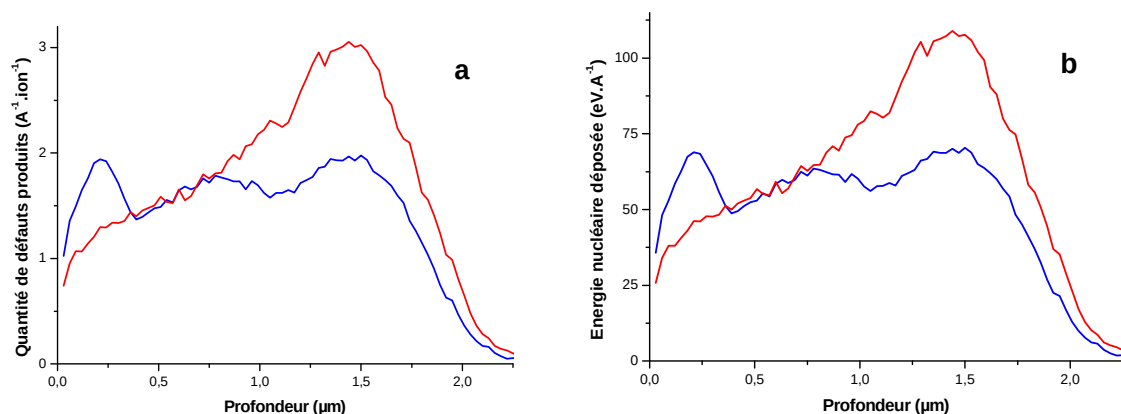


Figure 122 : Profils SRIM des dégâts reçus par les échantillons (a) et de l'énergie nucléaire déposée (b) en fonction de la profondeur pour des irradiations à l'or mono énergie 6,5 MeV (rouge) et multi énergie 1, 3 et 6,5 MeV (bleu).

Deux séries d'irradiations ont donc été réalisées :

- des irradiations aux ions Au³⁺ avec une seule énergie (6,75 MeV pour une fluence de $4,59.10^{14}$ ions.cm⁻²),
- des irradiations aux ions Au³⁺ en superposant trois énergies différentes (1 MeV avec une fluence de $1,31.10^{14}$ ions.cm⁻², 3,5 MeV avec une fluence de $1,31.10^{14}$ ions.cm⁻² et 6,75 MeV avec une fluence de $4,59.10^{14}$ ions.cm⁻²).

Les mesures d'interférométrie optique réalisées (Figure 123) montrent que pour les deux échantillons l'évolution après irradiation est similaire pour les deux conditions d'irradiation. Cette variation est une densification d'environ 3 % pour la silice et un gonflement d'environ 1-1,5 % pour le verre R7/T7. Ces valeurs sont conformes aux données trouvées dans la littérature. En effet, sous irradiation la silice se densifie de 3 % [128] et les verres de borosilicate gonflent d'environ 0,5 à 1 % [50, 53, 54, 60, 129].

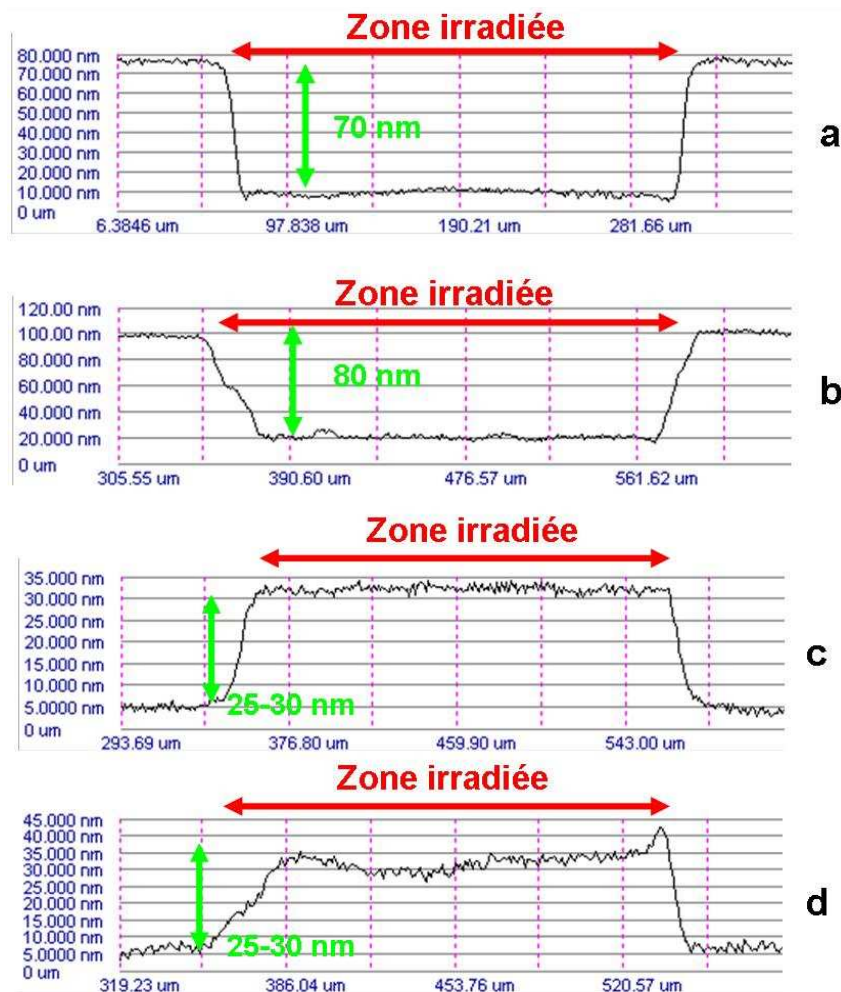


Figure 123 : Profils d'interférométrie optique d'échantillons de verre de silice vitreuse SiO_2 (a et b) et de verre R7/T7 (c et d) irradiés à l'or mono énergie 6,5 MeV (a et c) et multi énergies 1, 3 et 6,5 MeV (b et d).

2. Verre résiduel

Afin de comprendre le comportement sous irradiation de la phase vitreuse de la vitrocéramique, un verre de même composition a été irradié avec des ions argon à 8 MeV à la fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} .

Le gonflement de ce verre est très hétérogène. Il est très intense au niveau de la limite entre zone irradiée et zone saine (150-200 nm de marche, soit un gonflement de 4 à 6 %) puis diminue jusqu'à 0,5 %. Il est ensuite très difficile, à cause des fluctuations de la ligne de base, de savoir s'il y a vraiment un gonflement dans le cœur de la zone irradiée.

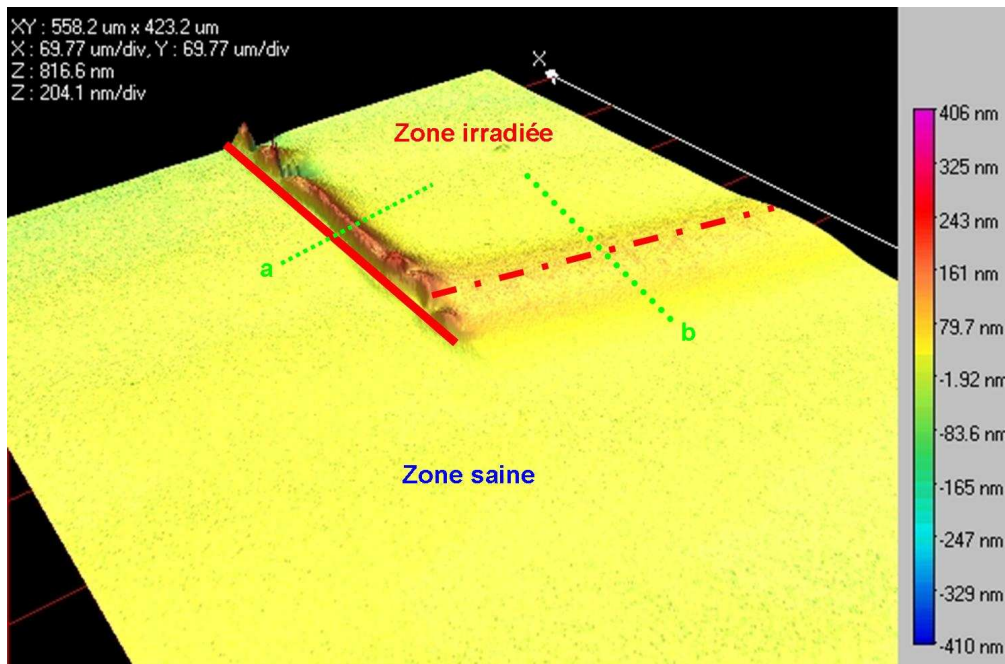


Figure 124 : Limite entre zone saine et zone irradiée du verre résiduel irradié à l'argon 8 MeV (image par interférométrie optique). Le long de la ligne rouge pleine, la limite entre zone saine et irradiée est franche et créée par une feuille en aluminium. Le long de la ligne rouge en pointillés la limite est créée par le faisceau d'ions lui-même et est donc plus diffuse. Les profils (a) et (b) correspondent aux profils de la Figure 125.

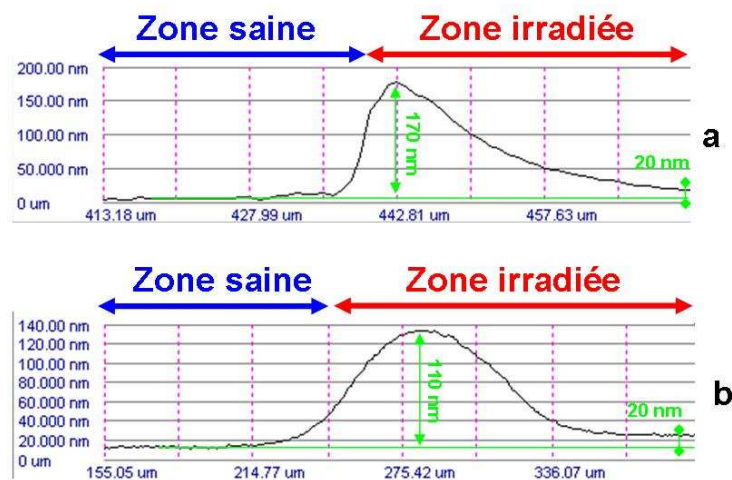


Figure 125 : Profils topographiques du verre résiduel irradié à l'argon 8 MeV mesurés par interférométrie optique lorsque la limite entre la zone saine et la zone irradiée est déterminée par un masque (a) ou par le faisceau lui-même (b).

Le pic de gonflement est plus important au niveau de la limite franche zone saine / zone irradiée créée par le masque qu'au niveau de celle plus floue créée par le faisceau lui-même, 4 à 6 % contre environ 3 % (Figure 125). Si le gonflement du cœur de la zone irradiée est compatible avec les valeurs attendues pour un verre de borosilicate (0,5 -1 % [50, 51, 53, 54, 60, 129]), les valeurs mesurées en bordure sont beaucoup plus élevées.

Ce gonflement atypique pourrait trouver une explication en lien avec la concentration d'argon implantée. En effet, pour la silice par exemple, le nombre de sites maximum du volume libre du verre pouvant incorporer de l'argon est de $1,1 \cdot 10^{26}$ sites.m⁻³ [130]. Or, le profil d'irradiation de l'argon 8 MeV dans SiO₂ vitreux montre que, pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻², la concentration locale en argon atteint $2,4 \cdot 10^{26}$ atomes.m⁻³.

Lors de l'irradiation, dans la partie sous le faisceau, une fois que la capacité d'incorporation maximale des ions d'argon dans la structure est dépassée, les ions d'argon supplémentaires apportés par le faisceau migrent probablement. Cette migration n'est possible que dans la partie excitée par le faisceau et les ions sont donc stoppés par la zone non implantée créant ainsi une accumulation d'argon aux limites de la zone irradiée exacerbant localement le gonflement. Dans cette hypothèse, le gonflement intrinsèque du verre serait proche de 0,5 % ce qui serait plus en accord avec le gonflement observé des verres de borosilicate [50, 51, 53, 54, 60, 129].

Au cœur de la zone irradiée, le gonflement du verre résiduel après irradiation à l'argon à une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻² semble être de l'ordre de 0,5 %, soit une valeur assez proche de celle du verre R7/T7 de composition voisine de celle du verre résiduel. Cependant, à la limite entre la zone saine et la zone irradiée, le gonflement est beaucoup plus intense et pourrait être dû à une migration des atomes d'argon. En effet, la fluence utilisée est sûrement trop importante pour permettre à la structure du verre d'incorporer tous les ions d'argon implantés.

3. Céramiques

Le mauvais état de surface des céramiques CEuM et CSNReeM irradiées à l'argon n'a pas permis de mesurer de hauteur de marche. Il a donc été décidé d'irradier à nouveau une céramique CEuM en essayant d'améliorer le polissage mais une seule fluence d'irradiation à l'argon à 8 MeV a pu être réalisée : $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻². Une feuille d'aluminium a permis de créer une limite franche entre la zone saine et la zone irradiée.

La Figure 126 montre que le relief de la céramique change énormément après irradiation. En effet, les profils réalisés sur cette topographie (Figure 127) montrent que la

céramique passe d'un état de surface sain, montrant des variations de relief de +/- 100 nm, à un état de surface irradié très accidenté avec des variations comprises entre -200 et +800 nm, l'altitude moyenne étant d'environ 400 nm.

Si ce relief post irradiation n'est dû qu'au gonflement de la phase, celui-ci serait d'environ 15 % ce qui est vraiment excessif, notamment comparé à l'augmentation du volume intrinsèque de la maille cristalline déterminée par drX (0,3 %).

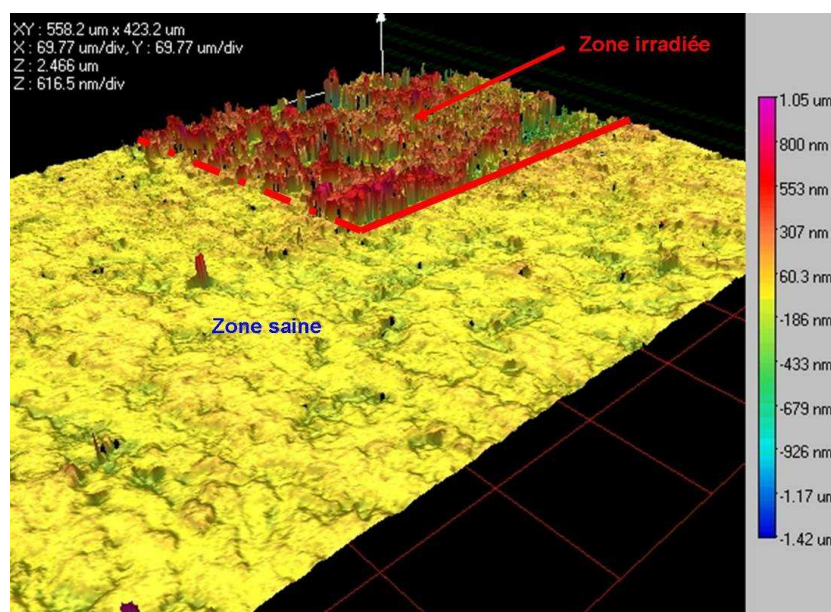


Figure 126 : Limite entre zone saine et zone irradiée d'une céramique CEuM irradiée par de l'argon à 8 MeV (image par interférométrie optique). Le long de la ligne rouge pleine, la limite entre zone saine et irradiée est franche et créée par une feuille en aluminium. Le long de la ligne rouge en pointillés la limite est créée par le faisceau d'ions lui-même et est donc plus diffuse.

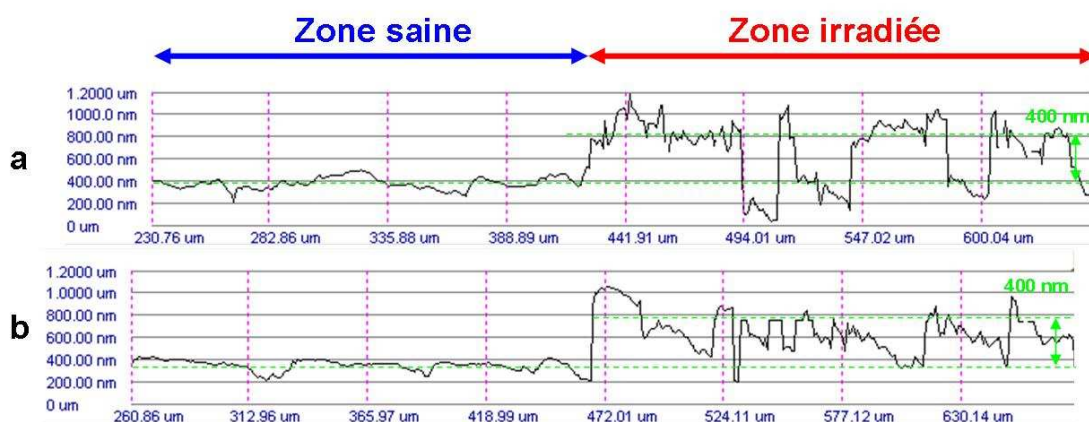


Figure 127 : Profils topographiques de la céramique CEuM irradiée à l'argon 8 MeV (mesures par interférométrie optique).

Afin de compléter ces données, des céramiques de powellite pure (CaMoO_4) synthétisées par Isabelle Bardez puis irradiées en 2007 par des ions de silicium multiénergie, 0.7, 1.2, 2.75, 4.75 et 7 MeV, à diverses fluences ont été étudiées en interférométrie optique. Les ions silicium 7 MeV permettent d'affecter l'échantillon sur 3 μm de profondeur. Le gonflement observé est du même type que pour les irradiations à l'argon à savoir très irrégulier (Figure 128) et il est compris, pour la fluence la plus élevée, entre 3 et 5 %.

L'énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}}$ est alors de $4,2 \cdot 10^{21} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour un nombre de dpa de 1,1, soit très proche des valeurs déposées dans les deux premiers microns pour la fluence de $1,2 \cdot 10^{16} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ lors des irradiations aux ions argon ($3 \cdot 10^{21} \text{ keV} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour un nombre de dpa proche de 1).

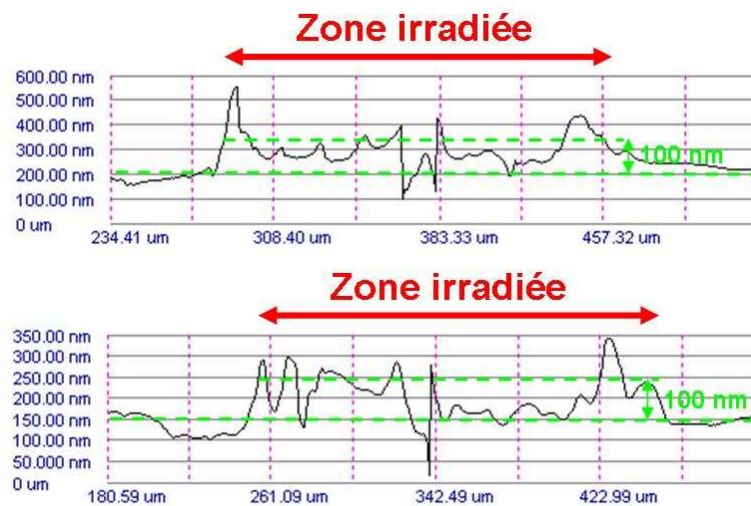


Figure 128 : Profils topographiques d'une céramique de composition CaMoO_4 irradiée par des ions silicium 7 MeV (mesures par interférométrie optique).

Cet aspect irrégulier pourrait être en lien avec les effets d'orientations déjà observés en spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Un gonflement des cristaux plus important selon un des axes pourrait être une explication à ce relief accidenté via deux mécanismes :

- suivant l'orientation des cristaux, le gonflement serait différent créant une topographie irrégulière,
- L'anisotropie du gonflement peut créer des contraintes latérales faisant coulisser les grains les uns par rapport aux autres, augmentant l'effet apparent de gonflement.

L'anisotropie de dilatation de la maille cristalline, allant jusqu'à 0,3 %, ne peut pas expliquer l'intensité de ces variations topographiques. Or le gonflement d'une phase sous

irradiation peut également être lié à d'autres types de défauts non mesurés en DrX (boucles et réseaux de dislocations par exemple) qui génèrent un désordre non visible dans le paramètre de maille.

Enfin, le très fort gonflement des céramiques irradiées à l'argon pourrait également trouver une explication dans le type d'ions utilisé (l'argon) et sa forte fluence ($1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻²), la powellite ne pouvant peut-être pas incorporer à sa structure autant d'argon. L'argon pourrait alors former des bulles de gaz qui accentueraient l'effet du gonflement.

Du fait de sa polycristallinité, la céramique n'est pas forcément le matériau le plus adapté à l'étude du gonflement des phases cristallines. Un monocristal permettrait à la fois de résoudre ces problèmes et de pouvoir étudier les effets de l'orientation sur le gonflement.

De plus, même si le choix de l'argon semble bon pour les études en spectroscopie Raman et d'un point de vue pratique pour l'accessibilité de l'implanteur, un ion plus lourd nécessitant une fluence moins élevée pour atteindre la même quantité de défauts créés (l'or par exemple) est sûrement plus indiqué pour les études de gonflement.

Dans les céramiques de powellite, le gonflement est très chaotique et sûrement dû à des effets d'orientation. La comparaison entre des céramiques irradiées au silicium et à l'argon montre que dans le cas d'une irradiation à l'argon avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻², une accumulation d'argon implanté non incorporé dans la structure pourrait accentuer ce gonflement.

Le gonflement mesuré sur des céramiques irradiées aux ions silicium est compris entre 3 et 5 %, ce qui dépasse la dilatation de la maille et laisse supposer la présence de défauts étendus.

4. Vitrocéramique

a. Irradiation Ar

Après polissage, la surface de la vitrocéramique n'est pas totalement lisse. La partie supérieure des cristaux est arrachée créant un relief en creux d'environ 100 nm d'amplitude (Figure 129).



Figure 129 : Profil topographique de la surface saine de la vitrocéramique (mesure par interférométrie optique) montrant l'arrachage de la partie supérieure des cristaux lors du polissage.

La hauteur de la marche formée par l'irradiation aux ions argon (fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻²) à la limite entre les zones saine et implantée de la vitrocéramique est de l'ordre de 250 à 300 nm (Figure 130) ce qui indiquerait un gonflement de l'ordre de 6-10 % pour la phase vitreuse au lieu des 0,5 -1 % attendus pour un verre de borosilicate complexe [50, 51, 53, 54, 60, 129].

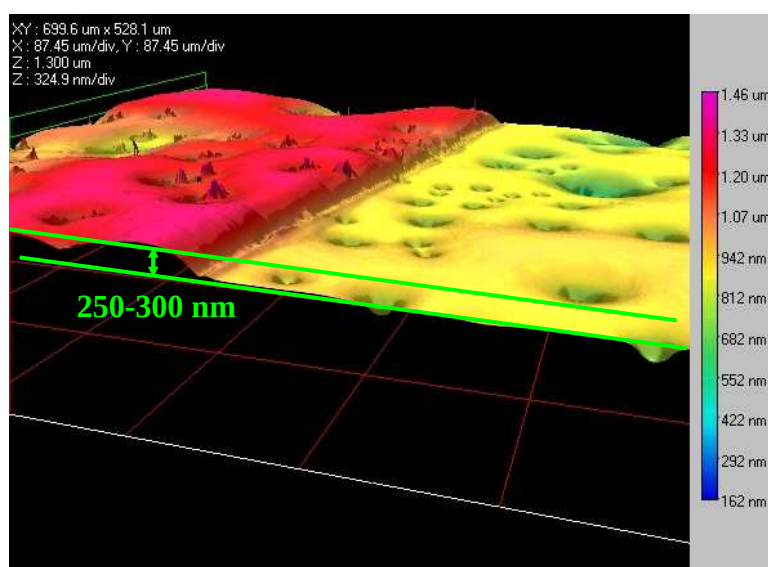


Figure 130 : Limite zone saine/zone irradiée de la vitrocéramique irradiée aux ions argon à 8 MeV (image par interférométrie optique). La hauteur de marche mesurée est comprise entre 250 et 300 nm.

Cet excès de gonflement peut avoir deux explications :

- Un entraînement de la matrice vitreuse par le gonflement de la phase cristalline. Il a été montré que sous irradiation externe, les verres peuvent se relaxer [131, 132] et fluier ce qui pourrait avoir des conséquences sur le gonflement apparent d'une vitrocéramique du fait du gonflement des phases cristallines.
- Une accumulation d'argon sous forme gazeuse en profondeur comme observé pour le verre résiduel.

Durant ces mêmes irradiations à l'argon, il semblerait que certaines aiguilles de la vitrocéramique se fracturent créant ainsi des variations de relief importantes au sein d'une même aiguille (Figure 131). Cette topographie rappelle celle de la céramique CEuM irradiée.

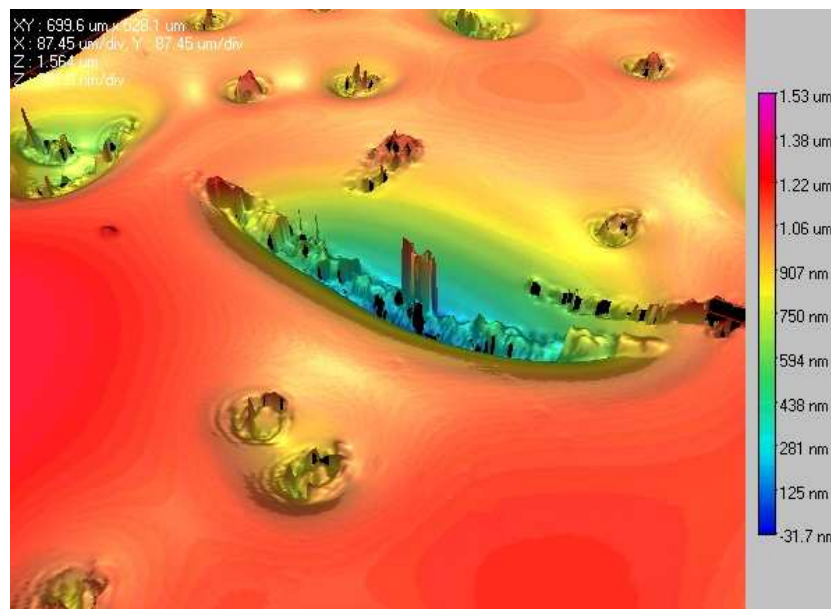


Figure 131 : Cristal de powellite de la vitrocéramique irradiée aux ions argon 8 MeV (image par interférométrie optique).

b. Irradiation Pb

L'hypothèse d'un trop fort gonflement après les irradiations à l'argon causé par une accumulation d'argon sous forme gazeuse semble se confirmer par l'étude du gonflement de la céramique irradiée avec des ions plomb à 940 MeV (fluence de 10^{13} ions.cm⁻²). En effet, si la marche mesurée est d'environ 300 nm (Figure 132), soit du même ordre de grandeur que pour les irradiations à l'argon, la profondeur affectée est ici d'environ 35 μ m. Le gonflement est alors de 0,9 %, ce qui est conforme aux valeurs trouvées pour les verres borosilicatés généralement comprises entre 0,5 et 1 % [50, 51, 53, 54, 60, 129]. Ceci tendrait à montrer

qu'il n'y a pas de fluage du verre, sinon un gonflement équivalent à la céramique serait observé.

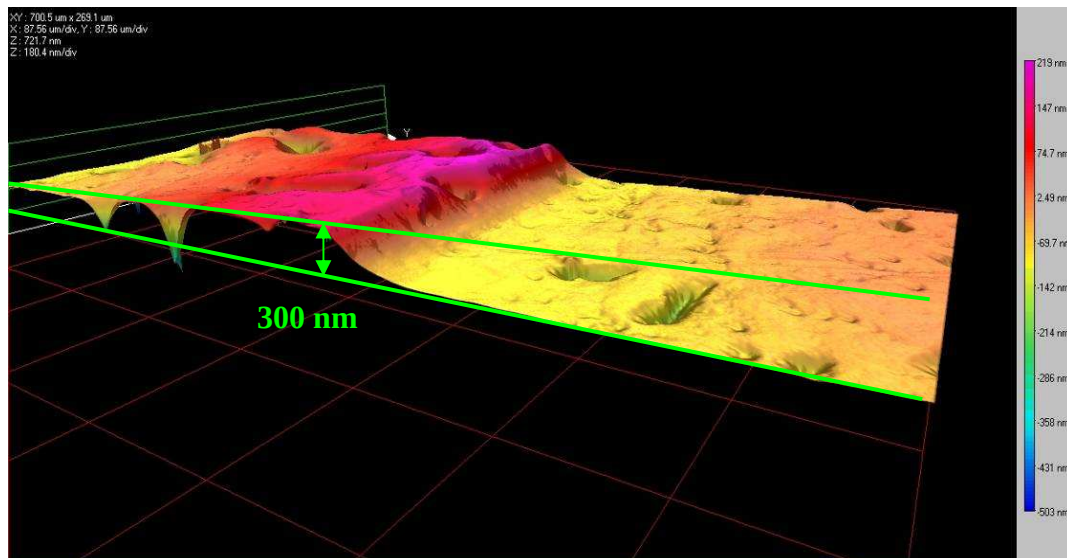


Figure 132 : Limite zone saine/zone implantée de la vitrocéramique irradiée aux ions plomb à 940 MeV (image par interférométrie optique). La hauteur de marche mesurée est d'environ 300 nm.

Le comportement de la phase cristalline varie, lui, suivant l'orientation des cristaux. Lorsque les aiguilles de powellite sont orientées suivant l'axe a par rapport au faisceau, leur comportement semble être le même que dans la vitrocéramique irradiée à l'argon, à savoir une fracturation ou un coulisement d'une partie des cristaux créant ainsi un fort relief (Figure 133).

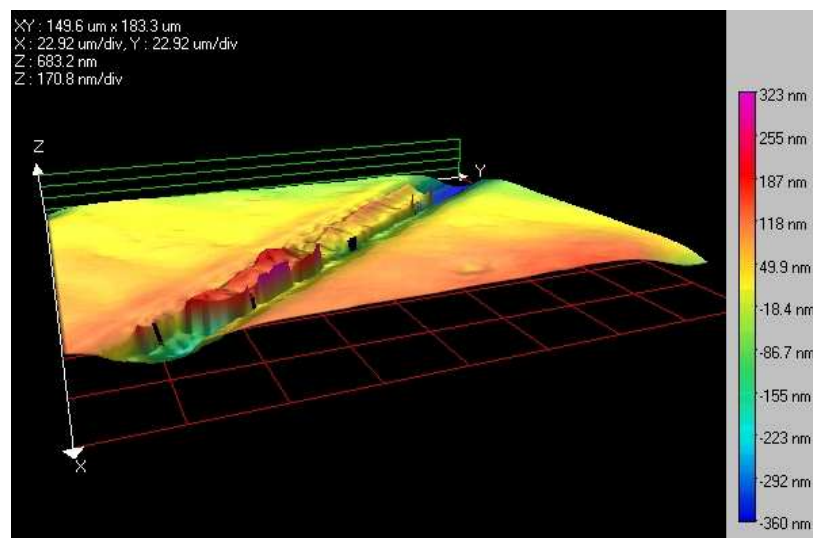


Figure 133 : Interférométrie optique d'un cristal dans la zone implantée de la vitrocéramique implantée aux ions plomb à 940 MeV.

A l'inverse, lorsque ces aiguilles sont orientées suivant l'axe c, aucune fracturation ni gonflement ne sont observés, seul le verre semble gonfler autour des aiguilles (Figure 134).

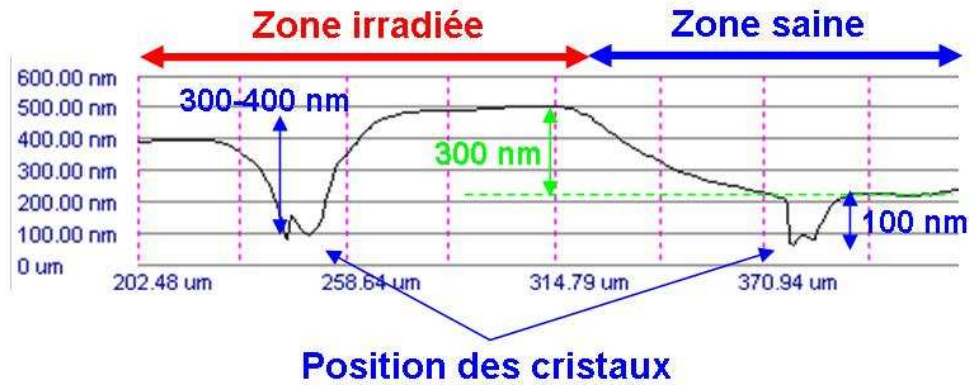


Figure 134 : Profil topographique de la limite zone saine/zone irradiée de la vitrocéramique irradiée aux ions plomb à 940 MeV (mesure par interférométrie optique). La position des cristaux reste la même après irradiation, seul le verre semble gonfler.

Les résultats obtenus sur la vitrocéramique lors des irradiations à l'argon (8 MeV, fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2}) et au plomb (940 MeV, fluence de 10^{13} ions. cm^{-2}) semblent contradictoires. Dans le premier cas, le gonflement est compris entre 6 et 10 % tandis que dans le second, ce gonflement est de l'ordre de 0,9 %, plus compatible avec les gonflements observés pour des verres de borosilicate.

L'excès de gonflement pour la vitrocéramique irradiée à l'argon pourrait s'expliquer par une accumulation de l'argon, la concentration locale dépassant la capacité d'accommodation du réseau vitreux.

II. Variation de dureté

La taille des grains des différentes céramiques et des cristaux de la vitrocéramique est trop petite pour réaliser des mesures de dureté. Cependant, la dureté de la matrice vitreuse de la vitrocéramique irradiée au plomb a pu être mesurée avant et après irradiation (Tableau 15).

Tableau 15 : Variation de la dureté Vickers de la matrice vitreuse de la vitrocéramique avant et après irradiation aux ions plomb à 940 MeV. La variation sur la dureté mesurée est de 15 % pour la zone saine et de 27 % pour la zone irradiée.

Dureté		
Sain	Irradié	Variation (%)
10800	7300	-32

Cette baisse de 32 % de la dureté est compatible avec les variations observées sous irradiation dans des verres nucléaires simples [51] et complexes [53, 54]. Cependant, la dureté initiale est généralement plus faible. Même si les mesures ont été réalisées dans la matrice, les cristaux sous-jacents influent certainement sur la dureté mesurée.

La baisse de dureté de la matrice de la vitrocéramique observée après irradiation au plomb est de l'ordre de 30 % et est compatible avec les données sur le comportement des verres de borosilicate.

III. Interactions cristal / matrice vitreuse

Les faces de la vitrocéramique implantée à l'argon et au plomb ont tout d'abord été observées respectivement au microscope optique (Figure 135) et MEB (Figure 136). Ces premières observations montrent que même si l'état de surface semble changer, aucune fissure telles que celles observées dans certaines vitrocéramiques dopées en curium par Weber [69] ne sont ici visibles.

Pour la vitrocéramique implantée à l'argon, le verre semble recouvrir les cristaux, comme s'il avait flué. Pour les deux types d'irradiation, le contour des cristaux semble devenir un peu plus diffus. Sur certains clichés MEB, les cristaux semblent fracturés.

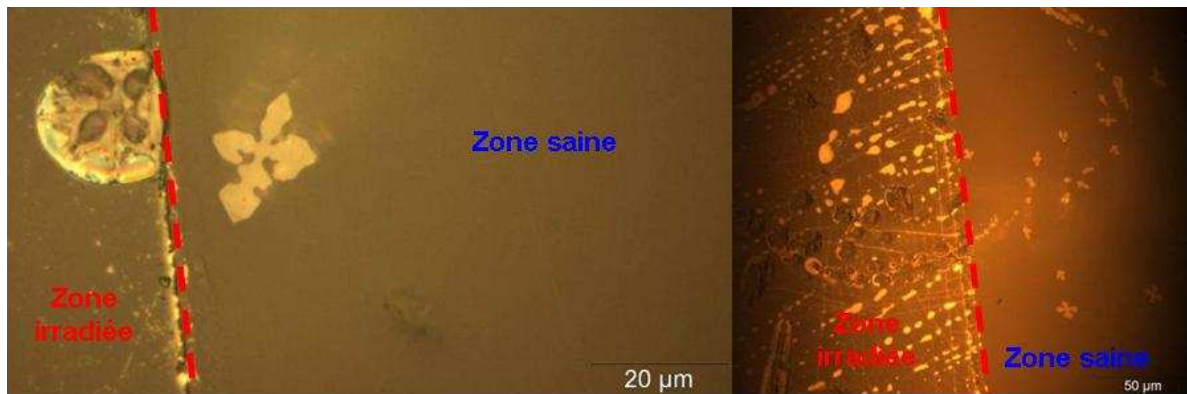


Figure 135 : Photographies au microscope optique (lumière réfléchie) de la limite entre zone saine et irradiée pour la vitrocéramique irradiée avec des ions argon.

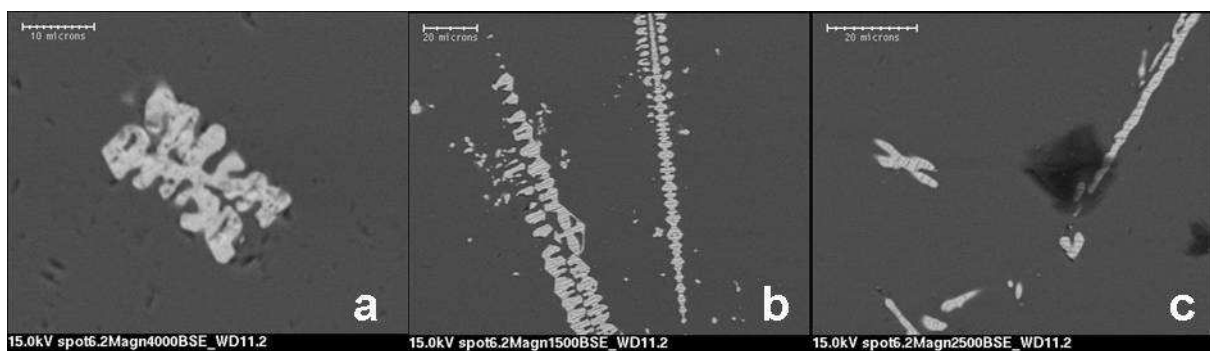


Figure 136 : Micrographies BSE d'une vitrocéramique avant (a, b) et après (c) irradiation au plomb à 940 MeV. Après irradiation, les cristaux semblent fracturés et leurs contours sont plus flous.

Cependant cette absence de fracture dans le verre ne semble pas si surprenante. En effet, sous irradiation le verre peut se relaxer [131, 132] permettant une accommodation des contraintes potentiellement créées par les cristaux. De plus, une surface de l'échantillon est libre. Le gonflement des cristaux peut donc se faire en direction de la surface sans impacter le verre environnant.

Afin d'étudier l'impact des irradiations à l'interface matrice/cristaux de la vitrocéramique, il faudrait utiliser une vitrocéramique dopée en actinides qui présenterait l'avantage d'un endommagement volumique sans possibilité de relaxation par la surface libre.

Après irradiation aux ions argon et plomb, la matrice ne présente aucune fracture causée par le gonflement des cristaux. Les contraintes générées par le gonflement des deux phases ont certainement été relâchées de différentes manières. La surface libre permet aux cristaux d'avoir un degré de liberté supplémentaire tandis que le faisceau d'ions peut également induire une relaxation des contraintes appliquées au verre par fluage de ce dernier.

D. Discussion

Le Tableau 16 récapitule l'ensemble des irradiations réalisées durant cette thèse ainsi que les principaux résultats expérimentaux. Les irradiations complémentaires aux ions silicium et or n'y sont pas décrites.

I. Effets des interactions électroniques

Les irradiations aux ions hélium à 1,7 MeV ont permis de simuler les effets des particules α , à savoir des interactions électroniques à faible $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$.

Les résultats obtenus par photoluminescence et spectroscopie Raman sur les céramiques irradiées à l'hélium semblent confirmer que les particules α ne génèrent pas de dommages dans la powellite. Ni l'environnement des terres rares, ni l'ordre à moyenne distance ne semblent altérés par les irradiations à l'hélium.

II. Effets des interactions nucléaires

Les irradiations aux ions argon 8 MeV simulent les effets des noyaux de recul émis lors des désintégrations α . Des données complémentaires sur des échantillons irradiés aux ions silicium pour simuler les mêmes effets ont également été utilisées.

Les irradiations par les ions argon 8 MeV ne semblent avoir que peu d'effets sur l'environnement des terres rares. Cependant, l'élargissement du signal de luminescence de Nd^{3+} montre que son environnement est perturbé. L'étude de la luminescence de Eu^{3+} permet d'aller plus loin dans l'analyse. En effet, pour les deux compositions de céramiques étudiées et pour les cristaux de la vitrocéramique, l'évolution, sous irradiation argon, du signal est sensiblement la même, à savoir l'apparition d'une bande/épaulement à 577,8 nm et une baisse en intensité des autres bandes. Le désordre induit dans la structure de la powellite semble favoriser la création (céramique CSNReeM, cristaux de la vitrocéramique) ou renforcer le signal (céramique CEuM) d'un environnement structural de l'euporium au détriment des autres.

Ces irradiations argon ont un impact plus marqué sur l'ordre structural à moyenne et grande distances sondés c'est-à-dire respectivement, par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X. Le premier fait notable est que la powellite n'a pas une réponse isotrope aux effets des irradiations.

Tableau 16 : Récapitulatif des irradiations réalisées durant cette étude et des principaux résultats expérimentaux. (NM signifie non mesuré).

Ion	He	Ar			Pb	
Echantillons	céramiques	céramiques	vitrocéramique	verre résiduel	céramiques	vitrocéramique
Energies	1,7 MeV	8 MeV			108 MeV	940 MeV
$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}}$	444 keV/μm	4590 keV/μm			20820 keV/μm	35000 keV/μm
$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}}$	0,721 keV/μm	54,34 keV/μm			409 keV/μm	71,95 keV/μm
Photoluminescence	Légère luminescence large. Aucun effet observé sur le signal des terres rares.	Apparition d'un nouveau site à 577,8 nm dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} . Léger élargissement des bandes de Nd^{3+} .	Apparition pour les cristaux d'un épaulement à 577,8 nm dans la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} .	NM	Uniformisation du signal de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} pour toutes les compositions irradiées.	
Spectroscopie Raman	Très léger élargissement de la FWHM de la bande Raman à 880 cm^{-1} .	Augmentation de la FWHM de la bande à 880 cm^{-1} en fonction du dpa avec un processus en deux étapes. Le désordre créé par les irradiations prend le pas sur celui créé par l'incorporation d'éléments dans la structure.	A fluence équivalente, la FWHM de la bande à 880 cm^{-1} est équivalente à celle de la céramique CSNReeM.	NM	Augmentation de la FWHM de la bande à 880 cm^{-1} pour atteindre des valeurs légèrement inférieures aux valeurs maximales observées après irradiation aux ions argon.	
Diffraction des rayons X	NM	Dilatation de la maille cristalline de 0,4 % mais pas pour la fluence la plus importante. L'axe c varie de 0,07 %, le a de 0,2 %.	NM	NM	Dilatation de la maille cristalline de 0,3 % mais l'axe c reste de longueur identique. Pas de ligne de base amorphe sur le spectre.	NM
Gonflement	NM	Gonflement très hétérogène de 15 % de moyenne.	Gonflement compris entre 6 et 10 %.	Gonflement compris entre 0,5 % en cœur de zone irradiée et 5 % en limite zone saine/irradiée.	NM	Gonflement d'environ 0,9 %.
Dureté	NM	NM	NM	NM	NM	La dureté de la matrice baisse de 32 %.

La spectroscopie Raman montre que suivant l'orientation des cristaux sous le faisceau, le tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ n'est pas affecté de la même manière. En effet, une irradiation selon l'axe cristallographique c n'a quasiment aucun effet tandis qu'une irradiation selon l'axe a provoque un élargissement de la bande caractéristique du mode $\nu_1(\text{MoO}_4)$, signe d'une variation de la distance Mo-O et donc d'un désordre structural. Cette anisotropie pourrait trouver une explication dans le chemin que prend l'ion d'argon lorsqu'il pénètre dans la powellite. En effet, selon l'axe c , il peut se frayer un chemin en ne cassant que des liaisons Ca-O, plus faibles que les liaisons Mo-O, et le désordre ainsi créé n'est pas visible par spectroscopie Raman.

En étudiant la variation de la FWHM de la bande à 880 cm^{-1} (correspondant au mode $\nu_1(\text{MoO}_4)$), le comportement de la powellite sous irradiation semble proche de celui déjà observé de la zircone cubique avec un processus en deux étapes en fonction de la dose. Le désordre créé par les irradiations prend alors le pas sur celui créé par l'incorporation d'éléments dans la structure, alors qu'elle peut varier entre 6 et 12 cm^{-1} pour des céramiques saines, la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm^{-1} devient identique, de l'ordre de 18 cm^{-1} , à partir de 10 dpa. De plus, la spectroscopie Raman orientée semble montrer que la powellite reste cristalline après irradiation.

Cette dernière observation semble confirmée par diffraction des rayons X qui met également à jour une variation anisotrope de la structure de la powellite. La dilatation de la maille cristalline (environ 0,3 % pour le volume) est plus importante selon l'axe a que selon l'axe c , où il est quasiment nul.

Ce comportement anisotrope pourrait expliquer le gonflement chaotique observé pour la powellite. Irradiée aux ions silicium, une céramique de composition CaMoO_4 gonfle d'environ 4 % mais ce gonflement est très irrégulier. Suivant l'orientation des cristaux, le gonflement serait différent créant une topographie irrégulière, topographie accentuée par des contraintes latérales (causées également par l'anisotropie du gonflement) pouvant faire coulisser les grains les uns par rapport aux autres.

Ce gonflement irrégulier se retrouve pour des céramiques irradiées à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$ mais dans des proportions bien plus importantes, de l'ordre de 15 %. Ce gonflement excessif est observé pour tous les échantillons irradiés à l'argon, céramiques, verre et vitrocéramique. En effet, pour un verre de borosilicate, le gonflement attendu est de l'ordre de 0,5-1% [50, 51, 53, 54, 60, 129], or le verre et la vitrocéramique montrent des maxima de gonflement de 6 à 10 %. Ces excès pourraient être

due au fait que la quantité d'argon implantée est supérieure à celle que le verre et les cristaux peuvent incorporer dans leur structure. Des bulles d'argon pourraient alors se former et accentuer les effets de gonflement.

Pour le verre résiduel, cet excès de gonflement est localisé à la limite entre la zone saine et la zone irradiée et pourrait être due à une migration des atomes d'argon. Mais contrairement au verre résiduel, le gonflement de la vitrocéramique causé par l'irradiation aux ions argon présente une marche continue. Un excès de gonflement est cependant légèrement visible en bordure des cristaux (Figure 131). La migration des ions argon serait donc gênée par la présence de cristaux.

III. Effets des traces amorphes

Les modifications structurales observées sur la powellite après irradiation aux ions plomb à 108 et 940 MeV semblent confirmer que pour ces irradiations, le $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec}$ est suffisamment important et permet de dépasser le seuil de création des traces amorphes.

À première vue, les résultats obtenus par irradiation aux ions plomb 940 et 108 MeV sont contradictoires avec ceux obtenus lors des irradiations à l'argon. En effet, alors que la photoluminescence montre que l'environnement de l'euprasyum change beaucoup plus, les variations structurales mesurées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sont, elles, moindres.

L'explication se trouve dans les mécanismes d'interaction de ces différents rayonnements avec la cible. Pour les irradiations au plomb, il y a création de traces amorphes [86-89]. L'interaction entre l'ion plomb et la cible entraînerait la formation d'une poche liquide par fusion de la cible. La capacité de reconstruction du matériau dicte alors son état final. Dans une matrice vitreuse, la forme en aiguille des cristaux de powellite indique une vitesse de cristallisation plus importante selon l'axe *c* que selon l'axe *a*. Après la fusion locale, l'axe *c* recristalliserait rapidement et l'axe *a*, plus lent, devrait s'accommoder des contraintes. Cette hypothèse semble confirmée par la variation après irradiation des paramètres de maille, déterminés par DRX. En effet, le volume de la maille cristalline augmente de 0,3 % mais cette augmentation se fait uniquement selon l'axe *a*, la longueur de l'axe *c* reste inchangée.

Comme la powellite semble bien recristalliser, l'ordre structural à moyenne et grande distances semble donc moins affecté que lors des irradiations à l'argon. Cependant, localement pour le site calcium notamment, la trempe ne figerait qu'un seul type

d'environnement moyen. Ceci pourrait expliquer l'uniformisation du spectre de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} pour toutes les compositions de powellite irradiées.

Irradiée aux ions plomb, le gonflement de la vitrocéramique (0,9 %) est compatible avec les valeurs observées pour les verres de borosilicate. Par contre, le gonflement des cristaux montre une très forte anisotropie. D'après le profil de la Figure 134, lorsqu'un cristal est irradié suivant l'axe cristallographique c , il n'y a que le verre qui l'entoure qui semble gonfler. A l'inverse, lorsque ces cristaux sont irradiés suivant l'axe a (Figure 133), ils présentent un gonflement irrégulier. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de DrX et les hypothèses faites sur le comportement de la powellite après le passage de la trace amorphe.

En effet, la cristallisation se fait plus rapidement selon l'axe c et la détermination des paramètres de maille montre qu'il reste inchangé après irradiation. A l'inverse, l'axe a recristallisant moins vite, il accommode toutes les contraintes résiduelles et est donc susceptible d'incorporer des défauts et d'induire un gonflement.

IV. Application aux analogues naturels

Comme montré en fin de partie 2, les échantillons de powellite naturelle kazakhe ont bien subi une auto irradiation détectable par spectroscopie Raman. La largeur à mi-hauteur maximale de la bande à 880 cm^{-1} est de l'ordre de 12 cm^{-1} pour une zone de l'échantillon ayant un taux de substitution sur le site calcium de 5 %.

En ce qui concerne la céramique CEuM, une largeur à mi-hauteur de 12 cm^{-1} indique un nombre de dpa subi compris entre 0,4 et 0,6. Cependant, il est important de noter que la céramique CEuM a un taux de substitution sur le site Ca de l'ordre de 1 % et sa largeur de bande Raman à mi-hauteur de départ est inférieure à celle de l'échantillon kazakh. La quantité de dpa nécessaire à l'échantillon kazakh pour atteindre sa largeur à mi-hauteur maximale est donc inférieure à 0,4-0,6.

Cependant, cet échantillon, contrairement aux céramiques, a pu avoir une histoire thermique complexe, et de potentiels recuits pourraient mener à une réduction des défauts visibles aujourd'hui. En effet, des études menées sur des analogues naturels de pyrochlore et zirconolite notamment montrent que les doses nécessaires à l'amorphisation de ce type de matériau sont trois fois plus importantes en milieu naturel que pour les échantillons synthétiques [67]. Ce comportement serait du au mode de refroidissement des cristaux en milieu naturel. Le refroidissement est généralement rapide jusqu'à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais les

échantillons refroidissent ensuite très lentement et peuvent rester à des températures de l'ordre de 100-200 °C recuisant ainsi en continu à l'échelle des temps géologiques les défauts créés par l'auto irradiation.

Cette powellite kazakhe montre toutefois que même après avoir subi les effets causés par les désintégrations α sur des millions d'années, la structure powellite reste cristalline.

Conclusion générale

Cette étude devait permettre, grâce à une approche multi-échelle dans les techniques utilisées, de répondre à trois questions :

- Quelles sont les conséquences d'une incorporation d'éléments dans la structure de la powellite sur ses propriétés cristallographiques ?
- Lors de sa cristallisation au sein d'un verre de borosilicate, comment, et en quelle quantité la powellite incorpore-t-elle des terres rares, simulants des actinides mineurs et produits de fission ?
- Comment la powellite se comporte-t-elle sous irradiation et quelles vont être les conséquences sur le comportement à long terme d'une vitrocéramique qui en contient ?

Un verre de borosilicate a permis de synthétiser, par traitement thermique, une vitrocéramique contenant des cristaux pluri-micrométriques de molybdate de calcium (powellite). Un verre de même composition que la matrice vitreuse (verre résiduel) a alors été synthétisé. Les propriétés de la phase powellite ont été étudiées grâce à divers échantillons naturels et synthétiques. Un monocristal indien a permis de déterminer les propriétés de la phase CaMoO_4 pure tandis qu'un grain nodulaire kazakh a permis l'étude des conséquences de l'incorporation de divers éléments à la structure. *Cette étude a été approfondie grâce à la synthèse de céramiques dont les compositions s'étalent du pôle pur CaMoO_4 à une composition proche des cristaux de la vitrocéramique ($\text{Ca}_{0,76}\text{Sr}_{0,1}\text{Na}_{0,07}\text{Eu}_{0,01}\text{La}_{0,02}\text{Nd}_{0,02}\text{Pr}_{0,02}\text{MoO}_4$).*

L'incorporation d'éléments en substitution au calcium a des effets à diverses échelles. Tout d'abord, le signal de luminescence de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de Eu^{3+} est modifié. Si le nombre de composantes de cette transition n'a pas l'air d'augmenter, indiquant que le nombre de sites cristallins dans lesquels se trouve l'euporium reste sensiblement identique, la position de ses composantes évolue, ce qui indique que l'environnement de l'euporium est sensible à l'incorporation de certains de ces éléments (Na, et les terres rares). Ces nouveaux éléments induisent également un désordre dans la structure cristalline de la powellite à moyenne et grande distances. Les analyses de spectroscopie Raman montrent que les modes de vibration du tétraèdre $[\text{MoO}_4]$ sont perturbés. En effet, la largeur à mi hauteur de la bande à 880 cm^{-1} ,

caractéristique du mode de vibration $\nu_1(\text{MoO}_4)$, *augmente linéairement en fonction du taux d'incorporation d'éléments sur le site calcium*. Les analyses de diffractions des rayons X permettent de déterminer que ces incorporations ont un effet sur la maille cristalline qui se dilate de 2 % pour un taux d'incorporation de 24 % sur le site calcium.

Dans le verre modèle, la powellite apparaît après traitement thermique sous deux formes : des bipyramides à base carrée et des aiguilles dendritiques cristallisant suivant l'axe cristallographique *c*. *Les terres rares (Eu, La, Nd et Pr) sont bien incorporées dans la structure cristalline mais sans appauvrir totalement la matrice (en particulier en ce qui concerne Eu et Pr)*. Dans ces conditions de température, la formation d'un molybdate encore plus enrichi en terres rares ne semble donc pas envisageable.

Trois types d'irradiations externes, par des ions hélium, argon et plomb ont permis de déterminer le comportement de la powellite face aux effets créés par divers types d'interactions.

Les irradiations aux ions **hélium** à 1,7 MeV simulent principalement les effets des *interactions électroniques* des particules α émises lors des désintégrations α . Les analyses de photoluminescence et de spectroscopie Raman sur les céramiques irradiées semblent confirmer que *les particules α ne génèrent pas de dommages dans la powellite*.

Les irradiations aux ions **argon** à 8 MeV permettent de simuler les effets des *interactions nucléaires* entre les noyaux de recul et la matrice lors des désintégrations α . Les analyses de photoluminescence semblent montrer que l'environnement des terres rares est modifié par ces irradiations avec notamment *l'apparition d'un nouveau site structural de l'euporium, commun à toutes les compositions de powellites étudiées*. La spectroscopie Raman met à jour une augmentation en deux étapes, en fonction de la variation de dpa, de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman caractéristique du mode de vibration ν_1 du tétraèdre de molybdate. *Le désordre créé par les irradiations prend alors le pas sur celui créé par l'incorporation d'éléments dans la structure*, alors qu'elle peut varier entre 6 et 12 cm^{-1} pour des céramiques saines, la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm^{-1} devient identique, de l'ordre de 18 cm^{-1} , à partir de 10 dpa. *De plus, cette variation est anisotrope*. En effet, la largeur de cette bande augmente très peu lorsque les cristaux sont irradiés selon l'axe *c*. Cette anisotropie est également visible en diffraction des rayons X. Après irradiation, la maille cristalline se dilate de 0.4 % mais cette expansion est quasiment nulle suivant l'axe *c*. La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X semblent montrer que *la powellite*

reste cristalline même après avoir accumulé un nombre de dpa égal à 10. Les mesures d'interférométrie optique indiquent que la powellite *gonfle d'environ 5 %* après irradiation mais ce gonflement est très chaotique et l'anisotropie de la réponse du volume de la maille aux irradiations ne suffit pas pour expliquer de telles variations.

Afin d'étudier, dans l'avenir, plus en détails le comportement de la powellite sous irradiation, plusieurs pistes pourraient être suivies : l'étude de monocristaux irradiés suivant des axes connus permettrait de déterminer avec précision la part anisotrope du gonflement et des analyses en microscopie électronique à transmission (sur micro prélèvements) d'identifier la nature des défauts structuraux qui pourraient expliquer cet excès de gonflement.

Des irradiations au **plomb** à 108 et 940 MeV ont permis d'étudier la réponse de la powellite à la formation de traces amorphes. La photoluminescence de l'euporium montre qu'il y a alors, *après irradiation, une homogénéisation de l'environnement de l'euporium* pour toutes les compositions irradiées. A l'inverse, les effets sont moindres que lors des irradiations à l'argon pour les échelles sondées par la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X. Le gonflement observé pour la maille cristalline est alors de 0,3 % et il est nul, là encore, selon l'axe *c*. Ceci peut s'expliquer par le fait que les mécanismes qui sont en jeu sont différents. Alors que l'ion argon entraîne une cascade de déplacements, l'ion plomb crée une trace amorphe et fond, très localement, la cible. La powellite recristallise très rapidement selon l'axe *c*, et l'axe *a*, recristallisant plus lentement, doit accommoder toutes les contraintes. La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X indiquent que *la powellite reste cristalline*. La structure powellite recristallise donc très rapidement après le passage de l'ion plomb. Cependant, cette recristallisation n'est pas aussi poussée et la structure powellite reflète alors une structure « moyenne ». Ainsi, chaque environnement, et notamment celui du calcium est un environnement moyen, ne tenant plus compte de la diversité initiale des environnements créée par les différents éléments intégrés dans la structure (Na, Sr, terres rares). Ceci permettrait d'expliquer l'uniformisation des signaux de luminescence de l'euporium.

Lors des irradiations aux ions argon et plomb de la vitrocéramique, aucune fracture, conséquence potentielle d'un gonflement différentiel cristal/matrice trop important, n'a été observée. Cependant, les irradiations externes ne se prêtent pas forcément à cette étude car elles donnent trop de degrés de liberté aux cristaux pour libérer les contraintes. Afin d'étudier avec plus de précision l'influence des cristaux de powellite sur le comportement à long terme

d'un verre de borosilicate, la meilleure solution serait de réaliser une vitrocéramique dopée aux actinides.

Enfin, cette thèse a également été l'occasion de développer une méthode alternative permettant, grâce à la spectroscopie Raman, d'estimer la quantité de dommages causés par la désintégration de l'uranium dans un *échantillon de powellite naturelle à 0,6 dpa pour les zones les plus riches en uranium. Cet échantillon naturel de powellite kazakhe a conservé une structure cristalline et ceci même après une minéralisation uranifère il y a 340 Ma.*

Bibliographie

1. CEA, *Le conditionnement des déchets nucléaires*. Monographies den, ed. C. à l. é. atomique. 2008.
2. Dussossoy, J. L., S. Schuller, et T. Advocat, *The formulation of new high level glasses with an increased waste loading charge*. International Congress of Glass XXI, (2007).
3. http://www.sciencenews.org/pictures/092609/feat_med_isotopes_new_routes_zoom.jpg.
4. CEA, *Direction des programmes informations sur l'énergie (édition 2004)*. 2005, Direction de la communication du CEA.
5. Short, R. J., R. J. Hand, et N. C. Hyatt, *Molybdenum in nuclear waste glasses. Incorporation and redox state* Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (2003). **757**: p. 141-143.
6. Calas, G., M. Le Grand, L. Galois, et D. Ghaleb, *Structural role of molybdenum in nuclear glasses: An exafs study*. Journal of Nuclear Materials, (2003). **322**: p. 15-20.
7. Dubois, S., H. Palancher, F. Mazaudier, P. Martin, C. Sabathier, M. Ripert, P. Lemoine, C. Jarousse, M. Grasse, N. Wieschalla, et W. Petry. *Development of umo/al dispersion fuel: An oxide layer as a protective barrier around the umo particles*. in *THE RERTR-2006 INTERNATIONAL MEETING*. 2006. Cape Town, Republic of South Africa.
8. Quang, R. D., V. Petitjean, F. Hollebecque, O. Pinet, T. Flament, et A. Prod'homme, *Vitrification of hlw produced by uranium/molybdenum fuel reprocessing in cogema's cold crucible melter* Waste management 2003 Symposium, Tucson, AZ, (2003).
9. Schuller, S., O. Pinet, A. Grandjean, et T. Blisson, *Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in moo3, p2o5, zro2, cao*. Journal of Non Crystalline of Solid (2008). **354**: p. 296-300.
10. Schuller, S., A. Grandjean, O. Pinet, P. Perouty, et T. Blisson, *Phase separation and crystallisation in umo glass*. International Conference Atalante 2004, 21-24 juin 2004, Nîmes (France), (2004).
11. Henry, N., P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, et O. Pinet, *Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate*. Journal of Non-Crystalline Solids, (2004). **333**(2): p. 199-205.
12. Orhlac, X., C. Fillet, et J. Phalippou, *Study of crystallisation mechanisms in the french nuclear waste glass*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (1999). **556**: p. 263-270.

13. Orlhac, X., *Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme*. Ph.D. Thesis, (1999).
14. Orlhac, X., C. Fillet, P. Deniard, A. M. Dulac, et R. Brec, *Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the rietveld method*. Journal of Applied Crystallography, (2001). **34**: p. 114-118.
15. Tyson, R. M., W. R. Hemphill, et A. F. Theisen, *Effect of the w-mo ratio on the shift of excitation and emission-spectra in the scheelite-powellite series*. American Mineralogist, (1988). **73**(9-10): p. 1145-1154.
16. Mikhrina, S. B., A. N. Mishina, A. S. Potapova, P. A. Rodnyia, et A. S. Voloshinovskii, *X-ray excited luminescence of some molybdates*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, (2002). **486**: p. 295-297.
17. Yang, P., G.-Q. Yao, et J.-H. Lin, *Photoluminescence and combustion synthesis of camoo4 doped with pb2+*. Inorganic Chemistry Communications, (2004). **7**(3): p. 389-391.
18. Mikhailik, V. B., H. Kraus, G. Miller, M. S. Mykhaylyk, et D. Wahl, *Luminescence of cawo4, camoo4, and znwo4 scintillating crystals under different excitations*. Journal of Applied Physics, (2005). **97**(8): p. 8.
19. Campos, A. B., A. Z. Simoes, E. Longo, J. A. Varela, V. M. Longo, A. T. de Figueiredo, F. S. De Vicente, et A. C. Hernandez, *Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in cawo4 and camoo4 powders*. Applied Physics Letters, (2007). **91**(5): p. 3.
20. Fujita, M., M. Itoh, S. Takagi, T. Shimizu, et N. Fujita, *Comparative study of optical spectra and electronic structures of camoo4 and cawo4 crystals*. Phys. stat. sol. (c), (2006). **243**(8): p. 1898-1907.
21. Valrona, C., *Recherche, croissance cristalline et caractérisation de nouveaux matériaux pour microlasers bleu et infrarouge*. (2006).
22. Mikhailika, V. B., S. Henrya, H. Krausa, et I. Solskii, *Temperature dependence of camoo4 scintillation properties*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A (2007). **583**: p. 350-355.
23. Cui, C., J. Bi, et D. Gao, *Room-temperature synthesis of crystallized luminescent camoo4 film by a simple chemical method*. Applied Surface Science (2008). **255**: p. 3463-3465.
24. Longo, V. M., A. T. De Figueiredo, A. B. Campos, J. W. Espinosa, A. C. Hernandez, C. A. Taft, J. R. Sambrano, J. A. Varela, et E. Longo, *Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate*. Journal of Physical Chemistry A, (2008). **112**: p. 8920-8928.

25. Xu, C., D. Zou, H. Guo, F. Jie, et T. Ying, *Luminescence properties of hierarchical camoo4 microspheres derived by ionic liquid-assisted process*. Journal of luminescence, (2009). **129**(5): p. 474-477.
26. Zhang, Z.-J., H.-H. Chen, X.-X. Yang, et J.-T. Zhao, *Preparation and luminescent properties of eu3+ and tb3+ ions in the host of camoo4*. Materials Science and Engineering B, (2007). **145**: p. 34-40.
27. Thomas, M., P. Prabhakar Rao, M. Deepa, M. R. Chandran, et P. Koshy, *Novel powellite-based red-emitting phosphors: Cala1-xnbmoo8:Xeu3+ for white light emitting diodes*. Journal of Solid State Chemistry, (2009). **182**(1): p. 203-207.
28. Liu, J., H. Lian, et C. Shi, *Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system camoo4:Eu3+*. Optical Materials, (2007). **29**(12): p. 1591-1594.
29. Yan, S., J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, et X. Wang, *Enhanced red emission in camoo4:Bi³⁺, eu³⁺*. Journal of Physical Chemistry, (2007). **111**: p. 13256-13260.
30. Wang, J., X. Jing, C. Yan, J. Lin, et F. Liao, *Photoluminescent properties of phosphors in the system caxcd1-xmoo4:Eu3+, li+*. Journal of the Electrochemical Society, (2005). **152**(7): p. G534-G536.
31. Ci, Z., Y. Wang, J. Zhang, et Y. Sun, *Ca1-xmo1-ysiyo4:Eux3+: A novel red phosphor for white light emitting diodes*. Physica B: Condensed Matter, (2008). **403**(4): p. 670-674.
32. Lei, F., B. Yan, et H.-H. Chen, *Solid-state synthesis, characterization and luminescent properties of eu3+-doped gadolinium tungstate and molybdate phosphors: Gd(2-x)mo6:Eux3+ (m=w, mo)*. Journal of Solid State Chemistry, (2008). **181**(10): p. 2845-2851.
33. Zhou, L.-Y., J.-S. Wei, F.-Z. Gong, J.-L. Huang, et L.-H. Yi, *A potential red phosphor znmoo4:Eu3+ for light-emitting diode applicati*. Journal of solid state chemistry (2008). **181**(6): p. 1337-1341.
34. Xie, A., X. Yuan, S. Hai, J. Wang, F. Wang, et L. Li, *Enhancement emission intensity of camoo4 : Eu3+, na+ phosphor via bi co-doping and si substitution for application to white leds*. Journal of Physics D: Applied Physics, (2009). **42**(10): p. 105-107.
35. Rosa, I. L. V., A. P. A. Marques, M. Tanaka, T. S., F. V. Motta, J. A. Varela, E. R. Leite, et E. Longo, *Europium(iii) concentration effect on the spectroscopic and photoluminescent properties of bamoo4:Eu*. Journal of Fluorescence, (2009). **19**(3): p. 495-500.
36. Cavalli, E., P. Boutinaud, M. Bettinelli, et P. Dorenbos, *The excited state dynamics of kla(moo4)2:Pr3+: From a case study to the determination of the energy levels of rare earth impurities relative to the bandgap in oxidising host lattices*. Journal of Solid State Chemistry, (2008). **181**: p. 1025-1031.

37. Yang, X., X. Yu, H. Yang, Y. Guo, et Y. Zhou, *The investigation of optical properties by doping halogen in the bamoo4:Pr³⁺ phosphor system*. Journal of Alloys and Compounds, (2009). **479**(1-2).
38. Li, X., Z. Yang, L. Guan, J. Guo, Y. Wang, et Q. Guo, *Synthesis and luminescent properties of camoo4:Tb³⁺, r⁺ (li⁺, na⁺, k⁺)*. Journal of Alloys and Compounds, (2009). **478**: p. 684-686.
39. Yunsheng, H., Z. Weidong, et Y. Hongqi, *Luminescent properties of samarium ion in calcium molybdate*. Journal of Rare Earths, (2004). **22**(6): p. 821-824.
40. Thornton, R. J., W. D. Fountain, G. W. Flint, et T. G. Crow, *Properties of neodymium laser materials*. Applied Optics, (1969). **8**(6): p. 1087-1102.
41. Andrade, L. H. C., D. R. Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreeta, M. S. Li, A. Brenier, Y. Guyot, et G. Boulon, *Spectroscopic study of floating zone technique-grown nd³⁺-doped camoo4*. European Physical Journal-Applied Physics, (2005). **29**(1): p. 55-64.
42. Andrade, L. H. C., M. S. Li, Y. Guyot, A. Brenier, et G. Boulon, *Optical multi-sites of nd³⁺-doped camoo4 induced by nb⁵⁺ charge compensator*. Journal of Physics-Condensed Matter, (2006). **18**(34): p. 7883-7892.
43. Blistanov, A. A., B. I. Galagan, B. I. Denker, L. I. Ivleva, V. V. Osiko, N. M. Polozkov, et Y. E. Sverchkov, *Spectral and lasing characteristics of camoo4:Nd³⁺ single crystals*. Soviet Journal of Quantum Electronics, (1989). **19**(6): p. 747-748.
44. Cavalli, E., E. Bovero, et A. Belletti, *Optical spectroscopy of camoo4 : Dy³⁺ single crystals*. Journal of Physics-Condensed Matter, (2002). **14**(20): p. 5221-5228.
45. Ma, X., J. Li, Z. Zhu, Z. You, Y. Wang, et C. Tu, *Optical properties of er³⁺:Srmoo4 single crystal*. The Journal of physics and chemistry of solids (2008). **69**(10): p. 2411-2415.
46. Ma, X., Z. You, Z. Zhu, J. Li, B. Wu, Y. Wang, et C. Tu, *Thermal and optical properties of tm³⁺:Srmoo4 crystal*. Journal of alloys and compounds (2008). **465**(1-2): p. 406-411.
47. Zhuang, R. Z., L. Z. Zhang, Z. B. Lin, et G. F. Wang, *Growth and spectral properties yb³⁺/na⁺:Camoo4 crystal*. Materials Research Innovations, (2008). **12**(2): p. 62-65.
48. Vinograd, V. L., D. Bosbach, B. Winkler, et J. D. Gale, *Subsolidus phase relations in ca₂mo₂o₈-naeumo₂o₈-powellite solid solution predicted from static lattice energy calculations and monte carlo simulations*. Physical Chemistry Chemical Physics, (2008). **10**: p. 3509-3518.
49. de Ligny, D., G. Panczer, D. Caurant, et D. Neuville, *Contribution of neodymium optical spectroscopy to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix*. Optical Materials, (2008). **30**: p. 1694-1698.

50. Weber, W. J., R. C. Ewing, C. A. Angell, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. M. Delaye, D. L. Gscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. M. Stoneham, et M. C. Weinberg, *Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition*. Journal of Material Society, (1997). **12**(8): p. 1946-1978.
51. de Bonfils, J., G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, et B. Champagnon, *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*. Journal of Nuclear Materials, (2007). **362**(2-3): p. 480-484.
52. de Bonfils, J., *Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage de déchets nucléaires*. Physic, (2007).
53. Peugeot, S., P.-Y. Noël, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, et A. Chenet, *Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of r7t7-type containment glass*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, (2006). **246**(2): p. 376-386.
54. Peugeot, S., J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, et J.-M. Bart, *Irradiation stability of r7t7-type borosilicated glass*. Journal of Nuclear Materials, (2006). **354**: p. 1-13.
55. Matzke, H. et E. Vernaz, *Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses*. Journal of Nuclear Materials, (1993). **201**: p. 295-309.
56. Jacquet-Fillon, N., *Les verres dans les stockages*. CEA rapport interne R-5656, (1994): p. 190.
57. Petit-Maire, D., *Structure locale autour d'actinides et d'éléments nucléants dans des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire: Résultats de spectroscopie d'absorption des rayons x*. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (1988): p. 198.
58. Ewing, R. C., W. J. Weber, et F. W. J. Clinard, *Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste*. Progress in Nuclear Energy, (1995). **29**(2): p. 63-127.
59. de Bonfils, J., S. Peugeot, G. Panczer, D. de Ligny, S. Henry, P.-Y. Noël, A. Chenet, et B. Champagnon, *Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation*. Journal of Non Crystalline Solids, (2010). **356**: p. 388-393.
60. Weber, W. J., *Radiation effects in nuclear waste glasses*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, (1988). **B32**: p. 471-479.
61. Weber, W. J., R. C. Ewing, C. R. A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L. W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A. T. Motta, M. Nastasi, E. K. H. Salje, E. R. Vance, et S. J. Zinkle, *Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium*. Journal of materials research, (1998). **13**(6): p. 1434-1484.

62. Evans, J. P. et J. A. C. Marples, *The preparation of fully active synroc and its radiation stability*, in *Progress report*. 1985, Harwell Laboratory: Harwell.
63. Evans, J. P., K. A. Boulton, E. L. Paige, et J. A. C. Marples, *The preparation of fully active synroc and its radiation stability*, in *Progress Report*. 1986, Harwell Laboratory: Harwell.
64. Seydoux-Guillaume, A. M., R. Wirth, A. Deutsch, et U. Schärer, *Microstructure of 24-1928 ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (2004). **68**(11): p. 2517-2527.
65. Seydoux-Guillaume, A. M., R. Wirth, L. Nasdala, M. Gottschalk, J. M. Montel, et W. Heinrich, *An xrd, tem and raman study of experimentally annealed natural monazite*. *Physics and Chemistry of Minerals*, (2002). **29**(4): p. 240-253.
66. Picot, V., X. Deschanel, S. Peugeot, B. Glorieux, A. M. Seydoux-Guillaume, et R. Wirth, *Ion beam radiation effects in monazite*. *Journal of Nuclear Materials*, (2008). **381**: p. 290-296.
67. Lumpkin, G. R., *Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems*. *Journal of Nuclear Materials*, (2001). **289**: p. 136-166.
68. Thomé, L., S. Moll, G. Sattouy, L. Vincent, F. Garrido, et J. Jagielski, *Radiation effects in cubic zirconia : A model system for ceramic oxides*. *Journal of Nuclear Materials*, (2009). **389**: p. 297-302.
69. Weber, W. J., R. P. Turcotte, L. R. Bunnell, F. P. Roberts, et J. H. J. Westsik, *Radiation effects in vitreous and devitrified simulated waste glass*, in *Ceramics in nuclear waste management*, C. T. D. a. M. J. E., Editor. (1979): Springfield. p. 294-299.
70. Embrey, P. G. et A. G. Couper, *The morphology of a large powellite crystal from nasik, india*. *The Mineralogical Record*, (1982). **13**(5): p. 311-313.
71. Kothavala, R. Z., *The discovery of powellite at nasik, india* *The Mineralogical Record*, (1982). **13**(5): p. 303-309.
72. Evseev, A. A., *Kazakhstan and middle east - a brief mineralogical guide*. *World of Stones*, (1995). **8**: p. 24.
73. Dahlkamp, F. J., *Uranium deposits of the world*. 2009: Springer.
74. Laverov, N. P., V. I. Velichkin, V. I. Vetrov, V. V. Krotkov, A. L. Lapin, S. S. Naumov, M. D. Pelmenov, et M. V. Shumilin, *Science & technology, central eurasia: Engineering & equipment. Uranium raw material base.*, in *JPRS Report*. 1991, USSR Academy of Sciences.

75. Bardez-Giboire, I., D. Rigaud, A. Cauli, et V. Brethenoux, *Mise au point d'un protocole de fabrication de psatilles denses de powellite camoo₄ en soutien au programme umo*, in *Note Technique DTCD/SECM/2006/18*. 2006.
76. Nasdala, L., J. Götze, J. M. Hanchar, M. Gaft, et M. R. Krbetschek, *Luminescence techniques in earth sciences*, in *Spectroscopic methods in mineralogy*, A. Beran et E. Libowitzky, Editors. (2004), Eötvös University Press: Budapest. p. 43-92.
77. Diecke, G. H., *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. 1968, New-York: Interscience.
78. Barbillat, J., D. Bougeart, G. Buntix, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, et F. Fillaux. *Spectrométrie raman*. Techniques de l'ingénieur [cited.
79. Porto, S. P. S. et J. F. Scott, *Raman spectra of cawo₄, srwo₄, camoo₄, and srmoo₄*. Physical Review, (1967). **157**(3): p. 716-719.
80. Damen, T. C., S. P. S. Porto, et B. Tell, *Raman effect in zinc oxide*. Physical Review, (1966). **142**(2): p. 570-574.
81. Protas, J., *Diffraction des rayonnements. Introduction aux concepts et méthodes*. 1999, Paris: Dunod.
82. Goldstein, J., D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, et J. R. Michael, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 1981, New York: Plenum Press. 689.
83. Ziegler, F., J. P. Biersack, et U. Littmark, *The stopping and range of ions in matter*. Vol. 2-6. 1985, New-York: Pergamon Press.
84. Delaue, J. M. et D. Ghaleb, *Combining two types of molecular dynamics for rapid computation of high-energy displacement cascades. I. Description of the method*. Physical Review B, (2005). **71**: p. 224203.
85. Delaue, J. M. et D. Ghaleb, *Combining two types of molecular dynamics for rapid computation of high-energy displacement cascades. II. Application of the method to a 70-keV cascade in a simplified nuclear glass*. Physical Review B, (2005). **71**: p. 224204.
86. Fleischer, R. L., P. B. Price, et R. M. Walker, *Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids*. Journal of Applied Physics, (1965). **36**(11): p. 3645-3652.
87. Fischer, B. E. et R. Spohr, *Production and use of nuclear tracks: Imprinting structure on solids*. Preview of Modern Physics, (1983). **55**(4): p. 907-945.
88. Zhu, Y., Z. X. Cai, R. C. Budhani, M. Suenaga, et D. O. Welch, *Structures and effects of radiation damage in cuprate superconductors irradiated with several-hundred-MeV heavy ions*. Physical Review B, (1993). **48**(9): p. 6436-6450.

89. Kostenko, B. F., J. Pribis, et I. N. Goncharov, *Thermal spike model of track formation in $yba_2cu_3o_{7-x}$* . Physics of Particles and Nuclei Letters, (2006). **3**(1): p. 18-26.
90. Caurant, D., O. Majérus, P. Loiseau, I. Bardez, N. Baffier, et J. L. Dussossoy, *Crystallization of neodymium-rich phases in silicate glasses developed for nuclear waste immobilization*. Journal of Nuclear Materials, (2006). **354**: p. 143-162.
91. Short, R. J., R. J. Hand, N. C. Hyatt, et G. Möbus, *Environment and oxidation state of molybdenum in simulated high level nuclear waste glass compositions*. Journal of Nuclear Materials, (2005). **340**: p. 179-186.
92. Li, D., E. G. F. Sengers, F. J. J. G. Janssen, et H. De Waal, *Morphologies of camo04 crystals in simulated nuclear waste disposal glass*. Journal of Materials Science Letters, (1992). **11**: p. 928-929.
93. Caurant, D., O. Majérus, E. Fadel, et M. Lenoir, *Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of $sio_2-na_2o-cao-b_2o_3$ glasses*. Journal of American Ceramic Society, (2007). **90**(3): p. 774-783.
94. Pough, F. H., *Crystallized powellite from tonopah, nevada*. American Mineralogist, (1937). **22**: p. 57-64.
95. Kim, J.-G., J.-H. Choi, J.-M. Jeong, Y.-M. Kim, I.-H. Suh, J.-P. Kim, et Y.-J. Kim, *Electron crystallography of camoo4 using high voltage electron microscopy*. Bull. Korean Chem. Soc., (2007). **28**(3): p. 391-396.
96. Hazen, R. M., L. W. Finger, et J. W. E. Mariathasan, *High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1985). **46**: p. 253-263.
97. Sleight, A. W., Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. , (1972). **28**: p. 2899.
98. Gürmen, E., E. Daniels, et J. S. King, Journal of Chemical Physics, (1971). **55**: p. 1093.
99. Aleksandrov, V. B., L. V. Gorbatij, et V. V. Iljuhin, Kristallogr., SSSR, (1967). **13**: p. 512-513.
100. Sillén, L. G. et A.-L. Nylander, Ark. Kemi, Mineralogi Geologi, (1943). **17A**(4): p. 1.
101. Christofilos, D., G. A. Kourouklis, et S. Ves, *A high pressure raman study of calcium molybdate*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1995). **56**(8): p. 1125-1129.
102. Liegeois-Duyckaerts, M. et P. Tarte, *Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds-ii. New raman data and assignments for the scheelite-type compounds*. Spectrochimica Acta, (1972). **28A**: p. 2037-2051.
103. Sarantopoulou, E., C. Raptis, S. Ves, D. Christofilos, et G. A. Kourouklis, *Temperature and pressure dependence of raman-active phonons of camoo4: An*

- anharmonicity study*. Journal of Physics-Condensed Matter, (2002). **14**(39): p. 8925-8938.
104. Scott, J. F., *Lattice perturbations in CaWO_4 and CaMoO_4* . The Journal of Chemical Physics, (1968). **48**(2): p. 874-876.
 105. Poilblanc, R. et F. Crasnier, *Spectroscopies infrarouge et raman*. 2006: EDP Sciences.
 106. Mikhailik, V. B., H. Kraus, M. Itoh, D. Iri, et M. Uchida, *Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals*. Journal of Physics : Condensed Matter, (2005). **17**: p. 7209-7218.
 107. Mikhailik, V. B., H. Kraus, D. Wahl, et M. S. Mykhaylyk, *Studies of electronic excitations in MgMoO_4 , CaMoO_4 and CdMoO_4 crystals using vuv synchrotron radiation*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, (2005). **242**(2): p. R17-R19.
 108. Spassky, D., S. Ivanov, I. Kitaeva, V. Kolobanov, V. Mikhailin, L. Ivleva, et I. Voronina, *Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure*. phys. stat. sol. (c), (2005). **2**(1): p. 65-68.
 109. Wiegel, M. et G. Blasse, *The luminescence properties of octahedral and tetrahedral molybdate complexes*. Journal of Solid State Chemistry, (1992). **99**(2): p. 388-394.
 110. Brugger, J., R. Gieré, B. Grobety, et E. Uspensky, *Scheelite-powellite and paraniite-(y) from the Fe-Mn deposit at Faniel, eastern Swiss Alps*. American Mineralogist, (1998). **83**(9-10): p. 1100-1110.
 111. Uspensky, E., J. Brugger, et S. Graeser, *Ree geochemistry systematics of scheelite from the Alps using luminescence spectroscopy: From global regularities to local control*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., (1998). **78**: p. 31-54.
 112. Gürmen, E. et E. Daniels, *Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 and BaWO_4 by neutron diffraction*. Journal of Chemical Physics, (1971). **55**: p. 1093.
 113. Shannon, R. D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst., (1976). **A32**: p. 751-767.
 114. Battey, M. H. et A. A. Moss, *Powellite from Traprain Law, Haddingtonshire, Scotland*. Mineralogical Magazine, (1962). **33**: p. 158-161.
 115. Vermaas, F. H. S., *South African scheelites and x-ray method for determining members of the scheelite-powellite series*. American Mineralogist, (1952). **37**(9-10): p. 719-735.
 116. Uhlmann, D. R., *Kinetics of glass formation and devitrification behavior*. J; Phys. Colloques, (1982). **43**(C9): p. C9-175 - C9-190.
 117. Porcher, P. et P. Caro, *Crystal field parameters for Eu^{3+} in K_2F_6* . The Journal of Chemical Physics, (1976). **65**(1): p. 89-94.

118. Porcher, P. et P. Caro, *Crystal field parameters for eu3+ in ky3f10. Ii. Intensity parameters*. Journal of Chemical Physics, (1978). **68**(9): p. 4176-4182.
119. Porcher, P. et P. Caro, *Crystal field parameter for eu3+ in ky3f10. Ii. Radiative and nonradiative transition probabilities*. Journal of Chemical Physics, (1978). **68**(9): p. 4183-4187.
120. Ternane, R., M. Ferid, G. Panczer, M. Trabelsi-Ayadi, et G. Boulon, *Site-selective spectroscopy of eu3+-doped orthorhombic lanthanum and monoclinic yttrium polyphosphates*. Optical Materials, (2005). **27**(12): p. 1832-1838.
121. Bednarkiewicz, A., D. Hreniak, P. Deren, et W. Strek, *Hot emission in nd3+/yb3+:Yag nanocrystalline ceramics*. Journal of luminescence, (2003). **101-103**: p. 438-444.
122. Bednarkiewicz, A. et W. Strek, *Laser-induced hot emission in nd3+/yb3+: Yag nanocrystallite ceramic*. Journal of Physics D: Applied Physics, (2002). **35**(20): p. 2503.
123. Abutalybov, G. I. et A. A. Mamedov, *Temperature depletion of the upper laser level 4 f 3/2 of neodymium in the la2s3 · 2ga2o3 glass*. Glass Physics and Chemistry, (2007). **33**(6): p. 661-662.
124. Hreniak, D., R. Fedyk, A. Bednarkiewicz, W. Strek, et W. Lojkowski, *Luminescence properties of nd:Yag nanoceramics prepared by low temperature high pressure sintering method*. Optical Materials, (2007). **29**(10): p. 1244-1251.
125. Nasdala, L., J. M. Hanchar, A. Kronz, et M. J. Whitehouse, *Long-term stability of alpha particle damage in natural zircon*. Chemical Geology, (2005). **220**: p. 83-103.
126. Tichomirowa, M., M. J. Whitehouse, et L. Nasdala, *Resorption, growth, solid state recrystallisation, and annealing of granulite facies zircon - a case study from the central erzbirge, bohemian massif*. Lithos, (2005). **82**: p. 25-50.
127. Nasdala, L., M. Zhang, U. Kempe, G. Panczer, M. Gaft, M. Andrut, et M. Plötze, *Spectroscopic methods applied to zircon*, in *Zircon*, J. M. Hanchar et P. W. O. Hoskin, Editors. (2003), Mineralogical Society of America. p. 427-468.
128. Devine, R. A. B., *Ion implantation- and irradiation-induced structural modifications in amorphous sio2*. Journal of Non Crystalline Solids, (1993). **152**(1): p. 50-58.
129. Day, D. H., A. E. Hughes, J. W. Leake, J. A. C. Marples, G. P. Marsh, J. Rae, et B. O. Wade, *The management of radioactive wastes* Rep. Prog. Phys., (1985). **48**: p. 101-169.
130. Shackelford, J. F., *Gas solubility in glasses - principles and structural implications*. Journal of Non Crystalline Solids, (1999). **253**: p. 231-241.

131. Trinkaus, H., *Local stress relaxation in thermal spikes as a possible cause for creep and macroscopic stress relaxation of amorphous solids under irradiation*. Journal of Nuclear Materials, (1995). **223**: p. 196-201.
132. Trinkaus, H., *Thermal spike model for irradiation creep of amorphous solids: Comparision to experimental data for ion irradiated vitreous silica*. Journal of Nuclear Materials, (1997). **246**: p. 244-246.
133. Oishi, S., D. Iida, T. Suzuki, et T. Shishido, *Growth of calcium molybdate crystals from a sodium chloride flux*. Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, (2002). **56**(1): p. 26-31.

Liste des Figures

Figure 1 : Mécanisme de création du ^{99}Mo , produit de fission de ^{235}U [3].	6
Figure 2 : Les différentes familles des constituants d'un combustible UOX ou MOX usé [1].	6
Figure 3 : Masses produites de produits de fission par un réacteur REP 1300 CEA par tonne de combustible UO_2 usé [4].	6
Figure 4 : Cristallisation de CaMoO_4 dans des nodules blancs au sein d'un verre Umo [11].	7
Figure 5 : Zones de température d'apparition des phases pouvant cristalliser dans un verre de types R7T7 après recuit. AS: aluminosilicate (albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), SP: silicophosphate [13].	8
Figure 6 : Micrographies d'un verre de borosilicate dopé ^{244}Cm riche en Ti et Cu partiellement dévitrifié par un refroidissement à 6°C/h . De gauche à droite : la vitrocéramique saine, irradiée à $2 \times 10^{16} \text{ } \alpha/\text{cm}^3$, irradiée à $8 \times 10^{17} \text{ } \alpha/\text{cm}^3$ [69].	15
Figure 7: Micrographies électroniques (électrons rétrodiffusés) de la vitrocéramique SR06.	19
Figure 8 : Spectres Raman des cristaux de la vitrocéramique (rouge), d'une céramique de type CaMoO_4 (bleu) et de la poudre commerciale de Na_2MoO_4 ALDRICH CAS 7631-95-0 (vert)..	20
Figure 9 : Programme de chauffe pour la synthèse du verre résiduel.	21
Figure 10 : Verre résiduel coulé sur plaque (en lumière réfléchie et transmise).	21
Figure 11 : Verre résiduel coulé dans un creuset graphite préchauffé à 520°C .	21
Figure 12 : Spectres Raman des verres S (bleu), résiduel S (vert) et de la matrice de la vitrocéramique SR01 (rouge).	22
Figure 13 : Photos de cristaux de powellite indiens (a, b), chilien riche en cuivre (c) et kazakhe (d)..	23
Figure 14 : Monocristal indien de powellite facettée comme pierre gemme.	24
Figure 15 : Localisation du gisement U-Mo de Bota-Burum (Bo) au sud du lac Balkhash au Kazakhstan.	25
Figure 16 : Paragenèse associée à la powellite kazakhe du gisement de Bota-Burum.	25
Figure 17 : Programme de chauffe pour la calcination des poudres tel qu'optimisé pour CaMoO_4 [75].	28
Figure 18 : Diffractogramme DRX des céramiques CEuM (vert) et CNEuM (bleu). Les pics de diffraction caractéristiques de la powellite sont représentés en rouge (fiche ICDS 022351).....	28
Figure 19 : Répartition des différentes populations de taille des grains de la poudre calcinée avant (noir) et après (rouge) broyage planétaire mesurée par granulométrie laser par analyse sous agitation et sous ultrasons.	29
Figure 20 : Variation du taux de densité du cru de diamètre 13 mm en fonction de la pression appliquée pour les poudres des lots CNReeM (bleu) et CSNReeM (rouge). La ligne en pointillé représente la pression choisie pour le pastillage soit 130 MPa.	30
Figure 21 : Programme de chauffe pour le frittage des crus tel qu'optimisé pour CaMoO_4 [75].	31
Figure 22 : Détermination de la température de frittage de CSNReeM par dilatométrie. La courbe rouge représente la variation de la hauteur de l'échantillon en fonction de la température appliquée et la courbe verte sa dérivée.....	32
Figure 23 : Photographie d'une céramique CNDm.	32
Figure 24 : Diffractogrammes DRX des céramiques non compensées CEuM (vert) et CPrM (noir). Les pics caractéristiques de la powellite (fiche JCPDS 00-029-0351) sont indiquées en bleu. En	

médaille, un zoom permet de mettre en évidence la présence de phases secondaires (astérisques).	34
Figure 25 : Diffractogrammes DRX de CSNReeM avant (noir) et après (vert) frittage. Les pics caractéristiques de CaMoO_4 , fiche JCPDS 00-029-0351 (bleu) et SrMoO_4 , fiche JCPDS 00-008-0482 (rouge) sont également représentés. Le zoom en médaille permet de voir la disparition des phases indésirables après le frittage. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.	35
Figure 26 : Clichés MEB (BSE) du cœur des différentes céramiques non compensées mettant en évidence la polycristallinité (phases riches en terres rares plus claires, blanches) et la porosité (sombre).	36
Figure 27 : Spectres EDX de la phase majoritaire (a) et de deux phases accessoires indésirées présentes aux joints de grains (b) pour la céramique CReeM.	36
Figure 28 : Clichés MEB (BSE) du cœur des différentes céramiques compensées mettant en évidence la polycristallinité (phases riches en terres rares plus claires, blanches) et la porosité (sombre).	37
Figure 29 : Spectre EDX de la céramique CSNReeM. En inclusion, l'analyse quantitative réalisée pour ce pointé.	38
Figure 30 : Niveaux d'énergie des terres rares [77].	40
Figure 31 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre [52].	41
Figure 32 : Spectres de luminescence résolus en temps d'une céramique tridopée $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ pour une excitation laser de 355 nm.	43
Figure 33 : Spectres de luminescence résolus en temps d'une céramique tridopée $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ pour une excitation laser de 266 nm.	44
Figure 34 : Cellule d'ionoluminescence montée sous faisceau d'ions (accélérateur Van de Graff, IPNL).	45
Figure 35 : Représentation schématique de l'effet Raman. Une lumière incidente d'énergie $h\nu$ excite une molécule diatomique ayant un mode de vibration intrinsèque de fréquence ν_1	46
Figure 36 : Représentation quantique des diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes.	48
Figure 37 : Les différents rayonnements émis après excitation d'un échantillon par un faisceau d'électron.	51
Figure 38: Image MEB BSE de l'échantillon kazakh.	52
Figure 39: Images de cathodoluminescence optique (gauche) et MEB (droite) détaillées de l'échantillon de powellite kazakh poli	52
Figure 40 : Cartographies élémentaires de Ce (gauche) et Y (droite) réalisées par microsonde électronique sur l'échantillon kazakh poli	53
Figure 41 : Dépôt d'énergie par ionisation dans du CaMoO_4 pour une irradiation à l'He à 1,7 MeV (calcul SRIM).	56
Figure 42 : Profil d'énergie déposée par interactions nucléaires (rouge) et de quantité de défauts créés par irradiation à l'Ar à 8 MeV dans de CaMoO_4 (calcul SRIM).	58
Figure 43 : Comparaison entre la quantité de défauts créés dans la zircone ZrO_2 après irradiations avec des ions Au à 4 MeV (carrés) et Pb à 940 MeV (cercles) [68].	60
Figure 44 : Photo du monocristal indien de powellite (à gauche) et zoom sur la partie automorphe avec orientation des axes cristallographiques (à droite).	66
Figure 45 : Structure cristalline de la powellite. Les sites calcium (coord. 8) sont représentés en bleu, les sites tétraédriques isolés molybdène (coord. 4) en rouge. La maille élémentaire est indiquée par des traits discontinus.	66

Figure 46 : Diffractogrammes X 4 cercles d'un cristal indien de powellite suivant les plans (0kl), (hk0) et (h0l).	67
Figure 47 : Spectre Raman indexé d'un monocristal de powellite indienne ($\lambda_{exc.}=514$ nm).	68
Figure 48 : Modes de vibration d'un tétraèdre $[MoO_4]$ en solution (d'après [105]).	69
Figure 49 : Notation de Porto [79] associée aux trois orientations possibles lors de l'acquisition d'un spectre Raman d'un cristal ayant une structure quadratique ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (R : <i>random</i>).	70
Figure 50 : Effets de l'orientation d'un cristal sur son spectre Raman. L'orientation d'acquisition de chaque spectre est reportée sur la figure en notation de Porto [79].	71
Figure 51 : Photographies d'un monocristal indien de powellite en lumière naturelle (à gauche) et sous lumière UV à 265 nm (à droite)	72
Figure 52 : Spectre de photoluminescence du groupement MoO_4^{2-} d'un monocristal de powellite indienne (à gauche) avec sa décroissance temporelle (à droite) ($\lambda_{exc.}=266$ nm).	73
Figure 53 : Photographie de l'échantillon kazakh inclus dans une résine et poli, prise à la binoculaire (lumière réfléchie).	74
Figure 54 : Image MEB en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) de l'échantillon de powellite kazakhe.	75
Figure 55 : Images de cathodoluminescence optique (a) et MEB (b) de l'échantillon de powellite kazakhe.	75
Figure 56 : Cartographies élémentaires réalisées à la microsonde électronique de la powellite kazakhe pour Ce, Nd, Pr, Y, U et Pb.	76
Figure 57 : Images de la surface polie de l'échantillon kazakh en MEB BSE (a) et cartographie élémentaire microsonde associée de Ca (b) et Mo (c).	77
Figure 58 : Localisation du profil d'ablation laser sur le grain de powellite kazakhe.	77
Figure 59 : Profils de concentration de Sr, Fe, et As mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.	79
Figure 60 : Profils de concentration des terres rares mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe (à gauche). Les trois terres rares les plus concentrées (La, Ce et Nd) ont été séparées des autres (à droite).	79
Figure 61 : Profils de concentration de l'uranium et du plomb mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.	80
Figure 62 : Profils de concentration de l'Y, du Na et de la somme des terres rares mesurés par LA-ICP-MS le long de la powellite kazakhe.	81
Figure 63 : Schéma synthétisant les principaux évènements intervenus durant la croissance du grain de powellite kazakhe.	82
Figure 64 : Diffractogrammes X 4 cercles de l'échantillon kazakh suivant les plans (0kl), (hk0) et (h0l).	83
Figure 65 : A gauche, zoom de l'image MEB-BSE ; à droite, cartographie Raman montrant les variations de largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman de la powellite (la largeur augmente avec la luminosité de l'image). La résolution spatiale est de 1 μm en x et y.	84
Figure 66 : Comparaison entre la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman de la powellite kazakhe (noir) et les taux d'incorporation sur le site Ca total (bleu foncé), en Pb (bleu) et U (rouge) le long du profil d'ablation laser.	85

Figure 67 : Spectres de cathodoluminescence caractéristiques du coeur fortement luminescent des échantillons (noir) et des zones moins luminescentes, riches en terres rares (vert) de la powellite kazakhe.....	87
Figure 68 : Spectre de photoluminescence de la powellite kazakhe ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm).	88
Figure 69: Micrographies MEB BSE de la vitrocéramique SR06 présentant les deux morphologies cristallines présentes : des bipyramides à base carrée (a) et les aiguilles à section cruciforme (b).	89
Figure 70 : Comparaison entre les spectres Raman orientés des cristaux de la vitrocéramique (en haut) et du monocristal indien. Pour les cristaux de la vitrocéramique (image de droite), l'axe Z correspond à la direction de croissance des cristaux.....	90
Figure 71 : Concentrations de la matrice vitreuse (vert) et des cristaux de powellite (bleu) de la vitrocéramique normalisées au verre S initial. En rose, la composition des cristaux de powellite normalisée à la matrice vitreuse.....	91
Figure 72 : Spectre de photoluminescence de la céramique CReeM.	93
Figure 73 : Spectres de photoluminescence des céramiques CNdM (a) ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm), CPrM (b) et CEuM (c) ($\lambda_{\text{excitation}}=266$ nm).....	95
Figure 74 : Spectres Raman des céramiques de la série non compensée.	95
Figure 75 : Spectres Raman des céramiques de la série compensée par Na^+	96
Figure 76 : Diffractogrammes de DRX de la vitrocéramique SR01 (noir) et de la céramique CSNReeM (bleu). La position de Bragg des plans cristallins (hkl) de la powellite sont indiqués.	98
Figure 77 : Spectres Raman des cristaux de la vitrocéramique SR06 (noir) et de la céramique CSNReeM (bleu).....	98
Figure 78 : Spectres de photoluminescence de Eu^{3+} et Nd^{3+} (a) et zoom sur le spectre de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de l' Eu^{3+} (b) de CSNReeM (bleu) et des cristaux de SR06 (noir). ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm).	99
Figure 79 : Spectre de photoluminescence d'une céramique CReeM ($\lambda_{\text{excitation}}=355$ nm). Des transitions de l' Eu^{3+} et du Pr^{3+} se superposent.....	100
Figure 80 : Spectre de photoluminescence d'une céramique CSNReeM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les différentes transitions de Eu^{3+} et Nd^{3+} sont détaillées.....	101
Figure 81 : Spectres de photoluminescence de Eu^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). L'excitation est réalisée suivant l'axe <i>a</i> (rouge) ou l'axe <i>c</i> (bleu). Les courbes sont normalisées à l'intensité maximale.....	102
Figure 82 : Spectres de photoluminescence de Nd^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). L'excitation est réalisée suivant l'axe <i>a</i> (rouge) ou l'axe <i>c</i> (bleu). Les courbes sont normalisées à l'intensité maximale.....	102
Figure 83 : Spectres de photoluminescence de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de Eu^{3+} de CEuM (vert) et CReeM (noir).	104
Figure 84 : Quatre possibilités de compensation par une lacune de l'ajout d'une terre rare dans la structure cristalline. Les polyèdres de coordination du calcium sont représentés en bleu, du molybdène en rouge et de l'euporium en jaune.	104
Figure 85 : Spectres de photoluminescence des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de Eu^{3+} de la céramique CEuM obtenus par excitation sélective. Chacun de ces sept spectres est caractéristique d'un site cristallin et est numéroté de 1 à 7. Les longueurs d'ondes d'excitation correspondantes sont : 577 nm (site 1), 577,5 nm (site 2), 578,5 nm (site 3), 578,75 nm (site 4), 579,75 nm (site 5), 580 nm (site 6) et 580,5 nm (site 7).	106

Figure 86 : Déconvolution du spectre de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de CEuM. La courbe verte est le spectre mesuré, la noire la somme des composantes. Chaque numéro de composante correspond au numéro d'un site tel que défini dans la Figure 85.....	107
Figure 87 : Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} pour différents cristaux d'une même pastille de CNEuM....	108
Figure 88 : Spectres de photoluminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu^{3+} pour les céramiques CNReeM (violet) et CSNReeM (bleu) ($\lambda_{excitation}=532$ nm).....	109
Figure 89 : Variation des paramètres de maille a (a) et c (b) pour les différentes céramiques non compensées. Comparaison avec les paramètres de maille de la powellite naturelle indienne. .	111
Figure 90 : Variation des paramètres de maille a (bas) et c (haut) en fonction de la concentration en Sr. Les carrés noirs représentent trois compositions de la série $Ca_xSr_{1-x}MoO_4$ [112], les carrés bleus les céramiques CNEuM et CSNEuM, les carrés rouges les céramiques CNReeM et CSReeM (les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles).	111
Figure 91 : Zoom à partir de la Figure 90 sur la variation du paramètre de maille a en fonction de la concentration en Sr. Les carrés noirs représentent trois compositions de la série $Ca_xSr_{1-x}MoO_4$ [112], les carrés bleus les céramiques CNEuM et CSNEuM, les carrés rouges les céramiques CNReeM et CSReeM (les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles).....	112
Figure 92 : Evolution de la largeur de bande à mi-hauteur de la principale bande Raman en fonction du taux de substitution en terres rares et Na. L'étoile noire correspond au monocristal naturel indien, la série verte aux céramiques CNEuM et CNReeM, la série bleue aux céramiques CSNEuM et CSNReeM.....	114
Figure 93 : Evolution de la largeur de bande à mi-hauteur de la principale bande Raman en fonction du taux de substitution sur le site Ca. Les carrés noirs représentent certaines céramiques (CM, CNEuM, CSNEuM, CNReeM et CSNReeM), le losange rouge l'échantillon naturel indien et l'étoile verte les cristaux de la vitrocéramique.....	114
Figure 94 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman le long du profil réalisé par LA-ICP-MS. En bleu, le profil réalisé à partir des spectres Raman mesurés, en rouge à partir des spectres calculés et en vert la différence entre les deux.	115
Figure 95 : Comparaison entre la différence de largeur de bande à mi-hauteur des spectres mesurés et calculés (vert), la quantité totale d'éléments substitués sur le site Ca (bleu) et la quantité d'U substitué sur le site Ca (rouge).	116
Figure 96 : Spectres de luminescence en excitation continue à 532 nm de la céramique CEuM avant (noir) et après irradiation à l'hélium 1,7 MeV (rouge). Les différentes transitions de l' Eu^{3+} sont notées sur la figure. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.	120
Figure 97 : Spectres de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CEuM avant (noir) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² ($\lambda_{excitation}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.	121
Figure 98 : Spectres de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CSNReeM avant (bleu) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² ($\lambda_{excitation}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité de la bande à 575 nm. Les flèches grises indiquent les bandes qui baissent d'intensité après irradiation, les flèches noires, celles qui apparaissent.....	122
Figure 99 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l' Eu^{3+} des cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation par des ions argon 8 MeV avec une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² . ($\lambda_{excitation}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. La flèche grise indique les bandes qui baissent d'intensité après irradiation, les flèches noires, celles qui apparaissent.....	123
Figure 100 : Luminescence des transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de Nd^{3+} dans les cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation par les ions argon 8 MeV avec	

une fluence $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² ($\lambda_{\text{excitation}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	124
Figure 101 : Transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'Eu ³⁺ dans les céramiques CReeM (orange), CNeuM (vert) et CSNReeM (bleu) avant (à gauche) et après (à droite) irradiations aux ions plomb à 108 MeV ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Sur les deux figures est reporté en noir le spectre de cette même transition pour une céramique CEuM saine. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	125
Figure 102 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'Eu ³⁺ des cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 MeV avec une fluence 10^{13} ions.cm ⁻² ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	126
Figure 103 : Spectre de luminescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de l'Eu ³⁺ de la matrice vitreuse de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 MeV avec une fluence 10^{13} ions.cm ⁻² ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	127
Figure 104 : Luminescence des transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de Nd ³⁺ dans les cristaux de la vitrocéramique SR06 avant (noir) et après (rouge) irradiation au Pb 940 MeV avec une fluence 10^{13} ions.cm ⁻² . ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale...	129
Figure 105 : Spectre Raman de la céramique CEuM avant (vert) et après (rouge) irradiation à l'Ar ⁺⁺⁺ 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions/cm ² . ($\lambda_{\text{exc.}}=633$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	130
Figure 106 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la principale bande Raman des céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) en fonction de la fluence d'Ar ³⁺ 8 MeV implantée.....	131
Figure 107 : Simulation SRIM de la variation du nombre de déplacements par atome (dpa) en fonction de la profondeur pour une irradiation à l'Ar ³⁺ 8 MeV à une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² dans de la powellite CaMoO ₄	132
Figure 108 : Variation de la FWHM en fonction de la profondeur pour une céramique CEuM saine (gris) et irradiée à l'Ar ³⁺ 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² (F4) (rouge) ($\lambda_{\text{exc.}}=633$ nm).	133
Figure 109 : Variation de la FWHM en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) à la surface des céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) irradiées à l'Ar ³⁺ 8 MeV à diverses fluences (a) et selon un profil en profondeur pour une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² (b).	133
Figure 110 : Variation de la FWHM de la bande Raman à 880 cm ⁻¹ en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) pour les deux céramiques de type powellite : CEuM (gris) et CSNReeM (noir).	134
Figure 111 : Variation de la quantité de défauts en fonction du nombre de déplacements par atome (dpa) dans de la zircone cubique ZrO ₂ [5].	134
Figure 112 : Spectres Raman de deux grains possédant des orientations différentes de CSNReeM après irradiation à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² ($\lambda_{\text{exc.}}=633$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. Par rapport au laser, le spectre rouge clair est donc celui d'un cristal excité selon l'axe a, le spectre rouge foncé d'un cristal excité selon l'axe c.	136
Figure 113 : Variation, en fonction de l'orientation, de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm ⁻¹ des cristaux de la vitrocéramique SR06 saine et après irradiation aux ions Ar ³⁺ 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻²	137
Figure 114 : Structure cristalline de la powellite observée perpendiculairement selon l'axe c (plan (001)). Les tétraèdres de molybdène sont représentés en rouge, les atomes de calcium en bleu et les liaisons Ca-O par des traits pointillés. La direction des faisceaux d'ions Ar est indiquée par des vecteurs.	138
Figure 115 : Comparaison de la variation de FWHM de la bande Raman à 880 cm ⁻¹ de la céramique CNSReeM (noir) et des cristaux de la vitrocéramique (bleu) après irradiation aux ions Ar ³⁺ 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions.cm ⁻² (F4).	138

Figure 116 : Spectres de DrX en incidence rasante de la céramique CSNReeM irradiée à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions.cm ⁻² . Les pics caractéristiques de la powellite sont indiqués en bleu (fiche ICDS 022351).....	140
Figure 117 : Comparaison de la largeur à mi-hauteur de la bande Raman, à 880 cm ⁻¹ pour les deux céramiques CEuM (gris) et CSNReeM (noir) saines et après irradiation à l'Ar ³⁺ 8 MeV avec une fluence de 10^{14} ions.cm ⁻² (F1) et à l'He ⁺ à 1,7 MeV avec une fluence de $1,5 \cdot 10^{15}$ ions.cm ⁻²	141
Figure 118 : Comparaison des effets des différents types d'irradiations sur la largeur à mi-hauteur de la bande Raman à 880 cm ⁻¹ de divers échantillons. En noir la céramique CSNReeM, en bleu les cristaux de la vitrocéramique et en gris les céramiques CEuM (saine et irradiée à l'argon F4) et CReeM (irradiée aux ions plomb à 108 MeV). Les cristaux de la vitrocéramique ont été irradiés aux ions plomb 940 MeV.....	142
Figure 119 : Spectres Raman de deux cristaux de la vitrocéramique SR06 après irradiation aux ions plomb 940 MeV ($\lambda_{exc.}=633$ nm). Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale. Par rapport au laser, le spectre bleu clair est donc celui d'un cristal excité selon l'axe <i>a</i> , le spectre bleu foncé d'un cristal excité selon l'axe <i>c</i>	143
Figure 120 : Spectres de DrX de la céramique CReeM avant (noir) et après irradiation aux ions plomb à 108 MeV à une fluence de $4 \cdot 10^{14}$ ions.cm ⁻² (rouge). Le domaine 27-35° est présenté en insertion. Les spectres sont normalisés à l'intensité maximale.....	144
Figure 121 : Photographie à la binoculaire en lumière réfléchie de la zone d'irradiation à l'argon sur une pastille de CEuM. Les positions de la limite nette par masque et de celle, plus floue, par faisceau sont indiquées.....	145
Figure 122 : Profils SRIM des dégâts reçus par les échantillons (a) et de l'énergie nucléaire déposée (b) en fonction de la profondeur pour des irradiations à l'or mono énergie 6,5 MeV (rouge) et multi énergie 1, 3 et 6,5 MeV (bleu).	146
Figure 123 : Profils d'interférométrie optique d'échantillons de verre de silice vitreuse SiO ₂ (a et b) et de verre R7/T7 (c et d) irradiés à l'or mono énergie 6,5 MeV (a et c) et multi énergies 1, 3 et 6,5 MeV (b et d).....	147
Figure 124 : Limite entre zone saine et zone irradiée du verre résiduel irradié à l'argon 8 MeV (image par interférométrie optique). Le long de la ligne rouge pleine, la limite entre zone saine et irradiée est franche et créée par une feuille en aluminium. Le long de la ligne rouge en pointillés la limite est créée par le faisceau d'ions lui-même et est donc plus diffuse. Les profils (a) et (b) correspondent aux profils de la Figure 125.....	148
Figure 125 : Profils topographiques du verre résiduel irradié à l'argon 8 MeV mesurés par interférométrie optique lorsque la limite entre la zone saine et la zone irradiée est déterminée par un masque (a) ou par le faisceau lui-même (b).	148
Figure 126 : Limite entre zone saine et zone irradiée d'une céramique CEuM irradiée par de l'argon à 8 MeV (image par interférométrie optique). Le long de la ligne rouge pleine, la limite entre zone saine et irradiée est franche et créée par une feuille en aluminium. Le long de la ligne rouge en pointillés la limite est créée par le faisceau d'ions lui-même et est donc plus diffuse.....	150
Figure 127 : Profils topographiques de la céramique CEuM irradiée à l'argon 8 MeV (mesures par interférométrie optique).	150
Figure 128 : Profils topographiques d'une céramique de composition CaMoO ₄ irradiée par des ions silicium 7 MeV (mesures par interférométrie optique).	151
Figure 129 : Profil topographique de la surface saine de la vitrocéramique (mesure par interférométrie optique) montrant l'arrachage de la partie supérieure des cristaux lors du polissage.	153
Figure 130 : Limite zone saine/zone irradiée de la vitrocéramique irradiée aux ions argon à 8 MeV (image par interférométrie optique). La hauteur de marche mesurée est comprise entre 250 et 300 nm.....	153

Figure 131 : Cristal de powellite de la vitrocéramique irradiée aux ions argon 8 MeV (image par interférométrie optique).	154
Figure 132 : Limite zone saine/zone implantée de la vitrocéramique irradiée aux ions plomb à 940 MeV (image par interférométrie optique). La hauteur de marche mesurée est d'environ 300 nm.....	155
Figure 133 : Interférométrie optique d'un cristal dans la zone implantée de la vitrocéramique implantée aux ions plomb à 940 MeV.	155
Figure 134 : Profil topographique de la limite zone saine/zone irradiée de la vitrocéramique irradiée aux ions plomb à 940 MeV (mesure par interférométrie optique). La position des cristaux reste la même après irradiation, seul le verre semble gonfler.....	156
Figure 135 : Photographies au microscope optique (lumière réfléchie) de la limite entre zone saine et irradiée pour la vitrocéramique irradiée avec des ions argon.....	158
Figure 136 : Micrographies BSE d'une vitrocéramique avant (a, b) et après (c) irradiation au plomb à 940 MeV. Après irradiation, les cristaux semblent fracturés et leurs contours sont plus flous.	158
Figure 137 : Spectres d'absorption et d'excitation d'un échantillon de $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) à température ambiante [26].	iv
Figure 138 : Spectre d'émission de $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ pour deux concentrations de praséodyme. Un schéma des transitions observées est inséré ($\lambda_{\text{exc.}}=450$ nm) [36].	iv
Figure 139 : Spectre d'émission et d'excitation de CaMoO_4 [17]......	v
Figure 140 : Spectre d'ionoluminescence d'une céramique CEuM acquis sous faisceau d'Ar. Les différentes transitions de l' Eu^{3+} sont notées en rouge.	vi
Figure 141 : Spectre d'ionoluminescence d'une céramique CReeM acquis sous faisceau d'ions hélium (bleu). Les bandes sont les mêmes que pour un spectre de photoluminescence (noir) ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).	vii
Figure 142 : Spectre Raman d'un verre SNCM (vert) et comparaison avec un spectre de powellite (violet) et de verre BSNC de composition proche de SNCM mais complètement vitreux.....	ix
Figure 143 : Schéma représentant la technique du micro pulling down.....	xiv
Figure 144 : Photographies à la loupe binoculaire de cristaux obtenus par synthèse par flux.	xvi
Figure 145 : Transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ à $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CEuM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm)..	xviii
Figure 146 : Transitions $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ du Nd^{3+} dans une céramique CNdM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm).	xix
Figure 147 : Transitions de faible intensité du Nd^{3+} dans une céramique CNdM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm).....	xx
Figure 148 : Bandes d'absorption du Nd^{3+} dans la bande de luminescence intrinsèque du groupement molybdate dans une céramique CNdM ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).	xx
Figure 149 : Différentes transitions du Pr^{3+} dans une céramique CPrM ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).	xxi
Figure 150 : Photo de l'échantillon kazakh après le profil par ablation laser (à gauche). La position des impacts est reportée sur la micrographie MEB BSE (ovales rouges).	xxii
Figure 151 : Zoom de l'image MEB-BSE de l'échantillon de powellite kazakhe (a) et cartographie Raman (b) montrant les variations de l'aire de la bande caractéristique du mode $\nu_3(\text{B}_g)$ (l'aire augmente avec la luminosité de l'image). La résolution spatiale est de 1 μm en x et y. Les spectres Raman (c) correspondent à 6 points indiqués sur la cartographie.....	xxvii
Figure 152 : Spectre Raman de la powellite kazakhe ($\lambda_{\text{exc.}}=632,5$ nm).....	xxviii
Figure 153 : Profil de concentration du praséodyme mesuré par LA-ICP-MS (a) et cartographie montrant les variations de l'intensité de la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ de Pr^{3+} (l'intensité augmente avec	

la luminosité de l'image). La résolution spatiale de la cartographie est de 1 μm en x et y
($\lambda_{\text{exc.}}$ =632,5 nm)..... xxix

Figure 154 : Cartographie de concentration du praséodyme réalisée par microsonde électronique. . xxix

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nombre de déplacements atomiques par gramme de verre R7/T7 à 10^4 ans créés par chaque type de source d'irradiation (d'après [1]).	12
Tableau 2 : Compositions des verres de borosilicate modèle SM et R7/T7.	17
Tableau 3 : Composition des cristaux de la vitrocéramique SR01 et formulation de la phase modèle synthétisée. Le chiffre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale. La quantité d'oxygène est déduite par différence puis la composition molaire de la powellite est déterminée après normalisation de la valeur en oxygène à 4.	19
Tableau 4 : Composition des différents lots de céramiques synthétisés lors de ce travail. Les compositions entre guillemets sont électroniquement déséquilibrées mais correspondent aux proportions de poudres d'oxydes utilisées lors de la synthèse.	27
Tableau 5 : Caractéristiques des différents lots de céramiques synthétisés. Le TD est le taux de densification. Pour les échantillons les plus friables, le TD n'a pu être mesuré. Pour un lot donné, le TD peut varier de +/- 1 %.	33
Tableau 6 : Durée de vie de plusieurs centres luminescents dans une matrice CaMoO_4 .	42
Tableau 7 : Ensemble des différentes fluences utilisées pour l'Ar 8 MeV et énergie déposée par $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ dans 2,5 premiers micromètres correspondante.	58
Tableau 8 : Paramètres structuraux d'un cristal indien de powellite non substitué. Comparaison avec les données bibliographiques (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale).	67
Tableau 9 : Composition de la powellite kazakhe (pourcentages massiques) déterminée par détecteur WDS et fluorescence X.	74
Tableau 10 : Paramètres de maille des échantillons de powellite indienne et kazakhe déterminés par DrX quatre cercles.	83
Tableau 11 : Liste des sites structuraux dans lesquels est présent l' Eu^{3+} trouvés après déconvolution de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pour les céramiques CEuM et CReeM.	107
Tableau 12 : Liste des céramiques synthétisées avec leurs paramètres de maille (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale). Type P pour pure, NC pour non compensée et C pour compensée. Les compositions entre guillemets sont électroniquement déséquilibrées mais correspondent aux proportions de poudres d'oxydes utilisées lors de la synthèse.	110
Tableau 13 : Paramètres de maille déterminés par DRX en incidence rasante des céramiques CSNReeM saine et irradiée à l'argon 8 MeV avec une fluence de $1,2 \cdot 10^{15}$ ions. cm^{-2} (F3) et de $1,2 \cdot 10^{16}$ ions. cm^{-2} (F4) (le nombre entre parenthèses représente l'erreur sur la dernière décimale).	140
Tableau 14 : Paramètres de maille de la céramique CReeM avant et après irradiation au plomb 108 MeV à une fluence de $4 \cdot 10^{14}$ ions. cm^{-2} .	144
Tableau 15 : Variation de la dureté Vickers de la matrice vitreuse de la vitrocéramique avant et après irradiation aux ions plomb à 940 MeV. La variation sur la dureté mesurée est de 15 % pour la zone saine et de 27 % pour la zone irradiée.	157
Tableau 16 : Récapitulatif des irradiations réalisées durant cette étude et des principaux résultats expérimentaux. (NM signifie non mesuré).	160
Tableau 17 : Niveaux d'énergie de Nd^{3+} dans le molybdate de calcium mesurés à 12 K [41].	ii

Tableau 18 : Longueur d'onde et durée de vie de certaines transitions de Nd^{3+} dans le molybdate de calcium [41].	iii
Tableau 19 : Ensemble des recuits réalisés à partir du verre SNCM.	viii
Tableau 20 : Ensemble des recuits réalisés à partir du verre S.	ix
Tableau 21 : Mesures quantitatives en % massique sur la phase matrice de la vitrocéramique.	xii
Tableau 22 : Mesures quantitatives en % massique sur les phases cristallines de la vitrocéramique.	xiii
Tableau 23 : Ensemble des synthèses par flux réalisées.	xv
Tableau 24 : Concentrations élémentaires (en ppm) mesurées pour les 18 impacts réalisés en ablation laser (se reporter à la Figure 150 pour la correspondance entre la position de l'impact et le nom de fichier).	xxiii

Annexes

Annexe I : CaMoO_4 comme matériau pour l'optique

Annexe II : Spectres de ionoluminescence

Annexe III : Détails des recuits synthétisés

Annexe IV : Analyse par microsonde de la composition chimique de la matrice et des cristaux de la vitrocéramique

Annexe V : Synthèse de monocristaux

Annexe VI : Catalogue des spectres de luminescence

Annexe VII : Analyse de la composition de la powellite kazakhe par LA-ICP-MS

Annexe VIII : Informations complémentaires apportées par la cartographie Raman de la powellite kazakhe

Annexe IX : Congrès et publications

Annexe I : CaMoO₄ comme matériau pour l'optique

La powellite et ses dérivés ont été le sujet de beaucoup d'études comme cristal laser (dopé Nd³⁺ notamment), luminophore (dopé Eu³⁺ et Pr³⁺ notamment) et comme scintillateur grâce à la luminescence du groupement [MoO₄]²⁻. Même si ces travaux ne touchent pas directement le sujet de cette thèse, certaines données sont importantes pour cette étude, notamment pour la partie photoluminescence. Ce sont ces données qui sont développées dans cette annexe.

I. Lasers

La powellite dopée Nd³⁺ (avec dans ce cas une compensation de charge par le Nb⁵⁺ selon la formule 1 Nd³⁺ + 1 Nb⁵⁺ ↔ 1 Ca²⁺ + 1 Mo⁶⁺) a été étudiée comme potentiel matériel laser [41, 42]. Tous les niveaux d'énergie du Nd³⁺ dans une structure de type powellite sont donc connus (Tableau 17) de même que certaines transitions (Tableau 18).

Tableau 17 : Niveaux d'énergie de Nd³⁺ dans le molybdate de calcium mesurés à 12 K [41].

States	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	States	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)
⁴ F _{3/2}	11376.6	879.0	⁴ G _{9/2}	19349.8	516.8
	11481.1	871.0		19417.5	515.0
				19493.2	513.0
				19592.5	510.4
⁴ F _{5/2} , ² H _{9/2}	12390.0	807.1	² G _{9/2}	19778.5	505.6
	12434.7	804.2			
	12492.2	800.5		20876.8	479.0
	12514.1	799.1		21043.8	475.2
	12529.7	798.1		21105.9	473.8
	12547.1	797.0		21199.9	471.7
	12613.5	792.8		21294.7	469.6
	12690.3	788.0			
⁴ F _{7/2} , ⁴ S _{3/2}	13338.7	749.7	⁴ G _{11/2} , ² K _{15/2} , ² D _{3/2}	21394.9	467.4
	13390.5	746.8		21468.4	465.8
	13417.4	745.3		21519.2	464.7
	13480.7	741.8		21575.0	463.5
	13519.0	739.7		21663.8	461.6
	13566.7	737.1		21748.6	459.8
⁴ F _{9/2}	14596.4	685.1	² P _{1/2}	21796.0	458.8
	14615.6	684.2			
	14647.7	682.7		23132.1	432.3
	14669.2	681.7			
	14731.9	678.8			
	14762.3	677.4			
² H _{11/2}	15730.7	635.7	² D _{5/2}	23596.0	423.8
	15855.4	630.7		23697.7	422.0
	15933.7	627.6			
	16010.2	624.6			
⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	16843.5	593.7	⁴ D _{3/2}		
	16949.1	590.0		27647.2	361.7
	16957.8	589.7		27716.2	360.8
	17024.2	587.4		27777.8	360.0
	17073.6	585.7			
	17129.1	583.8			
	17214.7	580.9			
	17274.1	578.9			
⁴ G _{7/2}	17394.3	574.9	⁴ D _{1/2} , ² I _{1/2}		
	18860.8	530.2		27956.4	357.7
	18875.0	529.8		28082.0	356.1
	18957.3	527.5		28392.9	352.2
	18997.0	526.4			

Tableau 18 : Longueur d'onde et durée de vie de certaines transitions de Nd^{3+} dans le molybdate de calcium [41].

Transition	λ (nm)	β	$A(\text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{Nd}}(\mu\text{s})$
$^4\text{F}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	900	0.448	2441
	$^4\text{I}_{11/2}$	1070	0.455	2478
	$^4\text{I}_{13/2}$	1350	0.092	501
	$^4\text{I}_{15/2}$	1900	0.004	23
$^4\text{G}_{7/2}$	$^4\text{F}_{7/2}$	1818.2	0.007	317
	$^2\text{H}(2)_{9/2}$	1526.7	0.011	490
	$^4\text{F}_{5/2}$	1503.8	0.019	800
	$^4\text{F}_{3/2}$	1307.2	0.012	535
	$^4\text{I}_{15/2}$	766.3	0.005	210
	$^4\text{I}_{13/2}$	660.1	0.072	3123
	$^4\text{I}_{11/2}$	583.1	0.676	29146
	$^4\text{I}_{9/2}$	526.3	0.194	8370
$^2\text{P}_{3/2}$	$^4\text{G}(1)_{9/2}$	1980.2	0.026	178
	$^4\text{G}_{9/2}$	1503.8	0.030	208
	$^4\text{G}_{7/2}$	1408.4	0.008	54
	$^2\text{K}_{13/2}$	1360.5	0.078	532
	$^2\text{G}(1)_{7/2}$	1142.8	0.013	90
	$^4\text{G}_{5/2}$	971.0	0.024	166
	$^2\text{H}(2)_{11/2}$	873.4	0.150	1016
	$^4\text{F}_{9/2}$	793.6	0.044	299
	$^2\text{H}(2)_{9/2}$	732.6	0.180	1219
	$^4\text{F}_{5/2}$	727.3	0.029	196
	$^4\text{F}_{3/2}$	678.0	0.030	203
	$^4\text{I}_{15/2}$	496.3	0.019	128
	$^4\text{I}_{13/2}$	449.4	0.079	535
	$^4\text{I}_{11/2}$	412.4	0.243	1648
$^4\text{D}_{3/2}$	$^4\text{I}_{9/2}$	383.1	0.035	238
	$^4\text{G}_{7/2}$	1087.0	0.015	2234
	$^2\text{K}_{13/2}$	909.1	0.054	7838
	$^2\text{G}(1)_{7/2}$	909.1	0.034	4869
	$^2\text{H}(2)_{11/2}$	738.0	0.023	3266
	$^4\text{F}_{9/2}$	680.3	0.103	14925
	$^4\text{S}_{3/2}$	680.3	0.114	16464
	$^4\text{F}_{5/2}$	630.9	0.071	10245
	$^4\text{F}_{3/2}$	593.5	0.097	13994
	$^4\text{I}_{15/2}$	449.5	0.004	541
	$^4\text{I}_{13/2}$	410.7	0.013	1910
	$^4\text{I}_{11/2}$	379.5	0.246	35656
	$^4\text{I}_{9/2}$	354.6	0.210	30472

II. Luminophores

Plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés de la structure powellite dopée terres rares pour une utilisation comme luminophore. Deux types de terres rares utilisées dans cette thèse ont ainsi déjà été étudiées dans une structure de type powellite, Eu^{3+} [26-35] et Pr^{3+} [36, 37].

Pour l'euporium, la majorité des études se concentre sur l'intensité du signal et comment l'augmenter par codopages dont le Bi^{3+} [29] ou sur la possibilité de faire varier la couleur d'émission (codopage Tb^{3+} [26]). Cependant, cela permet d'avoir une bonne idée sur la position et l'aspect de certaines transitions (Figure 137).

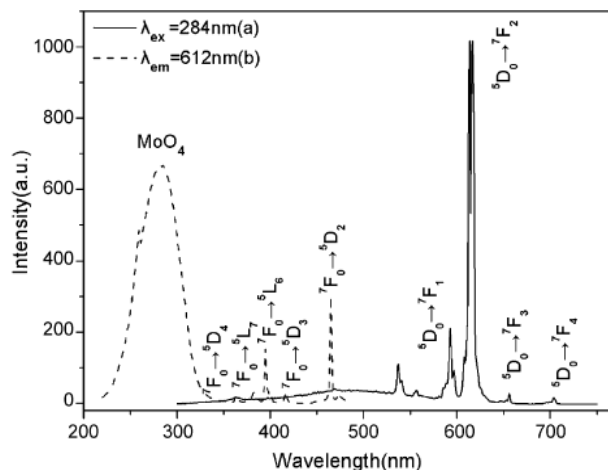


Figure 137 : Spectres d'absorption et d'excitation d'un échantillon de $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) à température ambiante [26].

Pour le praséodyme, aucune étude n'a été menée sur l'incorporation de Pr^{3+} dans CaMoO_4 mais dans des molybdates de structures proches comme $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ [36] et BaMoO_4 . Ces études permettent cependant d'avoir une bonne idée des transitions à attendre de Pr^{3+} dans les powellites étudiées pendant la thèse (Figure 138).

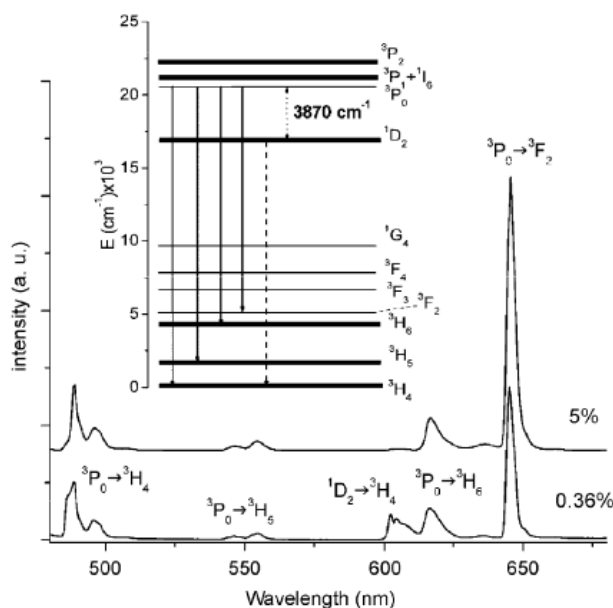


Figure 138 : Spectre d'émission de $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ pour deux concentrations de praséodyme. Un schéma des transitions observées est inséré ($\lambda_{\text{exc.}}=450 \text{ nm}$) [36].

III. Scintillateurs

Enfin, les propriétés de la luminescence du groupe molybdate $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ont été grandement étudiées, dans des études concernant les lasers et luminophores, comme vus précédemment, mais également dans des études dédiées [15, 16, 18-25, 37].

Ces études montrent que la bande d'émission est centrée entre 500 et 550 nm possédant un maximum d'excitation pour une longueur d'onde de 250-275 nm (Figure 139) et une durée de vie de 15,7 μs à 300 K et 380 μs à 7 K [19].

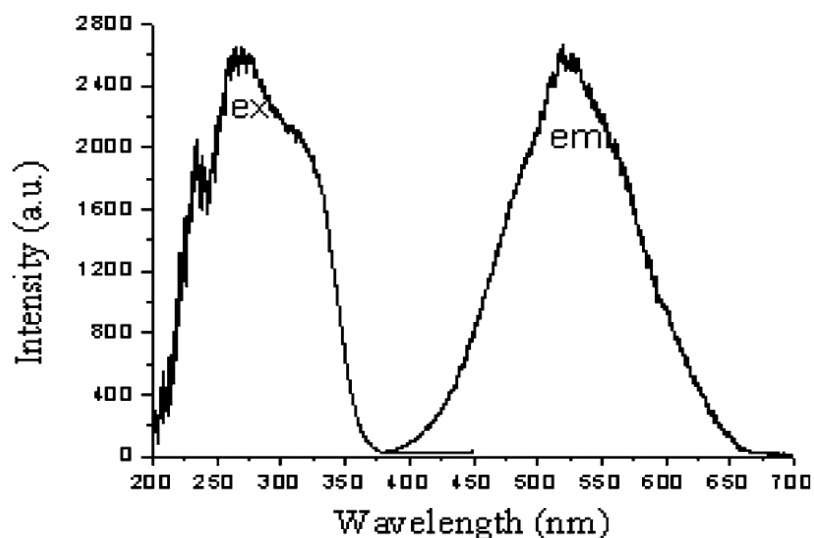


Figure 139 : Spectre d'émission et d'excitation de CaMoO_4 [17].

Annexe II : Spectres de ionoluminescence (IBIL, *Ion Beam Induced Luminescence*)

Ces spectres de ionoluminescence ont été enregistrés lors de l'irradiation par un faisceau d'ions hélium 1,7 MeV de céramiques CEuM (Figure 140) et CReeM (Figure 141). Les émissions attendues sont bien présentes dans chaque cas, Eu^{3+} et $[\text{MoO}_4]^{2-}$ pour CEuM, Eu^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} et $[\text{MoO}_4]^{2-}$ pour CReeM. Le signal émis par ionoluminescence est d'ailleurs similaire à celui émis par photoluminescence (Figure 141).

Aucune modification dans le temps des spectres de ionoluminescence n'a été notée au cours de ces mesures de faisabilité.

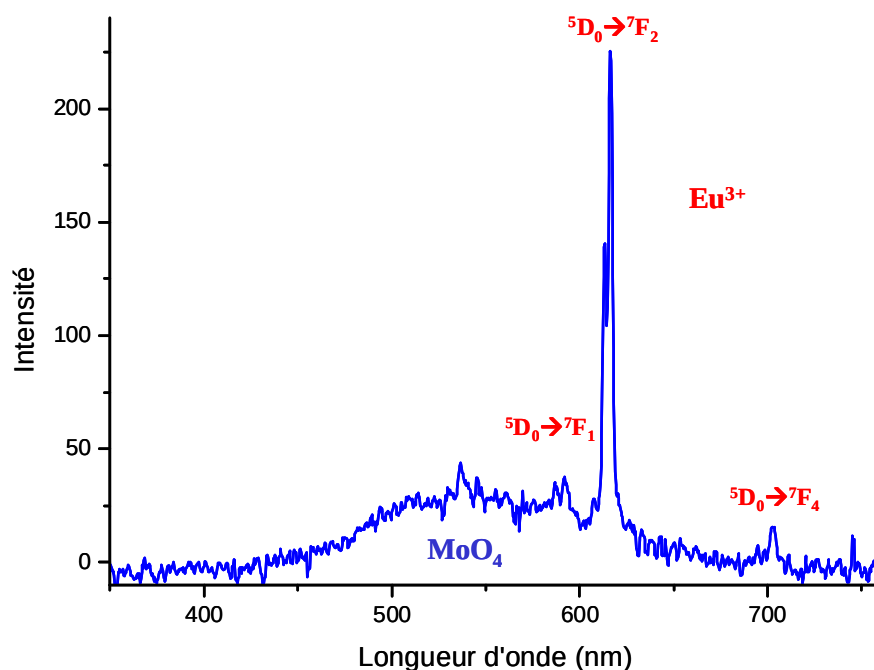


Figure 140 : Spectre d'ionoluminescence d'une céramique CEuM acquis sous faisceau d'Ar. Les différentes transitions de l' Eu^{3+} sont notées en rouge.

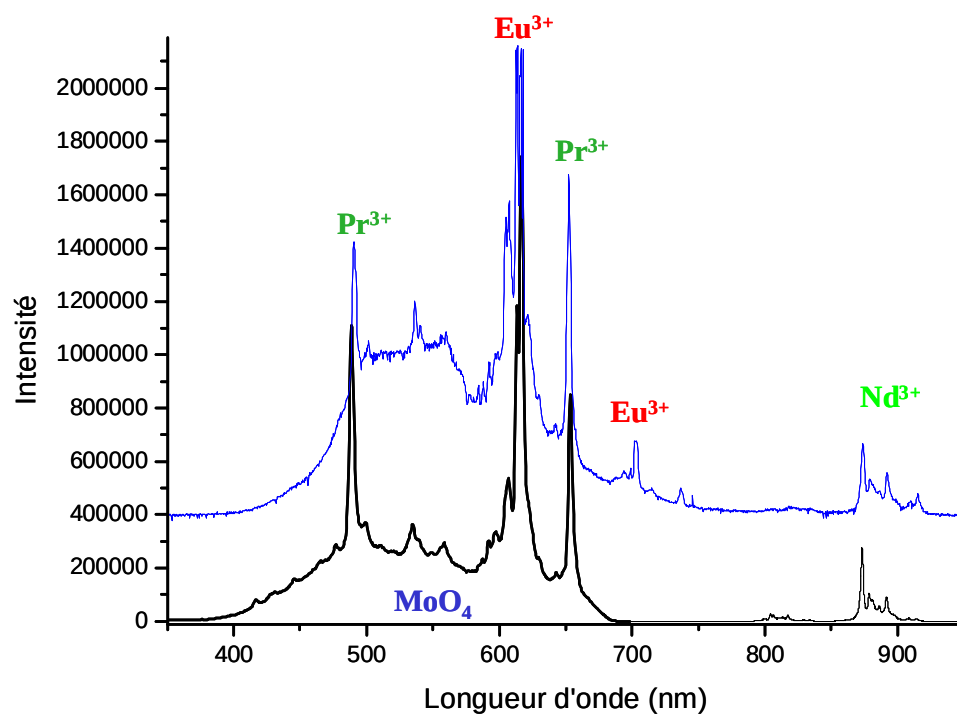


Figure 141 : Spectre d'ionoluminescence d'une céramique CReeM acquis sous faisceau d'ions hélium (bleu). Les bandes sont les mêmes que pour un spectre de photoluminescence (noir) ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).

Annexe III : Détail des recuits synthétisés

Avant d'aboutir à la vitrocéramique modèle utilisée, plusieurs types de recuits avec différentes compositions de verre ont été testés. Tous ces recuits ont été réalisés dans un four Vecstar VTF7/SP.

I. Recuits de verre SNCM

Cette première série de recuits a pour but d'essayer de faire croître des cristaux micrométriques de types powellite dans un verre SNCM (type Umo). L'ensemble des recuits réalisés est synthétisé dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Ensemble des recuits réalisés à partir du verre SNCM.

Echantillon	Température et durée du recuit
Sncm recuit 01	680 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 02	730 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 03	705 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 04	655 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 05	630 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 06	605 °C pendant 500 mn
Sncm recuit 07	pente 1 : 10 °/min palier 1 : 650 °C pendant 4 h pente 2 : 10 °/min palier 2 : 680 °C pendant 60 h
Sncm recuit 08	pente : 10 °/min palier : 630 °C pendant 48 h

Pour les recuits 01 à 06, la montée en température se fait une fois l'échantillon placé dans le four et prend environ 10 min soit une pente d'environ 70 °/min. Tous les échantillons sont trempés dans l'air.

Même si dans la majorité des recuits le signal des spectres Raman indique la présence de powellite (Figure 142), les cristaux sont trop petits pour être observés au microscope.

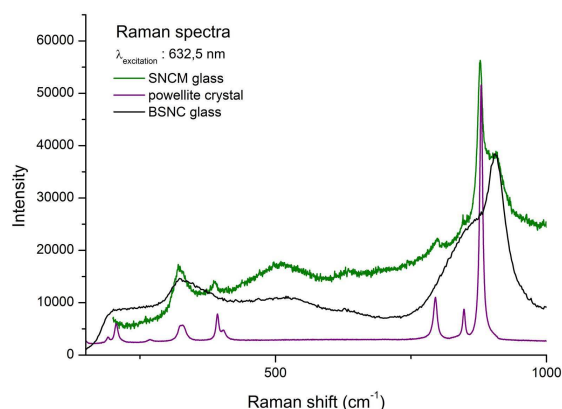


Figure 142 : Spectre Raman d'un verre SNCM (vert) et comparaison avec un spectre de powellite (violet) et de verre BSNC de composition proche de SNCM mais complètement vitreux.

Il n'a jamais été possible de réaliser une vitrocéramique avec des cristaux de taille micrométrique à partir d'un verre SNCM. Il a donc été décidé de changer de la composition du verre initial.

II. Recuits de verre S

Le verre S est la seconde composition de verre essayée pour servir de base à une potentielle vitrocéramique à cristaux de types powellite. Ce verre est d'une composition proche du R7/T7 mais enrichi en molybdène et terres rares. Trois séries de recuits ont été réalisées :

Tableau 20 : Ensemble des recuits réalisés à partir du verre S.

Echantillon	Durée du palier (h)	Température
SR01	64	800 °C
SR02	150	
SR04	20	
SR05	40	
SR06	150	
SR07	5	
SR08	1	
SR03	150	840 °C
SR09	20	700 °C
SR10	40	
SR11	150	
SR12	5	
SR13	1	

Les montées en températures se font à 10 °/min. En fin de palier, les échantillons ont été trempés à l'air.

Les recuits à 700 °C ne permettent pas une croissance de cristaux de taille suffisante. Pour les recuits à 800 °C, une durée supérieure à 50 heure est nécessaire afin d'obtenir des cristaux suffisamment gros et nombreux. Les principaux recuits utilisés ont donc été SR01, SR02 et SR06. SR06 ayant été réalisé dans un plus gros creuset c'est celui-là qui a été implanté, les deux faces de l'échantillon ayant été polies.

Les recuits à une température de 840 °C ont été abandonnés car ceux obtenus à 800 °C sont suffisants et car la volatilisation des éléments légers comme le bore est sûrement plus importante.

Les vitrocéramiques utilisées dans cette thèse ont donc été synthétisées à partir du verre S. Le recuit le plus utilisé est SR06, synthétisé à 800 °C pendant 150 h.

Annexe IV : Analyse par microsonde de la composition chimique de la matrice et des cristaux de la vitrocéramique

Des analyses par microsonde ont permis de déterminer la composition de la matrice et des cristaux de la vitrocéramique SR02.

La composition, en % massique élémentaire, de la matrice (Tableau 21) et des cristaux (Tableau 22) de la vitrocéramique sont présentés dans cette annexe.

C'est à partir de ces données qu'a été déterminée la composition de la céramique modèle CSNReeM : $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$.

Certains éléments (Al, P, Mn, Zn, Ag, Sn, Te, Cs, Ba, Y, Zr et Fe) ont été négligés du fait de leur trop faible concentration. Le Si et le B bien que présents lors de la mesure (peut-être en partie à cause de l'analyse d'une partie de la matrice borosilicatée) ont été écartés afin de ne pas trop complexifier la céramique à synthétiser. Les analyses ont d'ailleurs montré que sans ces deux éléments, la céramique CSNReeM est un très bon analogue de la phase cristalline de la vitrocéramique.

Enfin, l'euporium, bien que mesuré en quantité moindre que certains éléments négligés a été conservé et sa composition a même été augmentée. En effet, ses propriétés lumineuses font de lui un élément indispensable à cette étude.

Tableau 21 : Mesures quantitatives en % massique sur la phase matrice de la vitrocéramique.

Point	Ca (W%)	Ca (3σW%)	Sr (W%)	Sr (3σW%)	Pr (W%)	Pr (3σW%)	Mo (W%)	Mo (3σW%)	La (W%)	La (3σW%)	B (W%)	B (3σW%)
1	2,87	0,19	0,1	1,16	1,24	0,15	0,46	0,28	0,7	0,53	4,47	0,65
2	2,82	0,18	0,09	1,07	1,14	0,15	0,43	0,27	0,7	0,53	4,43	0,62
3	2,77	0,18	LD	1,07	1,18	0,15	0,55	0,29	0,77	0,58	3,5	0,67
4	2,88	0,19	LD	0,96	1,11	0,15	0,57	0,28	0,65	0,49	3,94	0,64
5	2,73	0,18	0,62	1,08	1,07	0,15	0,47	0,27	0,72	0,54	4,12	0,63
6	2,71	0,18	LD	1,02	1,14	0,15	0,52	0,29	0,74	0,56	4,4	0,62
7	2,78	0,18	0,14	1,02	1,13	0,15	0,42	0,27	0,79	0,59	3,72	0,68
8	2,78	0,18	0,43	1,04	1,06	0,15	0,46	0,28	0,56	0,42	4,25	0,64
9	2,82	0,19	LD	1,02	1,15	0,16	0,61	0,29	0,76	0,57	4,06	0,67
10	2,74	0,18	LD	1,11	1,16	0,15	0,47	0,27	0,69	0,52	4,23	0,63
11	2,85	0,19	LD	0,91	1,1	0,15	0,36	0,29	0,7	0,53	4,45	0,66
12	2,92	0,19	0,33	1,04	1,15	0,15	0,63	0,31	0,7	0,53	4,25	0,65
13	2,85	0,19	0,57	1,03	1,05	0,15	0,43	0,25	0,76	0,57	4,12	0,65
14	2,78	0,18	0,05	1,06	1,11	0,15	0,33	0,25	0,86	0,65	4,11	0,64
15	2,76	0,18	LD	1,03	1,08	0,15	0,44	0,29	0,74	0,56	3,95	0,65
moyenne	2,804	0,184	0,291	1,04133	1,125	0,15067	0,4767	0,27867	0,72267	0,542	4,133	0,64667

Point	Na (W%)	Na (3σW%)	Al (W%)	Al (3σW%)	Si (W%)	Si (3σW%)	P (W%)	P (3σW%)	Mn (W%)	Mn (3σW%)
1	8,49	0,31	3,32	0,08	23,05	0,22	0,08	0,05	0,28	0,1
2	8,53	0,31	3,3	0,08	23,15	0,22	0,09	0,05	0,27	0,1
3	8,3	0,31	3,32	0,08	23,21	0,22	0,09	0,05	0,31	0,1
4	8,48	0,31	3,28	0,08	23,26	0,22	0,1	0,05	0,19	0,09
5	8,5	0,31	3,32	0,08	23,14	0,22	0,1	0,05	0,23	0,1
6	8,37	0,26	3,31	0,08	23,43	0,22	0,08	0,05	0,26	0,09
7	8,45	0,31	3,27	0,08	23,21	0,22	0,11	0,05	0,27	0,09
8	8,37	0,31	3,27	0,08	23,16	0,22	0,09	0,05	0,25	0,1
9	8,44	0,31	3,29	0,08	23,21	0,22	0,11	0,05	0,25	0,1
10	8,61	0,32	3,3	0,08	23,16	0,22	0,09	0,05	0,26	0,1
11	8,5	0,31	3,3	0,08	23,17	0,22	0,08	0,04	0,34	0,1
12	8,48	0,31	3,32	0,08	23,2	0,22	0,09	0,05	0,27	0,1
13	8,67	0,32	3,31	0,08	23,32	0,22	0,11	0,05	0,26	0,1
14	8,38	0,31	3,37	0,08	23,47	0,22	0,09	0,04	0,24	0,1
15	8,38	0,31	3,36	0,08	23,31	0,22	0,1	0,05	0,23	0,09
moyenne	8,33	0,308	3,309	0,08	23,23	0,22	0,094	0,04867	0,26067	0,09733

Point	Zn (W%)	Zn (3σW%)	Ag (W%)	Ag (3σW%)	Sn (W%)	Sn (3σW%)	Te (W%)	Te (3σW%)	Cs (W%)	Cs (3σW%)	Ba (W%)	Ba (3σW%)
1	2,2	0,29	0,06	0,09	LD	0,05	0,06	0,06	1,08	0,2	0,64	0,17
2	2,22	0,29	0,05	0,1	0,01	0,05	0,1	0,06	1,12	0,2	0,65	0,16
3	2,28	0,3	0,04	0,09	0,06	0,05	0,12	0,06	1,08	0,2	0,65	0,17
4	2,19	0,29	0,08	0,1	0,01	0,05	0,1	0,06	1,15	0,2	0,62	0,16
5	2,19	0,29	0,03	0,09	0,03	0,05	0,08	0,06	1,13	0,21	0,64	0,17
6	2,22	0,29	0,02	0,09	0,02	0,05	0,08	0,06	1,11	0,2	0,54	0,16
7	2,11	0,28	0	0,09	0,01	0,05	0,09	0,06	1,21	0,2	0,63	0,16
8	2,2	0,29	0,1	0,1	0,03	0,05	0,07	0,06	1,25	0,21	0,65	0,17
9	2,19	0,3	0,06	0,1	LD	0,05	0,14	0,07	1,11	0,2	0,66	0,17
10	2,21	0,3	0,01	0,09	0,01	0,05	0,07	0,07	1,22	0,21	0,61	0,17
11	2,18	0,28	0,05	0,1	0,04	0,05	0,04	0,06	1,07	0,2	0,56	0,16
12	2,08	0,29	0,02	0,09	0,03	0,05	0,08	0,06	1,08	0,2	0,62	0,17
13	2,31	0,29	-0,02	0,09	LD	0,05	0,1	0,07	1,2	0,2	0,57	0,16
14	2,22	0,29	0,02	0,09	0,02	0,05	0,06	0,06	1,1	0,2	0,61	0,17
15	2,07	0,29	0,01	0,09	0,01	0,05	0,09	0,06	1,14	0,2	0,55	0,16
moyenne	2,19133	0,29067	0,035	0,09333	0,023	0,05	0,09	0,06	1,137	0,20	0,61	0,17

Point	Eu (W%)	Eu (3σW%)	Y (W%)	Y (3σW%)	Zr (W%)	Zr (3σW%)	Nd (W%)	Nd (3σW%)	Fe (W%)	Fe (3σW%)	O (W%)	Total (W%)
1	0,44	0,08	LD	0,06	2	0,12	1,31	0,98	2,2	0,24	46,68	101,72
2	0,47	0,07	LD	0,07	1,95	0,12	1,2	0,90	2,19	0,24	46,63	101,55
3	0,46	0,07	LD	0,07	1,98	0,12	1,13	0,85	2,22	0,24	44,5	98,5
4	0,46	0,07	LD	0,06	1,94	0,12	1,18	0,89	2,37	0,25	45,71	100,27
5	0,45	0,07	LD	0,07	1,96	0,12	1,22	0,92	2,29	0,25	46,01	101,02
6	0,46	0,08	LD	0,07	2,06	0,13	1,29	0,97	2,31	0,25	46,18	99,24
7	0,42	0,08	0,01	0,06	1,93	0,12	1,08	0,81	2,29	0,25	45,08	99,16
8	0,44	0,08	LD	0,06	1,99	0,12	1,28	0,96	2,33	0,25	46,26	101,29
9	0,44	0,07	LD	0,07	1,95	0,12	1,2	0,90	2,31	0,25	45,86	100,61
10	0,47	0,08	0,01	0,06	1,95	0,12	1,29	0,97	2,17	0,24	46,13	100,85
11	0,45	0,08	LD	0,06	1,92	0,12	1,25	0,94	2,46	0,26	46,7	101,58
12	0,46	0,08	LD	0,06	2,01	0,12	1,24	0,93	2,35	0,25	46,55	101,89
13	0,46	0,07	LD	0,06	2,03	0,12	1,29	0,97	2,3	0,25	46,42	102,13
14	0,46	0,07	0,01	0,06	1,99	0,12	1,2	0,90	2,41	0,25	46,33	101,23
15	0,49	0,08	0,01	0,06	1,96	0,12	1,28	0,96	2,37	0,25	45,68	100,02
moyenne	0,46	0,08	0,01	0,06	1,97	0,12	1,23	0,92	2,30	0,25	46,05	100,74

Tableau 22 : Mesures quantitatives en % massique sur les phases cristallines de la vitrocéramique.

Point	Ca (W%)	Ca (3σW%)	Sr (W%)	Sr (3σW%)	Pr (W%)	Pr (3σW%)	Mo (W%)	Mo (3σW%)	La (W%)	La (3σW%)	B (W%)	B (3σW%)
1	14,6	0,57	4,01	1,74	1,88	0,2	35,06	1,82	1,49	1,12	3,35	0,31
2	15,94	0,61	5,28	1,81	2,09	0,2	40,2	1,93	1,87	1,40	2,6	0,26
3	14,24	0,56	5,21	1,81	1,72	0,19	34,64	1,84	1,43	1,07	2,46	0,3
4	15,71	0,6	4,72	1,7	1,91	0,2	38,73	1,92	1,7	1,28	1,85	0,23
5	15,78	0,6	6,09	1,85	1,89	0,2	40,31	1,94	1,61	1,21	3,17	0,29
6	15,3	0,59	4,8	1,69	1,65	0,19	38,13	1,89	1,45	1,09	2,88	0,29
7	14,66	0,57	4,97	1,79	1,66	0,19	36,36	1,85	1,48	1,11	2,96	0,3
8	15,54	0,59	5,4	1,83	2,13	0,21	40,61	1,94	1,84	1,38	2,52	0,25
9	15,78	0,6	4,64	1,86	2,13	0,21	40,11	1,94	1,86	1,40	2,38	0,25
10	15,52	0,59	5,14	1,82	1,8	0,19	38,13	1,9	1,44	1,08	2,94	0,29
11	15,67	0,6	4,55	1,88	1,74	0,19	36,69	1,87	1,54	1,16	2,61	0,29
12	14,63	0,57	4,16	1,7	1,64	0,19	35,69	1,82	1,56	1,17	3,61	0,32
13	15,84	0,6	5,48	1,86	2,02	0,2	40,89	1,96	1,75	1,31	2,52	0,25
14	15,53	0,6	5,74	1,75	1,87	0,2	40	1,94	1,57	1,18	2,25	0,25
15	15,44	0,59	5,89	1,88	1,88	0,2	39,83	1,94	1,82	1,37	2,99	0,27
moyenne	15,35	0,59	5,07	1,80	1,87	0,20	38,36	1,90	1,63	1,22	2,74	0,28

Point	Na (W%)	Na (3σW%)	Al (W%)	Al (3σW%)	Si (W%)	Si (3σW%)	P (W%)	P (3σW%)	Mn (W%)	Mn (3σW%)
1	0,89	0,08	0,27	0,03	2,27	0,05	0,02	0,06	0,05	0,08
2	0,92	0,08	0,07	0,02	0,51	0,03	0,03	0,06	0,03	0,08
3	2,35	0,14	0,68	0,04	4,49	0,08	0,01	0,06	0,06	0,08
4	0,82	0,08	0,05	0,02	0,3	0,02	0,05	0,06	LD	LD
5	0,87	0,08	0,1	0,02	0,74	0,03	0,04	0,06	0,04	0,08
6	1,13	0,09	0,22	0,03	1,55	0,04	0,02	0,06	0,03	0,08
7	1,14	0,09	0,24	0,03	1,88	0,05	0,03	0,06	0,05	0,08
8	0,93	0,08	0,08	0,02	0,45	0,03	0,04	0,06	0,05	0,08
9	0,96	0,09	0,03	0,02	0,22	0,02	0,04	0,06	LD	LD
10	1,26	0,1	0,28	0,03	2,06	0,05	0,03	0,06	0,02	0,08
11	1,95	0,12	0,38	0,03	2,39	0,05	0,05	0,06	LD	LD
12	0,66	0,07	0,28	0,03	0,77	0,03	0,01	0,06	0,02	0,08
13	0,9	0,08	0,03	0,02	0,2	0,02	0,04	0,06	0,01	0,08
14	1,31	0,1	0,15	0,02	0,93	0,04	0,04	0,06	0,02	0,08
15	0,88	0,08	0,09	0,02	0,32	0,02	0,04	0,06	0,04	0,08
moyenne	1,13	0,09	0,20	0,03	1,27	0,04	0,03	0,06	0,04	0,08

Point	Zn (W%)	Zn (3σW%)	Ag (W%)	Ag (3σW%)	Sn (W%)	Sn (3σW%)	Te (W%)	Te (3σW%)	Cs (W%)	Cs (3σW%)	Ba (W%)	Ba (3σW%)
1	0,49	0,2	LD	0,11	0,03	0,06	0,05	0,09	0,16	0,16	0,13	0,16
2	0,2	0,19	0,02	0,11	LD	0,06	0,02	0,09	LD	LD	0,11	0,16
3	0,61	0,21	LD	0,11	0,01	0,06	0,04	0,09	0,06	0,16	0,18	0,16
4	0,36	0,19	0,01	0,11	0,04	0,07	0,01	0,1	LD	LD	0,09	0,16
5	0,4	0,19	0,05	0,11	LD	0,06	LD	LD	0,06	0,16	0,09	0,15
6	0,4	0,19	0,05	0,11	0,02	0,06	0,03	0,09	0,07	0,16	0,15	0,16
7	0,58	0,19	LD	0,11	LD	0,06	LD	LD	0,08	0,16	0,17	0,16
8	0,34	0,19	0,04	0,12	LD	0,06	LD	LD	0,08	0,16	0,16	0,15
9	0,19	0,19	0,02	0,11	0,06	0,07	0,04	0,1	0,04	0,15	0,05	0,16
10	0,36	0,2	LD	0,12	0,01	0,06	0,04	0,09	0,07	0,16	0,13	0,16
11	0,41	0,19	0,01	0,12	LD	0,07	LD	LD	0,03	0,16	0,03	0,17
12	0,32	0,19	LD	0,11	0,02	0,06	LD	LD	0,06	0,16	0,16	0,16
13	0,25	0,19	LD	0,12	LD	0,07	0,01	0,1	LD	LD	0,11	0,16
14	0,32	0,19	0,08	0,12	0,02	0,07	LD	LD	0,03	0,16	0,09	0,16
15	0,4	0,19	0,05	0,12	0,02	0,06	0,03	0,09	0,01	0,15	LD	LD
moyenne	0,38	0,19	0,04	0,11	0,03	0,06	0,03	0,09	0,06	0,16	0,12	0,16

Point	Eu (W%)	Eu (3σW%)	Y (W%)	Y (3σW%)	Zr (W%)	Zr (3σW%)	Nd (W%)	Nd (3σW%)	Fe (W%)	Fe (3σW%)	O (W%)	Total (%)
1	0,53	0,09	LD	0,13	0,22	0,07	2,1	1,58	0,36	0,13	36,07	104,01
2	0,59	0,09	LD	0,14	0,15	0,07	2,36	1,77	0,22	0,12	35,56	108,78
3	0,63	0,09	LD	0,15	0,39	0,08	2,25	1,69	0,66	0,15	37,57	109,68
4	0,63	0,09	LD	0,16	0,09	0,07	2,24	1,68	0,25	0,12	32,63	102,19
5	0,56	0,09	LD	0,16	0,11	0,07	2,14	1,61	0,19	0,11	37,13	111,36
6	0,54	0,09	LD	0,15	0,2	0,07	2,15	1,61	0,33	0,12	36,11	107,23
7	0,58	0,09	LD	0,14	0,22	0,07	1,86	1,40	0,4	0,12	35,64	104,97
8	0,6	0,09	LD	0,16	0,1	0,07	2,42	1,82	0,24	0,12	35,43	109
9	0,59	0,09	LD	0,17	0,07	0,07	2,47	1,85	0,16	0,1	34,45	106,27
10	0,58	0,09	LD	0,15	0,22	0,07	2,02	1,52	0,35	0,13	37,1	109,5
11	0,57	0,09	LD	0,14	0,3	0,07	1,76	1,32	0,31	0,13	36,28	107,26
12	0,54	0,09	LD	0,12	0,11	0,07	1,97	1,48	0,35	0,13	35,06	101,64
13	0,63	0,09	LD	0,17	0,07	0,07	2,2	1,65	0,15	0,11	35,21	108,32
14	0,54	0,09	LD	0,15	0,15	0,07	2,14	1,61	0,37	0,12	35,24	108,37
15	0,68	0,09	LD	0,11	0,07	0,07	2,39	1,79	0,19	0,11	35,94	108,99
moyenne	0,59	0,09	LD	0,15	0,16	0,07	2,16	1,62	0,30	0,12	35,69	107,17

Annexe V : Synthèses de monocristaux

Du fait des effets d'orientation inhérents à la structure quadratique de la powellite, les monocristaux sont les meilleurs échantillons pour l'étude de ses propriétés. Des essais de synthèses ont donc été réalisés dans le but de fabriquer des cibles d'implantation.

Le but est donc de réaliser des cristaux assez grands (presque centimétriques) pour être ensuite polis puis implantés.

I. Synthèse par micro Pulling Down

Le premier type de synthèse testé a été le micropulling down. Le principe de ce système est représenté sur la Figure 143. De la poudre de powellite est amenée progressivement à 1450 °C (température de fusion de la powellite) dans un creuset percé en platine. Lorsqu'une goutte se forme à la base du trou, un germe cristallin est amené au contact. Le germe est alors progressivement descendu permettant ainsi la cristallisation d'une fibre. Une spire en platine est enroulée autour du germe et de la fibre en train d'être tirée, et est chauffée à 700 °C permettant d'éviter les contraintes en température lors de la formation du monocristal.

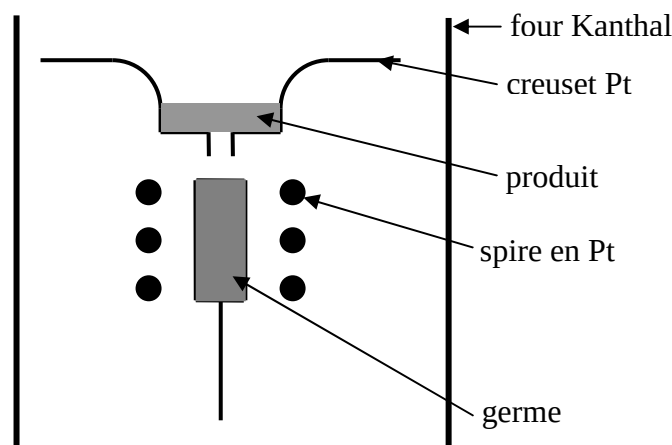


Figure 143 : Schéma représentant la technique du micro pulling down.

Les essais réalisés l'ont été à partir de poudre de CNdM ($\text{Ca}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{MoO}_4$). Le cristal obtenu est fracturé et fragile et n'est donc pas utilisable comme cible d'implantation.

Une poudre non compensée n'est peut-être pas l'idéal pour réaliser un monocristal et il aurait peut-être fallu réessayer ce type de synthèse avec des compositions de powellite contenant des terres rares avec compensation sodium. Cependant le manque de temps et la difficile accessibilité de la machine ne l'ont pas permis.

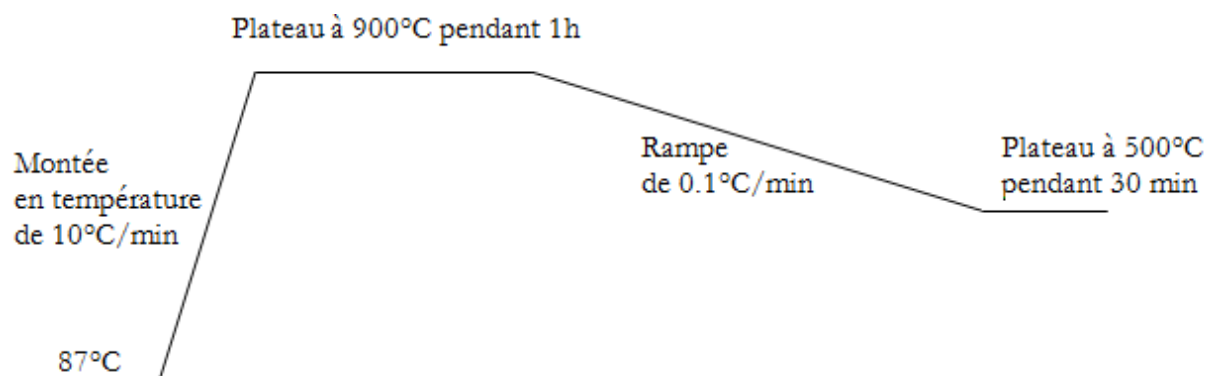
II. Synthèse par flux

La deuxième technique testée a été la synthèse par flux. Le Tableau 23 récapitule l'ensemble des tentatives de synthèse de monocristaux

Tableau 23 : Ensemble des synthèses par flux réalisées.

	Conditions expérimentales	Nature de la powellite synthétisée	Observations à l'œil et à la lunette binoculaire
F101	Creuset moyen	CaMoO ₄ → 0,5 g de CaMoO ₄ pour 3 g de KCl.	
F102	Creuset moyen	Ca(NaEu)MoO ₄ → 1.50g de CaMoO ₄ pour 9.03g de KCl	- Structures très irrégulières → Dues éventuellement à leur croissance sur les parois - Pyramides caractéristiques de la powellite - Cristaux de petite taille, noirs
F104	Creuset large, Tige de platine *	CMO ₃ : dopé, non compensé à l'Eu ³⁺ → 1.00 g de CMO ₃ pour 5.99 g de KCl.	- Cristallisation sur les parois du creuset et non sur les tiges de Pt - Forme irrégulière - Couleur violacée - Taille plus importante que le F103
F103	Creuset moyen	CMO ₈ : dopé, compensé en Na ⁺ → 1.50 g de CMO ₈ pour 9.01 g de KCl	- Cristallisation sur les parois du creuset et sur les tiges de Pt - Cristaux de taille importante - forme dipyramidale bien visible
F105'	Petit creuset	CMO ₆ : dopé, compensé par un mélange de 4 terres rares : Eu, Nd, Pr très luminescents et La peu sensible à 520 nm ⁻² → 0.305 g de CMO ₆ pour 1.796 g de KCl.	- Poussière dorée (jaune lumineux) - Cristaux de très petite taille → Peu d'exploitation de ces cristaux
F105	Creuset large, Tige de platine collée en fond	CMO ₈ : dopé, compensé en Na ⁺ → 1.504 g de CMO ₈ pour 9.005 g de KCl	- Bonne cristallisation sur les fils de Pt en fond de creuset, peu de cristaux sur les parois
F106	Creuset moyen	CMO ₆ : dopé, compensé par un mélange de 4 terres rares : Eu, Nd, Pr et La → 1.000 g de CMO ₆ pour 6.001 g de KCl.	- Croissance très peu développée - Cristaux ressemblant à des paillettes
F107	Petit creuset	CMO ₂ : monodopé en Nd ³⁺ à 2% molaire à la place du Ca ²⁺ → 0.297 g de CMO ₂ pour 1.798 g de KCl.	- Bonne croissance - Cristaux blancs, transparents sur les parois du creuset - Cristaux bruns en fond de creuset

La méthode de synthèse par flux utilisée a été adaptée à partir de celle déterminée par Oishi [133]. Un mélange de poudre de powellite et de KCl est porté à fusion puis refroidi selon le protocole suivant :



A 900 °C, la poudre de powellite est dissoute dans le KCl ce qui permet de travailler à relativement basse température (en effet, la température de fusion de la powellite est de 1450 °C). Une fois la fusion atteinte, une rampe de refroidissement de 0.1 °C/min permet une certaine croissance des cristaux qui sont ensuite récupérés en dissolvant le KCl dans de l'eau. Les fours du laboratoire ne pouvant pas avoir une rampe inférieure à 0.1 °C/min, différentes techniques ont été utilisées afin de concentrer la germination en certains points et avoir ainsi de plus gros cristaux. Cependant, la majorité des cristaux sont infra-millimétriques et les plus gros ont une taille à peine supérieure au mm (Figure 144) et ne peuvent donc pas servir de cible d'implantation.

De plus, la composition de chaque cristal est potentiellement différente et très difficile à contrôler.

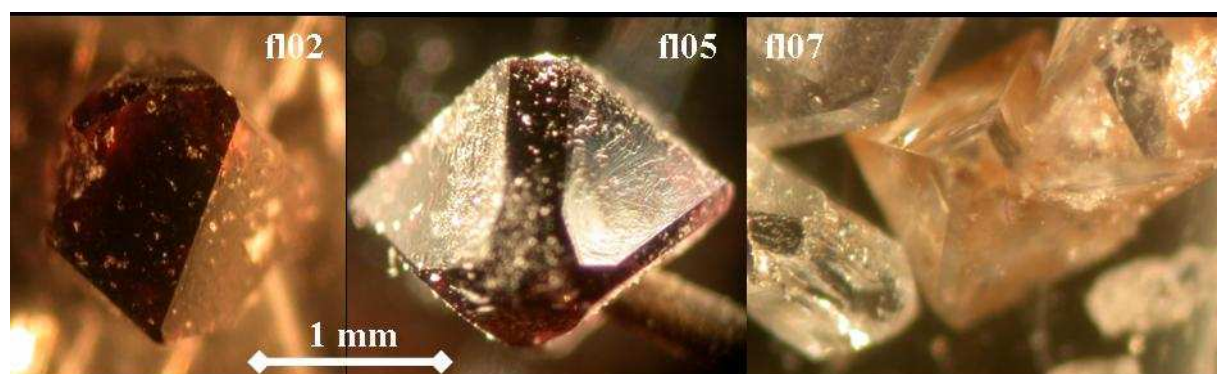


Figure 144 : Photographies à la loupe binoculaire de cristaux obtenus par synthèse par flux.

Ces modes de synthèses permettent d'obtenir des monocristaux mais pas de taille suffisante pour en faire des cibles d'implantation. De plus le contrôle de la composition n'est pas non plus assuré.

Ces techniques auraient pu donner de meilleurs résultats mais le temps a manqué pour réaliser les améliorations nécessaires.

Annexe VI : Catalogue des spectres de luminescence

Seules certaines transitions de certaines terres rares ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-2}$ de l' Eu^{3+} , $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ du Nd^{3+}) ont été utilisées pour le suivi de l'environnement des terres rares sous irradiation mais afin d'être sûrs de ce qui est observé sur chaque spectre, l'ensemble des transitions mesurables ont été enregistrées pour les trois terres rares luminescentes (Eu^{3+} , Nd^{3+} et Pr^{3+}) présentes dans les échantillons synthétiques. Les spectres sont détaillés dans cette annexe.

I. Eu^{3+}

Cinq transitions de l' Eu^{3+} sont enregistrables dans un domaine allant de 570 à 720 nm (Figure 145). Si les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ont été particulièrement utilisées durant ce travail, les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ possèdent un nombre de composantes beaucoup trop élevé pour pouvoir être déconvoluées.

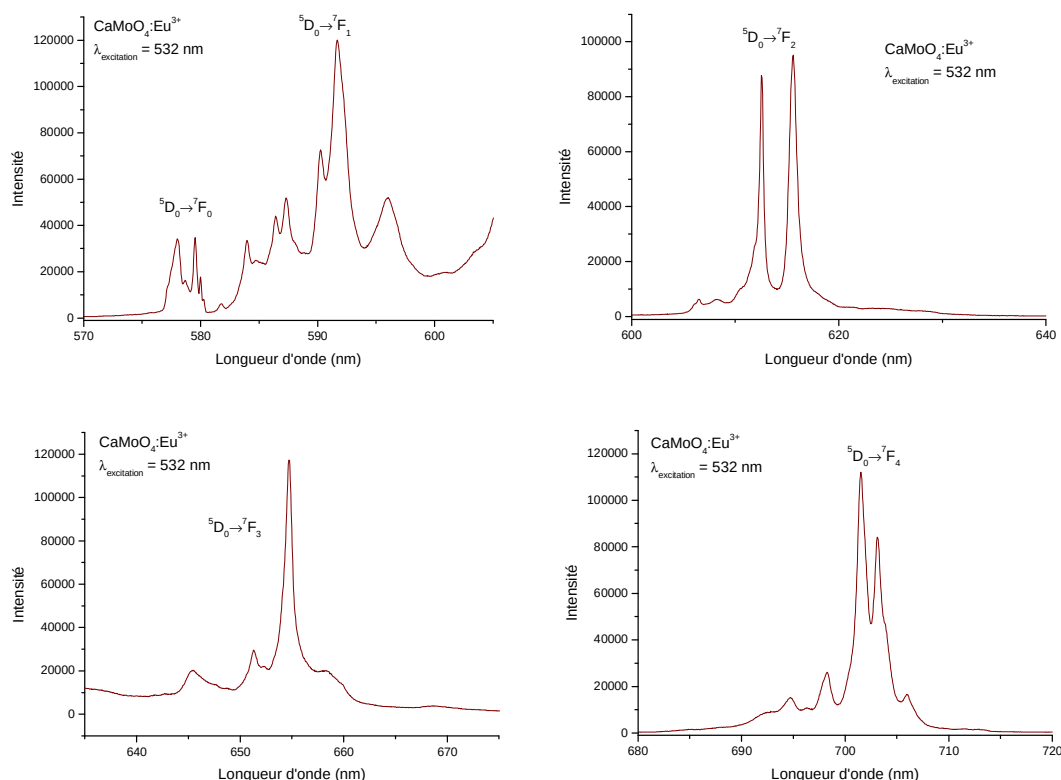


Figure 145 : Transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ à $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ de l' Eu^{3+} dans une céramique CEmM ($\lambda_{\text{exc.}} = 532 \text{ nm}$).

II. Nd³⁺

La luminescence du Nd³⁺ dans une structure CaMoO₄ est bien documentée [41, 42]. Dans le domaine du visible, seules trois transitions sont vraiment visibles : $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (Figure 146).

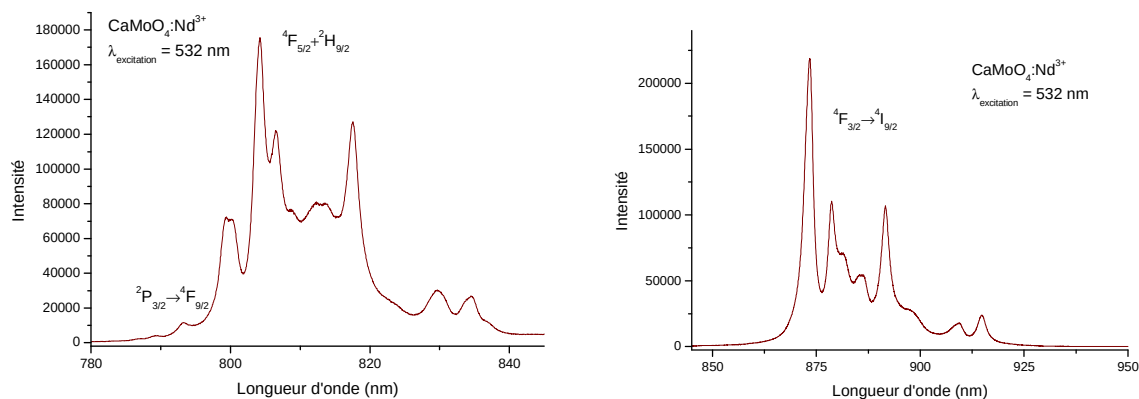


Figure 146 : Transitions $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ du Nd³⁺ dans une céramique CNdM ($\lambda_{exc.}=532$ nm).

Cependant, lorsque le temps d'acquisition du signal est augmenté, d'autres transitions beaucoup moins intenses apparaissent (Figure 147).

La contribution du Nd³⁺ aux spectres de luminescence de la powellite ne se limite pas aux raies d'émission de la terre rare. En effet, lorsqu'un échantillon de powellite est excité en UV (266 nm par exemple) le groupement molybdate émet une large bande de luminescence centrée vers 520 nm. Lorsqu'un échantillon contenant du néodyme est excité en UV, le Nd³⁺ se sert alors de l'émission du groupement molybdate pour sa propre excitation (Figure 148). Les raies d'absorptions du Nd³⁺ se découpent dans la bande intrinsèque du molybdate et peuvent se superposer aux luminescences de l'Eu³⁺ et du Pr³⁺. C'est une des raisons de l'abandon de l'UV comme longueur d'onde d'acquisition des spectres de luminescence.

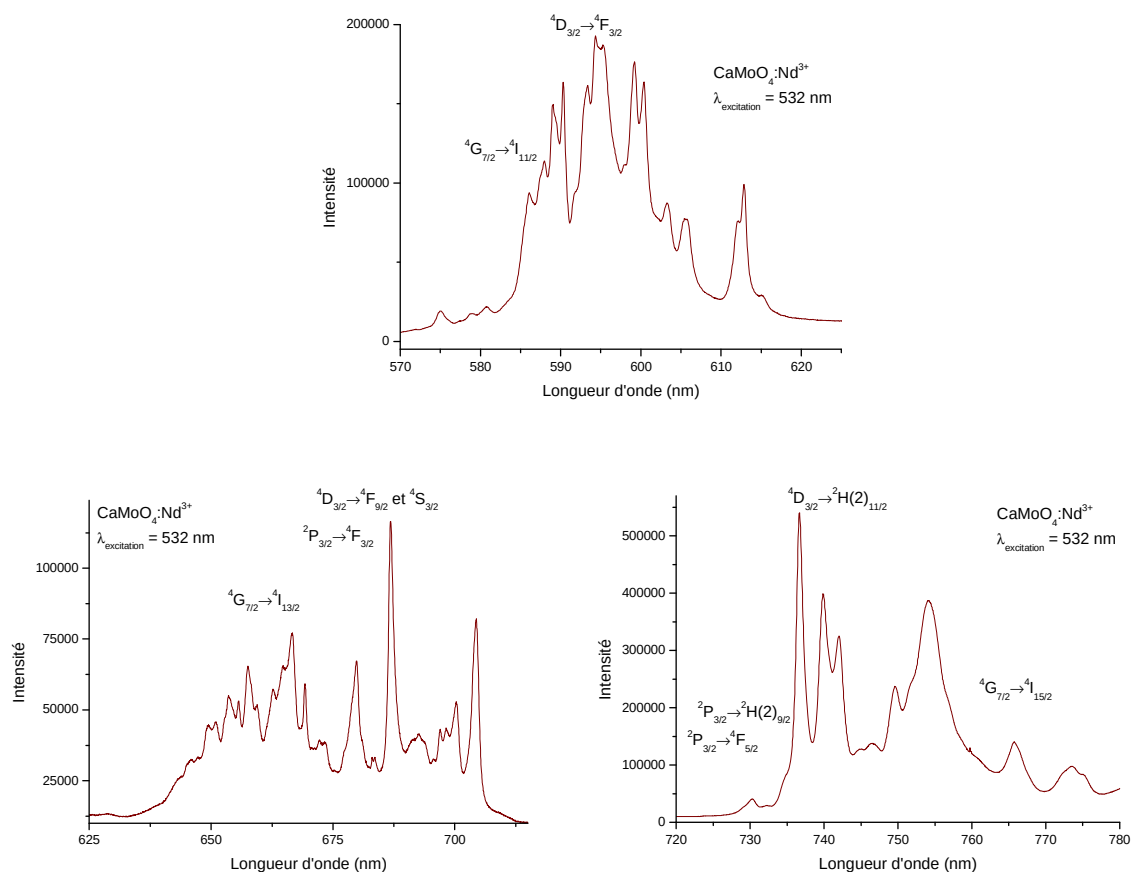


Figure 147 : Transitions de faible intensité du Nd^{3+} dans une céramique CNdM ($\lambda_{\text{exc.}}=532$ nm).

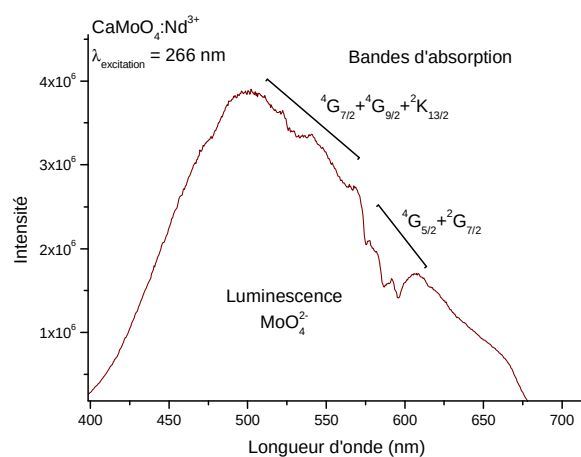


Figure 148 : Bandes d'absorption du Nd^{3+} dans la bande de luminescence intrinsèque du groupement molybdate dans une céramique CNdM ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).

III. Pr^{3+} :

Les transitions luminescentes du Pr^{3+} sont quasiment indétectables sous excitation 532 nm. Cependant, elles peuvent apparaître sous excitation UV en cathodoluminescence et il est donc nécessaire de connaître leur position (Figure 149).

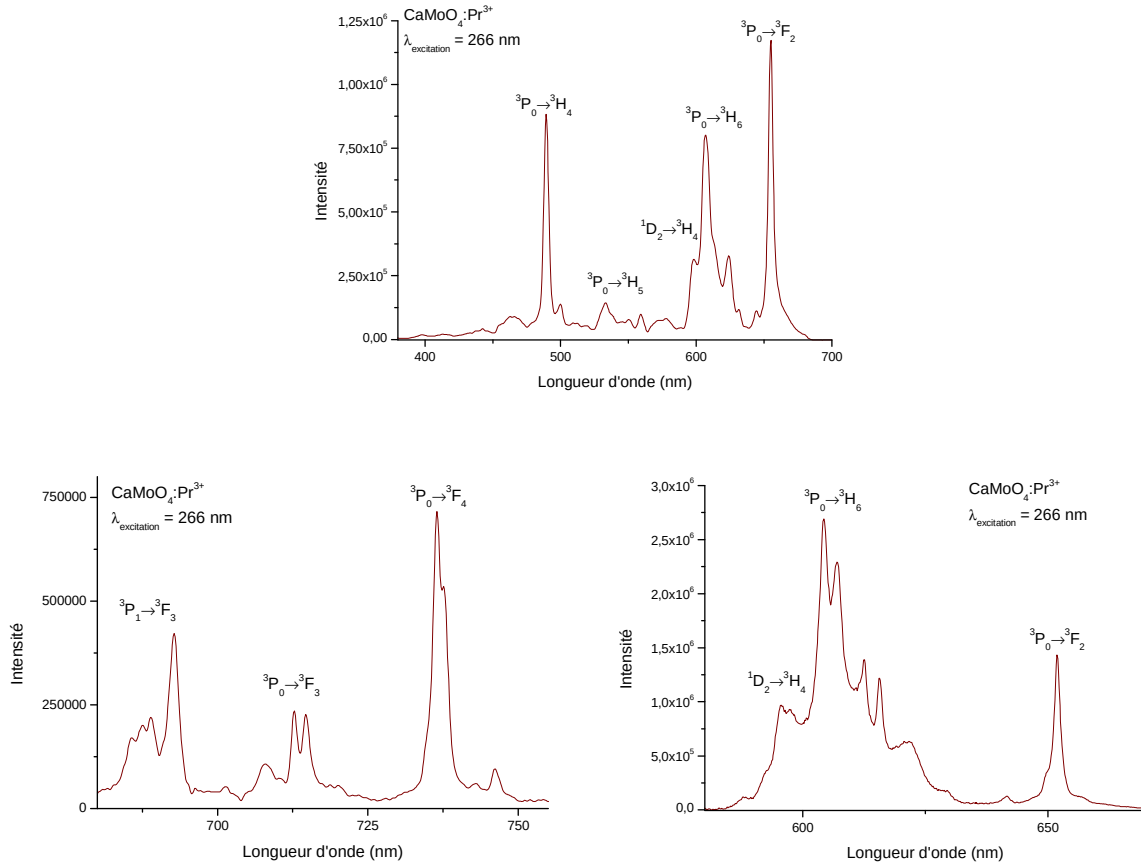


Figure 149 : Différentes transitions du Pr^{3+} dans une céramique CPrM ($\lambda_{\text{exc.}}=266$ nm).

Les trois terres rares utilisées dans les échantillons synthétiques présentent donc une grande quantité de transitions luminescentes dans le visible et le proche infrarouge.

Cependant, en choisissant la bonne longueur d'onde d'excitation (532 nm) il est possible de favoriser celles qui sont nécessaires à cette étude, à savoir les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-2}$ de l' Eu^{3+} et $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ et $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ du Nd^{3+} .

Annexe VII : Analyse de la composition de la powellite kazakhe par LA-ICP-MS

Un profil d'ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) a été réalisé dans le but de déterminer les variations de composition de l'échantillon kazakh. La Figure 150 représente l'échantillon kazakh après l'ablation. Cette image a ensuite été comparée à un cliché MEB BSE pris avant l'acquisition du profil pour déterminer la position exacte des impacts. Le premier impact (06300310c, en haut à droite) a été jugé trop gros. La taille de l'impact a été réduite et le profil utilisé durant cette thèse commence donc au point 07300310c et se poursuit de 08300310c à 23300310c, soit un total de 17 points. L'impact excentré en bas à droite a été réalisé pour un test non concluant d'analyse isotopique.

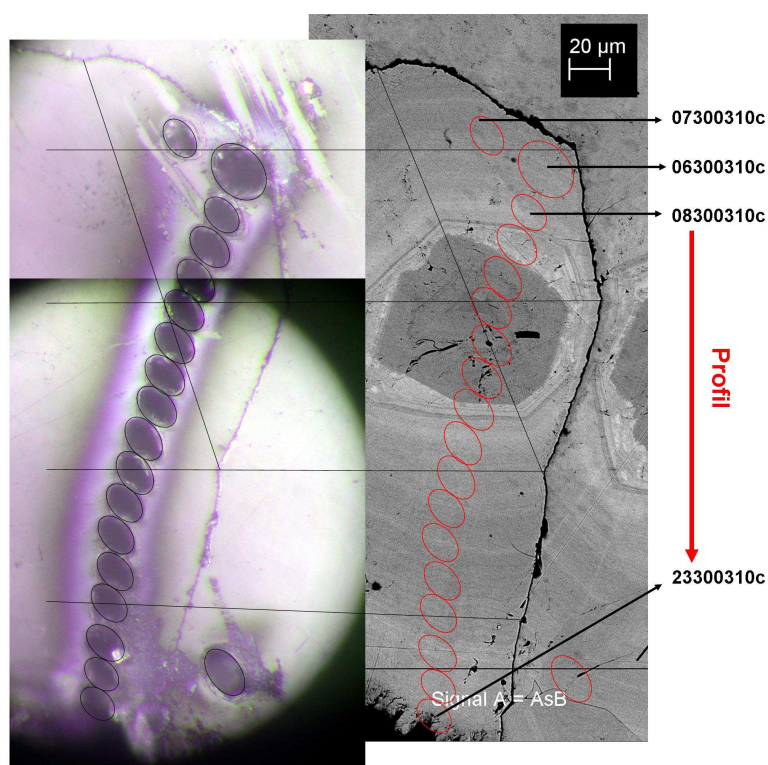


Figure 150 : Photo de l'échantillon kazakh après le profil par ablation laser (à gauche). La position des impacts est reportée sur la micrographie MEB BSE (ovales rouges).

L'ensemble des données récoltées durant ce profil est présenté dans le tableau

Tableau 24 : Concentrations élémentaires (en ppm) mesurées pour les 18 impacts réalisés en ablation laser
(se reporter à la Figure 150 pour la correspondance entre la position de l'impact et le nom de fichier).

Element	06300310c	07300310c	08300310c	09300310c	10300310c	11300310c
Na23	1679,24	1936,96	755,5	160,69	302,18	311,52
Ca43	202117,3	204779,63	202886,5	202141,64	197792,83	204596,39
Ca44	206905,91	206905,89	206905,89	206905,91	206905,92	206905,92
Fe57	91,85	131,89	134,02	170,82	113,14	776,26
Cu65	<1,21	<1,24	<1,06	<1,13	<1,02	2,25
Zn68	<293,01	<282,04	<227,90	<200,53	<186,24	<207,27
As75	249,93	282,2	157,55	156,11	41,08	102,65
Sr88	1068,76	1290,9	1072,46	872,92	741,93	851
Y89	6577,2	5673,36	730,57	489,52	631,75	565,23
Zr90	44,69	9,95	1,03	4,4	61,67	19,13
Nb93	<0,149	<0,199	<0,158	<0,128	<0,140	0,439
Mo95	458178,25	469529,69	445955,66	448001,81	421494,13	457408,34
La139	1127,4	507,89	584,39	543,88	387,55	545,68
Ce140	1935,57	2503,76	1307,12	1373,73	1117,97	1342,66
Pr141	271,36	624,44	202,99	184,5	129,77	171,81
Nd145	1146,62	3347,94	956,97	775,56	623,89	739,46
Sm147	244,83	1039,23	239,1	172,06	160,29	171,31
Eu151	13,89	51,87	11,73	8,9	7,69	9,54
Gd157	517,31	1301,65	233,55	167,68	171,47	178,36
Tb159	75,3	192,04	34,76	23,31	26,32	24,8
Dy162	534,06	1126,87	186,73	122,35	146,44	139,92
Ho165	143,28	229,03	37,31	24,76	35,41	28,53
Er166	435,4	582,94	89,73	58,99	90,2	73,69
Tm169	65,14	76,14	11,45	6,55	11,08	8,32
Yb174	441,28	447,44	57,4	32,99	58,79	42,09
Lu175	69,23	52,65	7,3	3,46	7,19	5,41
W182	771,58	708,06	292,46	594,05	700,48	744,26
Au197	<0,76	<0,89	0,68	<0,67	<0,59	<0,76
Pb208	3347,6	6145,88	9404,84	652,51	859,29	919,37
Th232	12,16	41,96	2,82	7,22	20,99	13,4
U238	1184,34	718,9	4405,12	16,36	16,03	86,03

Element	12300310c	13300310c	14300310c	15300310c	16300310c	17300310c
Na23	447,62	1639,13	2902,56	2013,14	1557,92	1508,51
Ca43	203990,63	200226,91	209292,61	206417,67	202168,94	201093,7
Ca44	206905,92	206905,92	206905,92	206905,92	206905,92	206905,92
Fe57	418,84	105,03	103,23	126,6	113,08	98,85
Cu65	<1,37	<1,28	<1,12	<1,38	<1,56	<1,73
Zn68	<195,58	<173,79	186,01	<183,82	<184,34	<194,89
As75	211,76	422,34	224,91	236,23	345,68	301,91
Sr88	578,16	981,36	1147,77	1138,41	1218,51	1141,56
Y89	742,35	2327,02	7714,11	6213,77	5730,18	5517,43
Zr90	14,59	59,6	57,46	44,16	47,76	53,32
Nb93	<0,180	<0,164	<0,175	<0,217	<0,208	<0,235
Mo95	443861,84	462312,06	491944,34	485594,63	478825,53	480297,25
La139	379,23	362,92	521,31	758,26	1348	1828,52
Ce140	1741,96	1314,27	3212,67	2896,43	2018,79	2174,73
Pr141	252,03	277,36	609,17	440,68	279,18	223,84
Nd145	1167,64	1466,7	3243,05	2050,31	1143,01	825,03
Sm147	298,9	500,15	1084,38	512,75	218,09	133,71
Eu151	15,33	26,09	56,89	28,7	13,36	8,02
Gd157	286,62	579,85	1499,96	874,3	442,26	299,78
Tb159	42,48	95,93	247,69	133,12	61,94	39
Dy162	229,08	588,91	1577,83	890,02	424,56	272,2
Ho165	46,99	123,72	354,12	210,27	112,84	76,74
Er166	110,34	319,83	978,32	594,02	346,24	244,38
Tm169	12,6	41,19	133,19	85,16	52,45	35,85
Yb174	61,17	245,85	811,27	522,88	348,34	260,86
Lu175	7,35	29,28	98,32	70,27	56,77	47,46
W182	744,36	610,93	960,63	692,44	703,19	576,24
Au197	<0,73	<0,73	<0,78	<0,88	<0,92	<0,98
Pb208	674,57	6715,54	7183,21	5081,26	4224,19	3996,19
Th232	14,66	30,65	122,59	14,31	7,33	1,06
U238	74,61	6883,32	1499,96	934,19	824,35	995,82

Element	18300310c	19300310c	20300310c	21300310c	22300310c	23300310c
Na23	1689,65	1861,91	2079,7	2083,42	1687,48	6629,13
Ca43	204909,45	203632,09	204245,75	199138,13	205699,08	219657,59
Ca44	206905,92	206905,92	206905,92	206905,92	206905,94	206905,95
Fe57	93,94	133,96	119,88	106,76	2571,55	45531,97
Cu65	<1,61	<1,37	<2,11	<1,30	58,31	1114,73
Zn68	<178,38	<152,27	<195,01	<140,76	287,68	6243,59
As75	234,07	298,09	539,36	368,12	357,5	975,64
Sr88	1037,8	971,75	920,5	690,98	663,53	1215,17
Y89	6231,52	7816,59	8630,49	9718,81	5677,6	4912,46
Zr90	59,73	37,6	32,24	47,39	24,46	133,82
Nb93	<0,259	<0,179	<0,237	<0,203	0,25	4,59
Mo95	478901,84	497114,59	516093,34	477239,16	468170,72	386802,56
La139	1973,82	1667,78	1203,45	1555,76	2658,67	2381,81
Ce140	2311,82	2469,68	1761,49	1824,63	827,32	593,22
Pr141	263,23	452,15	530	596,94	289,89	260,2
Nd145	978,27	1720,18	2069,13	2065,91	803,48	810,25
Sm147	153,16	260,25	366,87	315,46	91,93	121,64
Eu151	9,84	15,54	23,12	20,29	5,26	8,72
Gd157	341,16	558,17	731,76	637,92	192,1	259,04
Tb159	44,76	72,15	101,21	87,89	23,47	27,97
Dy162	309,69	500,72	718,9	654,33	169,45	267,4
Ho165	87,84	134,99	184,72	180,59	53,45	64,78
Er166	276,27	417,33	560,9	587,02	181	214,44
Tm169	40,41	60,03	77,97	86,43	28,61	30,14
Yb174	290,22	389,87	479,04	536,97	214	209,2
Lu175	52,14	60,8	64,04	71,08	35,73	35,84
W182	525,83	529,02	513,29	405,87	313,7	402,92
Au197	<1,09	<0,79	<1,22	0,72	<0,96	6,31
Pb208	3869,21	4121,69	5763,76	4522,66	2830,17	5834,08
Th232	0,63	1,4	5,83	8,52	18,32	35,4
U238	1050,15	897,45	759,57	904,54	7036,94	72418,84

Annexe VIII : Informations complémentaires apportées par la cartographie Raman de la powellite kazakhe

Une cartographie par spectroscopie Raman à haute résolution (1x1 μm de pas en mode confocal) de l'échantillon de powellite a été réalisée. En représentant la variation de FWHM de la bande caractéristique du mode $\nu_1(\text{A}_g)$ il a été possible de suivre l'impact de l'incorporation de divers éléments sur la structure de la powellite (voir [Chapitre II](#)). En utilisant d'autres parties des spectres acquis lors de cette cartographie, il est possible de mettre en évidence d'autres propriétés de l'échantillon.

I. Polycristallinité de l'échantillon

L'intensité de la bande Raman caractéristique du mode de vibration interne $\nu_3(\text{B}_g)$ est très sensible à l'orientation du cristal sous le faisceau laser. En représentant l'aire de ce pic, il est donc possible de mettre en évidence la polycristallinité de l'échantillon kazakh (Figure 151). Sur la zone sondée sont ainsi présents quatre cristaux, deux cristaux principaux (pointés 1&2 et 5&6) et deux fragments (pointés 3 et 4).

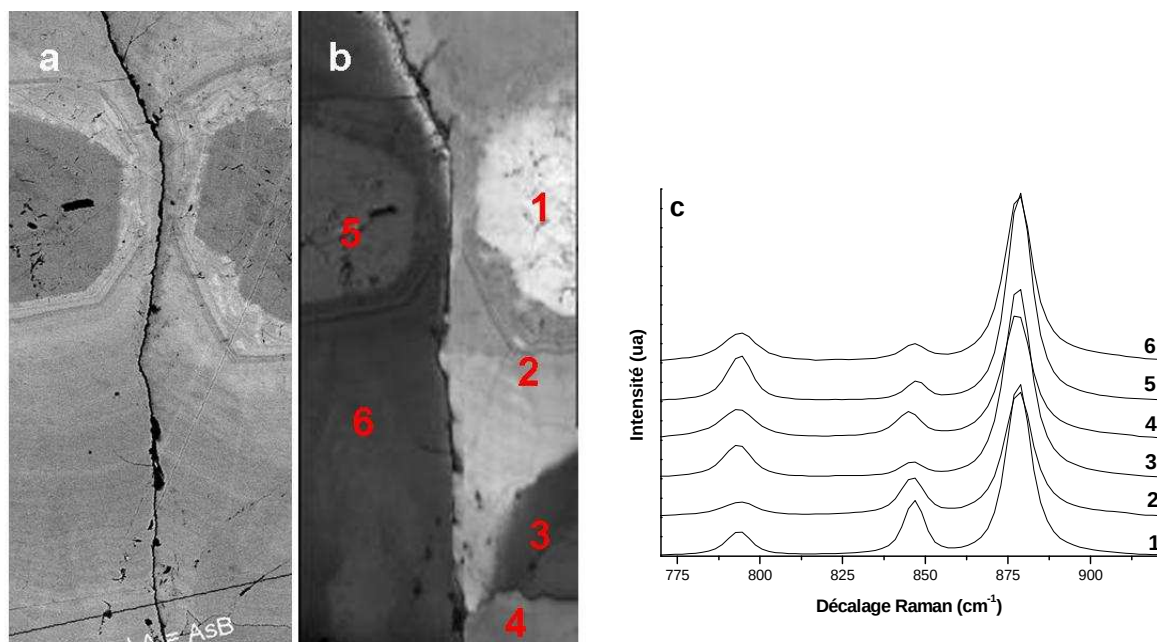


Figure 151 : Zoom de l'image MEB-BSE de l'échantillon de powellite kazakhe (a) et cartographie Raman (b) montrant les variations de l'aire de la bande caractéristique du mode $\nu_3(\text{B}_g)$ (l'aire augmente avec la luminosité de l'image). La résolution spatiale est de 1 μm en x et y. Les spectres Raman (c) correspondent à 6 points indiqués sur la cartographie.

II. Variation de la concentration en praséodyme

Entre 500 et 700 cm^{-1} , les spectres de la powellite acquis à 632,5 nm présentent des bandes non caractéristiques de modes Raman de la powellite (Figure 152). Ces deux bandes sont en fait caractéristiques de la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ de Pr^{3+} .

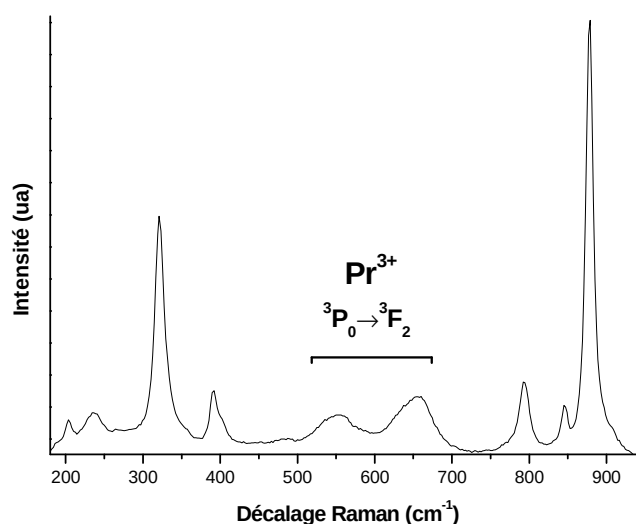


Figure 152 : Spectre Raman de la powellite kazakhe ($\lambda_{\text{exc.}}=632,5$ nm).

En représentant le maximum d'intensité de cette transition, il est ainsi possible de représenter les variations de concentration en praséodyme de l'échantillon (Figure 153). Ces variations sont conformes avec le profil de concentration, réalisé par ICP-MS couplé à une ablation laser, acquis après la cartographie Raman sur cette même zone. Cette cartographie de photoluminescence est beaucoup plus précise, dans ce cas, que la cartographie microsonde électronique (Figure 154).

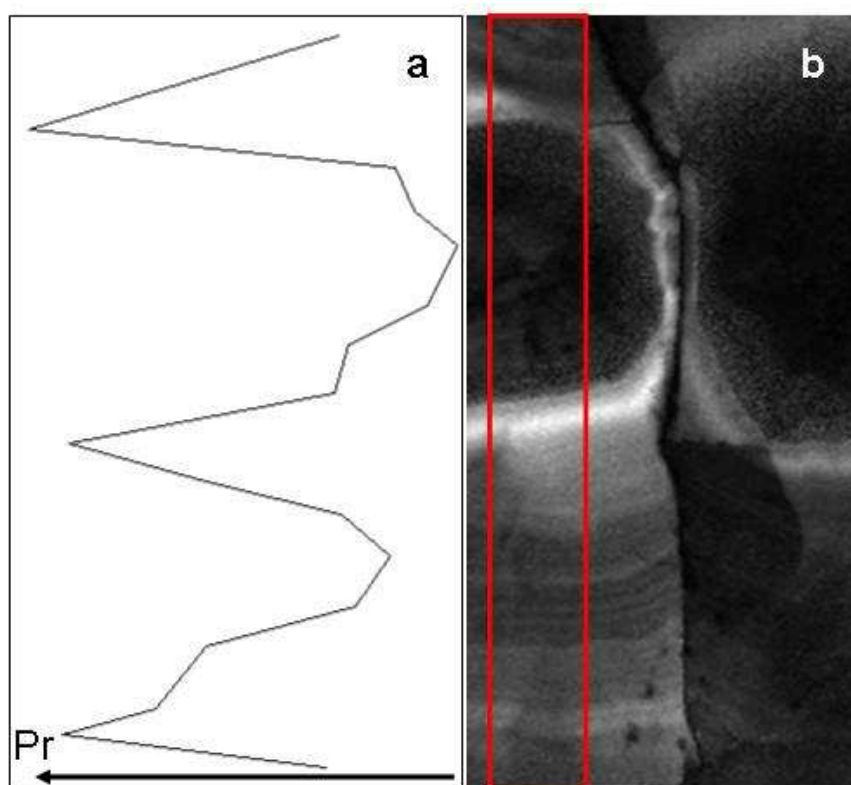


Figure 153 : Profil de concentration du praséodyme mesuré par LA-ICP-MS (a) et cartographie montrant les variations de l'intensité de la transition $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ de Pr^{3+} (l'intensité augmente avec la luminosité de l'image). La résolution spatiale de la cartographie est de 1 μm en x et y ($\lambda_{exc.}=632,5$ nm).

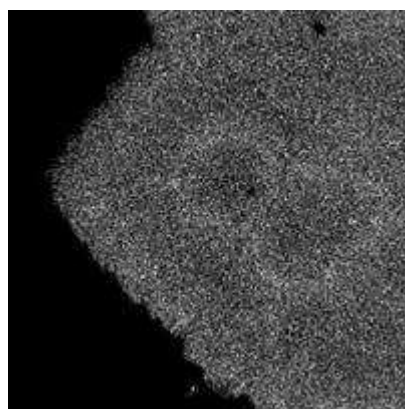


Figure 154 : Cartographie de concentration du praséodyme réalisée par microsonde électronique.

Annexe IX : Congrès et publications

I. Congrès

1. International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL'08) Lyon, 2008, poster

Vitroceramic aging under external irradiation and behaviour of analogue powellite phases - a photoluminescence study

Mendoza Clément^{1,*}, Panczer Gérard¹, Dominique de Ligny¹

CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, 10 rue Ampère, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

* mendoza@pcml.univ-lyon1.fr

In France, the fissions products and the minor actinides are vitrified. In the near future it is planned that for each waste solution will correspond a specific glass matrix. Between 1966 and 1984, the Umo-MoSnAl solutions were produced by the withdrawal of the metallic uranium fuel. The SUMo2-12c glass (Umo) is the specific matrix developed to store these solution residues. During its cooling, this glass becomes polyphased. Some crystallized and amorphous phases appear. The main crystalline phase is the calcium molybdate CaMoO_4 [1]. The aim of this study is follow the incorporation in the powellite of the fission products and the minor actinides and the behaviour of the vitroceramic under auto irradiation. It has been shown that under a strong alpha ray dose, a vitroceramic could become microcracked [2].

For a better understanding of the effect of the irradiation on the vitroceramic, four kinds of samples were synthesized. A vitroceramic (the start composition is a simplification of the Umo glass), a powellite ceramic and a glass (the two part of the ceramic) and a powellite monocystal. The nuclear wastes are simulated in all those samples by Nd and Eu.

It appears that a natural analogue occurs as mineral phase (powellite) which could have been naturally irradiated and that this molybdate is quite well known for its luminescent properties. Therefore, the environment of the REE and the irradiation induced defects could be analysed by photoluminescence in natural phases and synthetic ones thanks to the three luminescent centers: MoO_4 groups (figure1), Nd^{3+} (figure 2) and Eu^{3+} as structural probes.

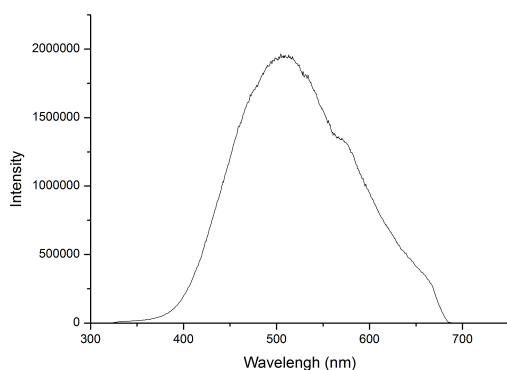


Figure 1: Luminescence of the MoO_4 group in a natural powellite crystal (Excitation: 266 nm).

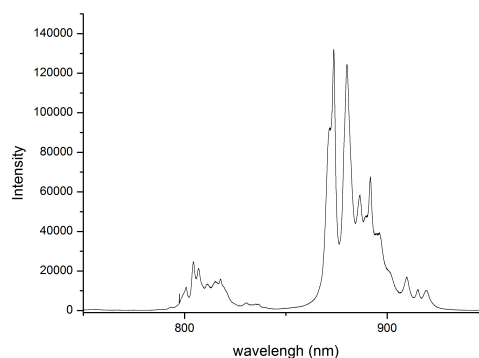


Figure 2: Luminescence of Nd^{3+} in a Nd^{3+} doped powellite monocystal (Excitation: 514 nm.)

References

- [1] N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, et al. Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate, *Journal of Non-Crystalline Solids* **333**, 199 (2004).
- [2] W. J. Weber, R. P. Turcotte, L. R. Bunnell, et al., in *Ceramics in Nuclear Waste Management*, edited by C. T. D. a. M. J. E., Springfield, 1979), p. 294.

2. 8th Pacific Rim Conference on ceramic and Glass Technology (Pacrim8), Vancouver, 2009, présentation orale

CaMoO₄ in a molybdenum rich borosilicate glass-ceramic: a spectroscopic study

Clément Mendoza ; Gérard Panczer ; Dominique de Ligny
Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents Université de Lyon
Villeurbanne, France

Isabelle Bardez-Giboire ; Sophie Schuller
DEN/VRH/DTCD/SECM/LDMC CEA Valrhô Marcoule
Bagnols-sur-Cèze, France

Sylvain Peugot
DEN/VRH/DTCD/SECM/LMPA CEA Valrhô Marcoule
Bagnols-sur-Cèze, France

Calcium molybdate, CaMoO₄ (powellite) is the main micro phase crystallizing during the cooling of several borosilicated glasses elaborated for nuclear waste. The preferential incorporation of the fissions products (FP) and the minor actinides (MA) in the powellite must be understood as well as the effect of self irradiation. Eu, Nd and Pr rare earth elements (REEs) were used as FP and MA surrogate in a R7T7 nuclear glass.

The formation of the powellite in the glass and its structural modifications were followed by Raman spectroscopy. The incorporation of the REEs by the crystalline structure CaMoO₄ and the modifications of their structural local environment were followed by luminescence spectroscopy.

For a better understanding of the powellite physical properties, natural and synthetic crystals were studied as well. Some of the natural samples were selected because they overcome natural self irradiation (U and Th content). Synthetic samples and the vitroceramic were implanted by heavy ion beam simulating self irradiation alpha damages.

REEs are preferentially concentrated in the powellite. The crystals morphology changes drastically with its thermal history. Under irradiation, a strong swelling and a REEs structural disordering at the local scale is observed for the powellite.

3. Experimental Mineralogy Petrology Geochemistry XIII (EMPG 2010), Toulouse, 2010, presentation orale

Behaviour of CaMoO_4 rich glass-ceramic under Ar and Pb implantation - Comparison with natural analogues

Clément Mendoza¹, Gérard Panczer¹, Dominique de Ligny¹, Sylvain Peugeot², Isabelle Bardez-Giboire², Sophie Schuller², Sergei A. Nazarov³, Alexander A. Rogojine³, Glenn Waychunas⁴

¹ LPCML - Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents, UMR5620 CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France, mendoza@pcml.univ-lyon1.fr

² DEN/DTCD/SECM, CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France, sylvain.peugeot@cea.fr

³ All-Russian Scientific Research Institute of Mineral Resources (VIMS), Staromonetnyi per, 31, Moscow, 109017, Russia, dednazar@list.ru

⁴ Geochemistry Department, Lawrence Berkeley National Laboratory MS 70-108B, 1 Cyclotron Road, Berkeley CA 94720, USA, gawaychunas@lbl.gov

Powellite is a calcium molybdate mineral, CaMoO_4 , which occurs principally in Indian deposits as pure centimetric, automorph and translucent monocrystals. Some was also found in South Kazakhstan deposits associated with pitchblende (UO_2) and molybdenite (MoS_2). In these deposits the powellite contains traces of U, Pb and rare earth elements (mainly Nd) substituting Ca [1]. This molybdate is supposed to have undergone self irradiations by radionuclides incorporated inside the structure and potentially external ones by the presence of uranium molybdate phases such as sedovite $\text{U}(\text{MoO}_4)_2$ series located in the close surrounding.

Powellite phase such as $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, 1/2\text{Na}^+, \text{REE}^{3+})\text{MoO}_4$ solid solution is also the main phase that crystallizes during the elaboration of Mo-rich glasses studied as potential future nuclear wastes storage matrices [2]. Furthermore, powellite seems to precipitate as well during glass corrosion [3-4]. The behaviour of powellite under irradiation is therefore essential to understand and to estimate the durability of the glass-ceramic under disposal conditions.

A glass-ceramic was obtained after annealing a molybdenum rich borosilicate glass and two ceramic phases, $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{MoO}_4$ and $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$, were synthesized as model crystalline phases. The rare earth elements are used as minor actinides and fission products surrogates as well as luminescent structural probes. The $\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{MoO}_4$ ceramic was synthesized as the simplest model to study the Eu^{3+} luminescence in a powellite type structure. To simulate the effects of internal α decays which are the main source of damages in containment matrices, the synthetics samples were externally implanted using heavy ions beams (Ar and Pb). Besides two submillimetric natural powellite crystals containing U and Th and therefore exposed to internal irradiation on a geological time scale were also studied as natural analogs.

Raman microspectrometry as well as X-ray diffraction and photoluminescence experiments reveal that the synthetic and the natural powellite crystals undergone radiation induced structural disorder, but without reaching any metamict state.

- [1] Igor V. Pekov (1998) - Minerals First Discovered on the Territory of the Former Soviet Union, Ocean Pictures, Moscow, Russia. 369 pp.
- [2] Daniel Caurant, Odile Majerus, Edward Fadel, Marion Lenoir, Christel Gervais and Olivier Pinet (2007) - Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3$ Glasses., J. Am. Ceram. Soc., 90, 3, 774-783.
- [3] Abdesselam Abdelouas, Jean-Louis Crovisier, Werner Lutze, Bernd Grambow, Jean-Claude Dran, Regina Müller (1997) - Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl_2 solution., Journal of Nuclear Materials 240, 100-111.
- [4] D. Bosbach, B. Luckscheiter, B. Brendebach, M.A. Denecke, N. Finck (2009) - High level nuclear waste glass corrosion in synthetic clay pore solution and retention of actinides in secondary phases., Journal of Nuclear Materials, 385, 2, 456-460.

4. Photoluminescence in rare earths: Photonic materials and device (PRE'10), Florence, 2010, poster

Behaviour of Eu^{3+} doped Mo-rich glass-ceramic and CaMoO_4 ceramic under Ar and Pb implantation

Clément Mendoza¹, Dominique de Ligny¹, Gérard Panczer¹, Sylvain Peugnet²,
Isabelle Bardez-Giboire² and Sophie Schuller²

¹ LPCML - Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents UMR5620, Université de Lyon
Villeurbanne, France

² DEN/DTCD/SECM, CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France

In the future nuclear containment glass matrices the higher concentrations in molybdenum, minor actinides (MA) and fission products (FP) might lead to the crystallization of a calcium molybdate phase: CaMoO_4 (powellite). Therefore, the behaviour of the molybdate crystals and of the whole glass-ceramic under irradiation must be understood to determine the long term durability of this potential matrix.

A glass-ceramic was obtained after annealing a molybdenum rich borosilicate glass and various ceramic powellite type phases were synthesized as to model crystalline phases. These rare earth doped calcium molybdates are actively studied for their luminescent properties [1-4]. In this study, Eu^{3+} simulating trivalent actinides and FP was used as a luminescent structural probe. In a $\text{Eu}^{3+}:\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{MoO}_4$ ceramic sample the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition presents two components using steady state luminescence. As both the $^5\text{D}_0$ and the $^7\text{F}_0$ Eu^{3+} energy levels are not splitted, it means that there are two main crystallographic sites for the Eu in this structure.

In the complex glass-ceramic, the molybdate crystalline phase is more complex and can be formulated such as $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ with the same tetragonal structure and space group (I 41/a) as the natural mineral analogue, powellite. In this phase, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition of the Eu^{3+} indicates the presence of 2 (or even 3) additional structural sites than in the more simple composition. To understand the Eu^{3+} environment complexity, intermediate compositions were synthesized and analysed by site selective luminescence.

Under external irradiations with heavy ion beams (Ar or Pb), used to simulate the effects of the α disintegrations. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition of the Eu^{3+} luminescence spectra of the irradiated synthetic crystalline samples present generally the same pattern than the non irradiated ones but with a new band always positioned at 577.7 nm. This transition appears to be the signature of a partial homogenization of the various europium local environments to a main simpler one caused by the irradiation induced disorder. MicroRaman analyses indicate that the irradiated samples remains crystalline without reaching metamict state (intense amorphisation).

[1] M. Thomas, P. PrabhakarRao, M. Deepa, M.R. Chandran, P. Koshy, Journal of Solid State Chemistry, **182**, 203-207 (2009).

[2] S. Yan, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, X. Ren, Z. Nie, X. Wang, J. Phys. Chem. C, **111**, 13256-13260 (2007).

[3] L.H.C. Andrade, M. Siu Li, Y. Guyot, A. Brenier, G. Boulon, J. Phys.: Condens. Matter., **18**, 7883-7892 (2006).

[4] E. Cavalli, E. Bovero, A. Belletti, J. Phys.: Condens. Matter., **14**, 5221-5228 (2002).

II. Publications

1. CaMoO₄ in a molybdenum rich borosilicate glass-ceramic: a spectroscopic study (accepté)

Ceramic Transaction, volume 217 (Ceramics for Environmental and Energy Applications: Ceramic Transactions) dans le cadre du congrès Pacrim8.

CAMOO4 IN A MOLYBDENUM RICH BOROSILICATE GLASS-CERAMIC: A SPECTROSCOPIC STUDY

Clément Mendoza ; Gérard Panczer ; Dominique de Ligny
Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents Université de Lyon
Villeurbanne, France

Isabelle Bardez-Giboire ; Sophie Schuller
DEN/VRH/DTCD/SECM/LDMC CEA Valrhô Marcoule
Bagnols-sur-Cèze, France

Sylvain Peugot
DEN/VRH/DTCD/SECM/LMPA CEA Valrhô Marcoule
Bagnols-sur-Cèze, France

ABSTRACT

Calcium molybdate, CaMoO₄ (powellite) is the main micro phase crystallizing during the cooling of molybdenum rich borosilicate glasses studied for the development of future containment matrices. The composition and the structure of the vitreous and the crystalline phases of such a glass-ceramic is determinant for the long-term behaviour understanding of such a matrix. In this study Eu and Nd rare earth elements (REEs) were used as fission product (FP) and minor actinide (MA) surrogates. Raman spectroscopy based on oriented natural powellite sample spectra indicates that the crystallization direction of the tetragonal powellite dendritic crystals in the glass-ceramic was along the c axis. Microprobe and photoluminescence analyses reveal that the REEs are preferentially incorporated in the powellite micro phases associated with Sr and Na substitutions. A Ca_{0.76}Sr_{0.1}Na_{0.07}Eu_{0.01}La_{0.02}Nd_{0.02}Pr_{0.02}MoO₄ ceramic was therefore synthesized as a polycrystalline simple model and allowed to demonstrate the formation of a (CaMoO₄)_{0.76}-(SrMoO₄)_{0.1}-(NaREEMoO₈)_{0.07} solid solution.

INTRODUCTION

In order to increase the Fission Products (FP) and Minor Actinides (MA) rates (> 18.5 w%) resulting from the UOX type used fuel withdrawal in the containment glasses, some new glass compositions (HTC) are developed¹.

One of the loading rate limitations came from the molybdenum oxide low solubility (on the order of 1%) in the sodium borosilicate silica rich matrix. Beyond the solubility limit, a macroscopic liquid-liquid phase separation phenomenon conducts, during the cooling, to the formation of a low durability crystalline alkaline and alkaline-earth molybdate complex commonly named “yellow phase”^{2,3}. Because of the waste loading rate limitation (< 18.5 w%) and the optimization of the precursors chemical reactivity conditions, those phases are

avoided in the present glasses. At lower temperature in the bulk, other crystallization processes could be produced independently from the phase separation phenomenon⁴.

The study of the nucleation and growth kinetics allows to predict the long-term thermic stability of the R7/T7 type glasses^{5,6}.

A liquid-liquid microscopic phase separation mechanism appears in glasses with high molybdenum oxide and low silica contents, studied for the containment of the wastes resulting from the UMo fuels withdrawal⁷ and leads to the formation of a glass-ceramic⁸. This nucleation-growth mechanism⁹ creates at high temperature some separated phases that crystallise during the cooling to form alkaline and alkaline-earth phosphates, zircons and neodymium rich calcium molybdates¹⁰ crystalline phases.

In addition to the technological feasibility, the produced glasses quality, their chemical durability and the glassy matrix thermal stability, the behaviour under self-irradiation is one of the specifications to take into account¹¹.

Those previous studies demonstrate the possibility of powellite crystallization in a SON68 type^{5,6} or UMo¹⁰ type glasses and the conditions of such crystallization but not the real composition of the crystalline phase. The possibility of a rare earth element (REE) incorporation, the Nd, in the powellite structure is shown by Henry¹⁰ in an UMo type glass but there's no data for the SON68 type glass that contains several REEs, FP and MA capable of entering in the powellite structure. Those elements are not the only ones susceptible to form molybdates. Elements such as Sr and Na are good candidates to substitute a Ca and all those substitutions have a direct impact on the crystalline structure during the crystal formation (increasing of the cell parameters) and during its lifetime (disintegration of the MA and FP incorporated). Also crystallinity due to cation ordering can evolve with thermal history¹². A better understanding of the crystalline phase is thus fundamental to know its durability and predict its behaviour in the glass-ceramic.

Furthermore, with increasing FP and MA quantities in glasses, rare earth elements and actinides substitutions in the calcium molybdate phase could increase dramatically.

This study, prior to the study of the crystalline phases behaviour under irradiation, will focus on the spectroscopic characterisation of the REEs substituted calcium molybdate type crystalline phases by photoluminescence and Raman spectroscopy. For that purpose, a model system derivated from the SON68 glass was defined and the model glass-ceramic was obtained after an annealing at 800 °C. The composition of the crystals was determined with a microprobe. A ceramic phase with the main elements found in this analysis was synthesised as a model system for the glass-ceramic crystal phase for the future study on the crystalline phase behaviour under irradiation.

SAMPLES

Glass

For this study, the SM glass, a non radioactive composition derivated from the SON68 glass was synthesised (table I). Some elements such as Cd, Cr and Ni were removed in order to produce a less opaque glass for a better analysis with optical spectroscopic techniques such as Raman spectroscopy and photoluminescence. The Eu was added (in the place of Ce) and the concentration of Nd was increase because of their luminescent properties and their role as surrogate of the FP and the MA. Finally, the Mo concentration has been increased to enhance the CaMoO₄ crystallization.

Table I. SM Glass composition.

Oxides wt%	SM glass	Precursors
SiO ₂	46,42	SiO ₂

B ₂ O ₃	14,32	H ₃ BO ₃
Na ₂ O	10,35	Na ₂ CO ₃
Al ₂ O ₃	5,07	Al ₂ O ₃
CaO	4,12	CaCO ₃
Li ₂ O	2,02	Li ₂ CO ₃
Fe ₂ O ₃	3,07	Fe ₂ O ₃
ZnO	2,56	ZnO
P ₂ O ₅	0,29	AlPO ₄
SrO	0,35	Sr(NO ₃) ₂
ZrO ₂	2,79	ZrO ₂
MoO ₃	2,54	MoO ₃
MnO ₂	0,39	Mn(NO ₃) ₂ , 4H ₂ O
Cs ₂ O	1,11	CsNO ₃
BaO	0,63	Ba(NO ₃) ₂
Y ₂ O ₃	0,20	Y ₂ O ₃
La ₂ O ₃	0,95	La ₂ O ₃
Nd ₂ O ₃	1,67	Nd ₂ O ₃
Pr ₂ O ₃	0,48	Pr ₆ O ₁₁
Ag ₂ O	0,03	Ag ₂ O
SnO ₂	0,02	SnO
TeO ₂	0,23	TeO ₂
Eu ₂ O ₃	0,39	Eu ₂ O ₃
Total	100,00	

The glass (~600 g batch) was prepared using the reagent grade powder listed in the table I melted under air in a platinum/rhodium/yttrium crucible at 1200 °C for 3 h. It was cooled on a metallic plate for a speed cooling about 10³ °C/min.

Glass-ceramic

Orlhac⁵ showed that two morphology of CaMoO₄ can crystallize in a SON68 type glass. A needle shaped form appears between 690 and 810 °C and a small stocky bipyramidal form appears between 810 and 880 °C. The crystals must be large enough (>3x3 μm) to be easily analysed with a microprobe (in order to determine their composition) and with Raman and microluminescence spectroscopies. Based on TTT diagrams⁵, the glass-ceramic SR01 was then obtained from the S glass after a 64 h annealing at 800 °C. This annealing time is necessary to obtain large needle shaped crystals (100-1000 μm long and 10-20 μm large), the size of the bipyramids could not be increased enough (Figure 1). This glass-ceramic is thus composed by SR01 needle shaped crystals surrounding by the SR01 glassy matrix.

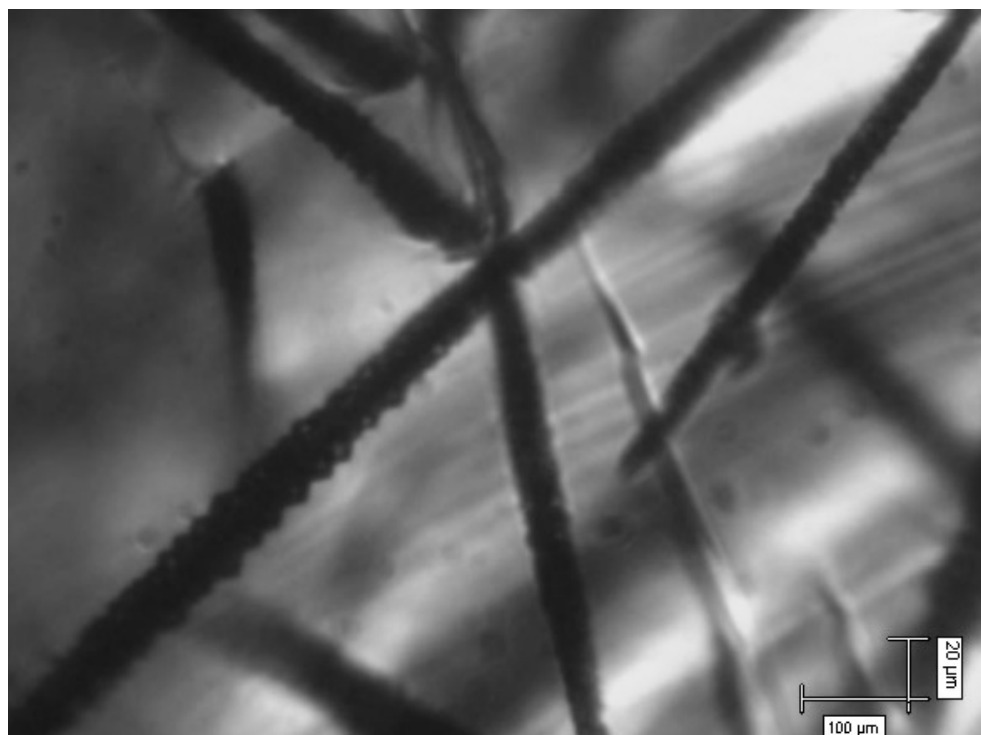


Figure 1. Optical image of the SR01 glass-ceramic (x50 magnification) with needle shaped crystals.

Ceramic

A $\text{Ca}_{0.76}\text{Sr}_{0.1}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ ceramic (CM07) was synthesised from the SR01 crystals composition (Table II) as a simple polycrystalline model.

Table II. Molar composition of the SR01 crystals and the CM07 ceramic, the number in brackets is the error on the last decimal.

Molar concentration	SR01 crystals WDS analysis	CM07 elaboration composition	CM07 EDX analysis
O	4.00	4.00	4.00
Ca	0.69 (1)	0.76	0.83
Mo	0.72 (2)	1.00	0.97
Sr	0.10 (2)	0.10	0.10
Na	0.088 (4)	0.07	0.07
Nd	0.03 (1)	0.02	0.02
Pr	0.024 (1)	0.02	0.04
La	0.021 (8)	0.02	0.02
Eu	0.007 (1)	0.01	0.01
B	0.45 (2)	0.00	0.00
Others	0.06	0.00	0.00

MoO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , SrCO_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 and La_2O_3 oxide powders (Alfa Aesar 99.0%, Fluka 99.9%, Prolabo 99.0 and 99.995%, CERAC 99.9% and Sodipro 99.9%)

were used as reactants. Powders were intimately mixed at solid state and calcined at 800 °C during 6 h under air. The resulting powder was then grounded in a planetary crusher under water during 1 hour. Finally, pellets were obtained by a cold uniaxial pressing at 130 MPa and ceramics were sintered at 1150 °C during 3h under air.

The X-Ray diffraction were used after each step in order to control the nature of the phase obtained and electronic microscopy analysis (SEM/EDX) was done on the final sintered pellet in order to determine the microstructure and the real composition (Table II) of the phases present in the ceramic. The EDX analysis was performed using wollastonite, jade, metal molybdenum, SrF₂, NdF₃ and LaB₆ standards. Eu and Pr concentrations were semi quantitatively estimated. The ceramic is homogenous, dense (densification ratio > 98%) with a little porosity (10% surfacic porosity).

Reference materials

The Na₂MoO₄ reference is a commercial ALDRICH CAS 7631-95-0 powder. The CaMoO₄ reference ceramic was synthesized with the same process as the CM07 one. XRD, SEM/EDX and Raman spectroscopy techniques confirm that this ceramic is pure and well-crystallized CaMoO₄. The CM06 reference ceramic composition is: Ca_{0.86}Na_{0.07}Eu_{0.01}La_{0.02}Nd_{0.02}Pr_{0.02}MoO₄. It's the same as CM07 but without Sr. All the synthesis process was identical to the CM07 one. XRD, SEM/EDX and Raman spectroscopy techniques confirm that this ceramic is pure and is a well-crystallized CaMoO₄ type material.

The monocrystal used as reference for the orientation Raman spectra is a 9x8x5 mm natural automorph Indian powellite monocrystal.

EXPERIMENTAL SET-UP

Oriented Raman and luminescence spectra have been recorded at room temperature on a Renishaw RM1000 microspectrometer with a 1800 grooves per mm grating. The laser (532 nm –Laser Quantum-) was focused on the sample thought a x50 Olympus objective. The signal was collected through the same objective and a 10 µm open slit in a CCD cooled by Pelletier effect. Neither the laser nor the detector are polarized. The laser is horizontally oriented and the changes of polarization were simulated with a 90° rotation of the sample. The spectra were thus described using the Porto notation: x(yR)x, where the letters outside the brackets represent respectively the laser excitation and the signal collection directions. In our system, the emitted and the collected laser have the same direction. The letters inside the brackets represent respectively the laser and the detector polarization. (x,y,z) are used when the (a,b,c) crystalline axis are known, otherwise (X,Y,Z) are used. The non polarization of the detector is represented by the R letter.

The non-oriented Raman spectra have been recorded at room temperature on a Horiba Jobin Yvon Aramis microspectrometer with a 1800 grooves per mm grating. The laser (He/Ne 632.5 nm) was focused on the sample thought a x50 Olympus objective. This excitation wavelength allows us to avoid luminescence in the Raman spectra range.

RESULTS AND DISCUSSION

Phase characterisation

The CM07 SEM/EDX analysis (table II) shows that its composition is very close to the nominal one. The ceramic is homogeneous and the XRD spectrum corresponds to a powellite type material similar to the main crystal phase of the SR01 glass-ceramic (Figure 2).

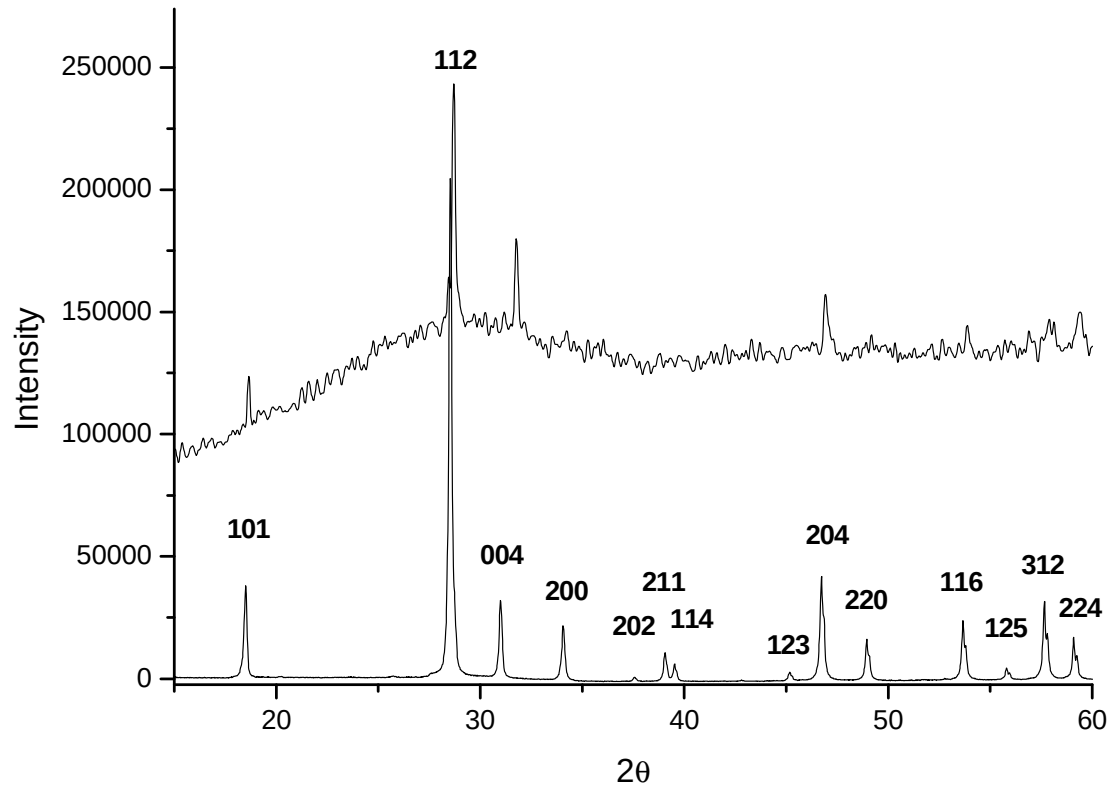


Figure 2. XRD spectra of the glass ceramic SR01 (top) and ceramic CM07 (bottom) samples. The (hkl) crystalline plans Bragg positions of the powellite are indicated.

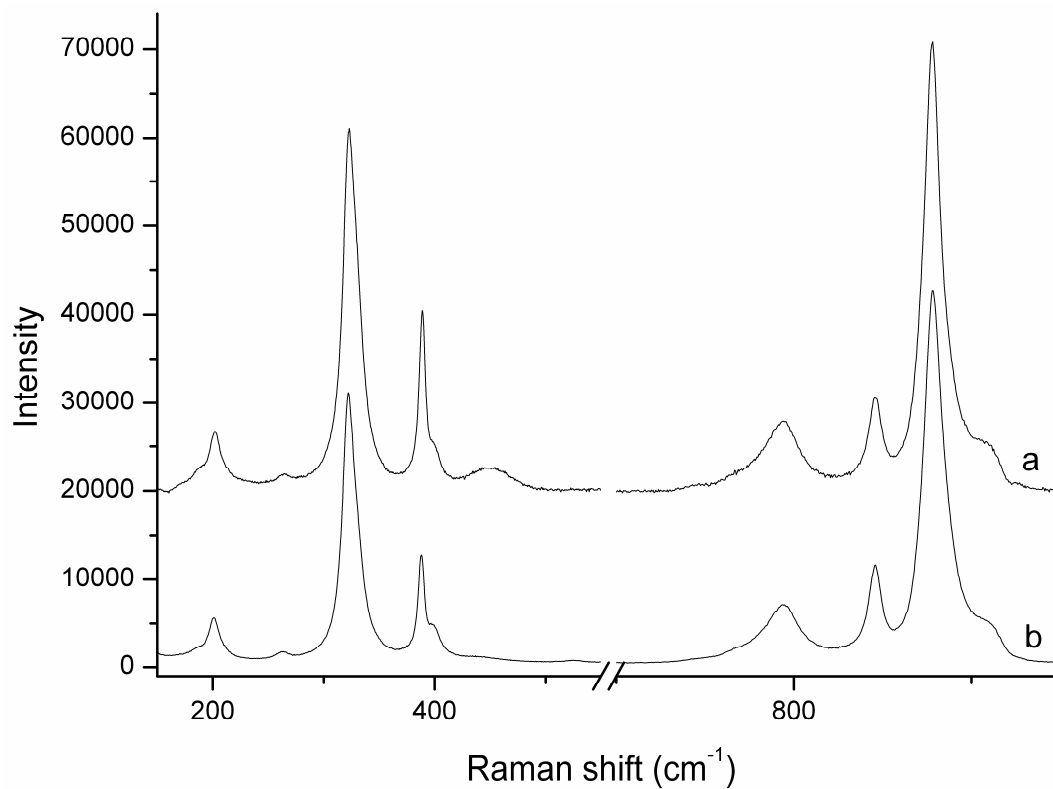


Figure 3. Raman spectra of (a) SR01 crystals and (b) CM07 ceramic.

The SR01 crystals and CM07 ceramic Raman spectra are almost the same (Figure 3). The slight differences (the broad band at 440 cm^{-1} in the SR01 crystal) could be explained by the presence of impurities in the SR01 crystals.

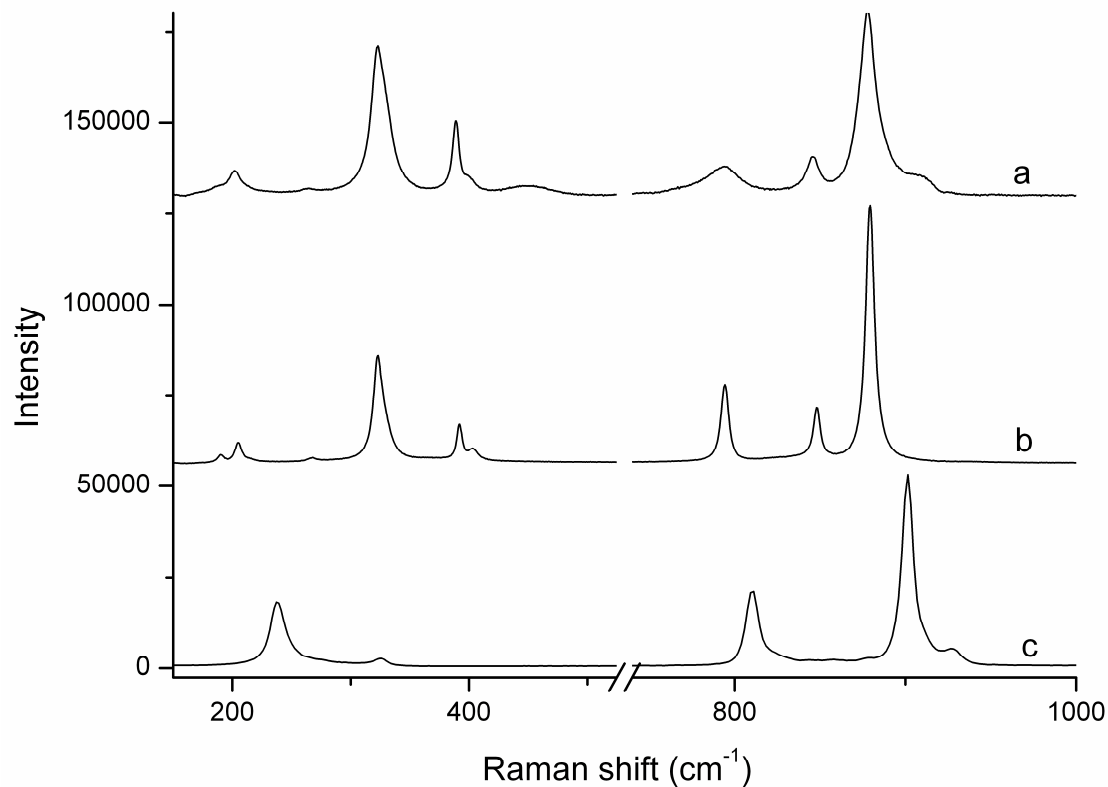


Figure 4. Raman spectra of (a) SR01 crystals and (b) CaMoO_4 ceramic and (c) Na_2MoO_4 powder.

As shown in Figure 4, the SR01 Raman spectrum fit well the one of the CaMoO_4 ceramic. The main differences are a shoulder at higher wave number for the main 880 cm^{-1} band, a slight shift at lower wave numbers of the 400 cm^{-1} bands and a band broadening (especially in the $750\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ area). This broadening suggests a lower crystallinity of the SR01 crystals and the CM07 ceramic. This lack of crystallinity can be associated with cation substitution and disorder.

The SR01 crystals and the CM07 ceramic are quite similar to powellite type crystals and the differences found when their Raman spectra are compared to the one of a pure CaMoO_4 crystal could find an explanation with substitutions in a classic powellite structure.

REEs substitution and Na^+ compensation

The incorporation of rare earth elements (REEs) such as Nd is well developed in the LED¹³ and laser crystals¹⁴⁻¹⁶ researches. The $3+$ charge of the REEs can be compensated by a mono-charged elements¹³ such as Na^+ , Li^+ or K^+ for a better integration of the REE in the crystalline structure.

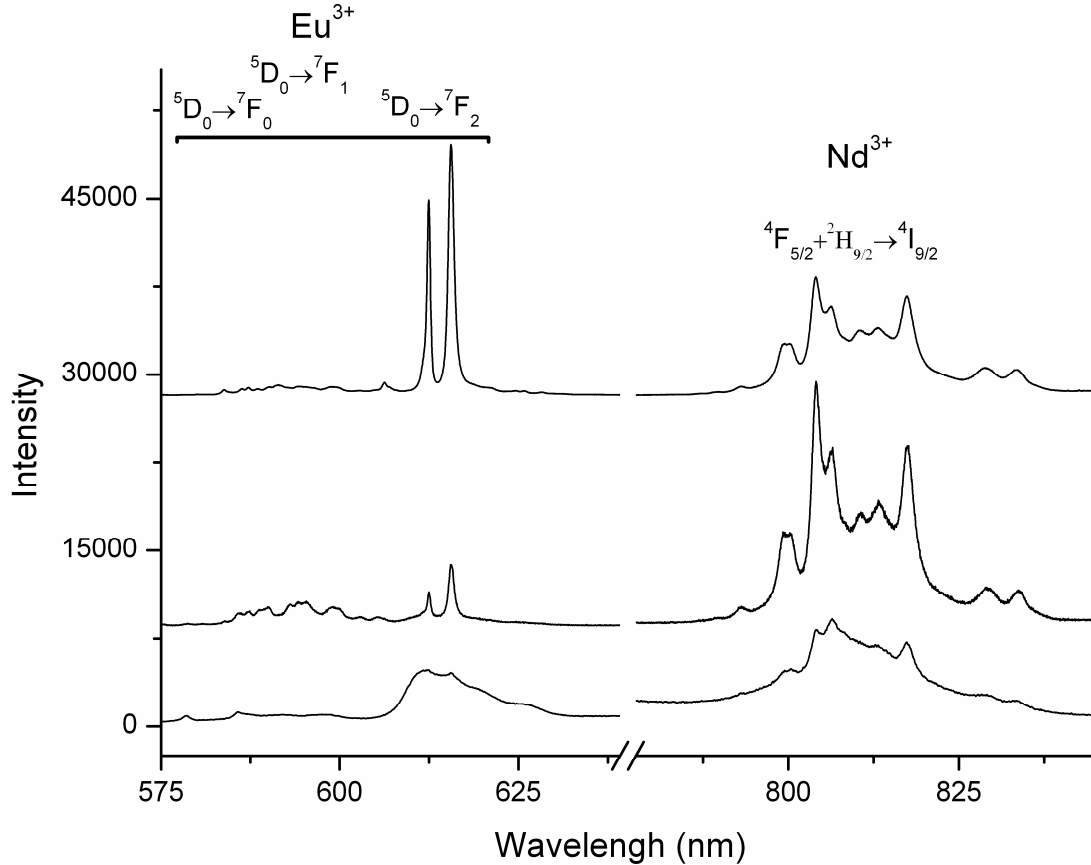


Figure 5. Luminescence spectra of CM07 (top) SR01 crystals (center) and SR01 glassy matrix (bottom) under 532 nm excitation.

In our case, several REEs could enter in the crystalline structure because of their presence in the SM glass before annealing. The luminescence of Eu^{3+} and Nd^{3+} can be seen in the SR01 glassy matrix and crystals (Figure 5) spectra but they are quite different. The crystals spectrum is more structured and this is characteristic of an incorporation of luminescent ion in a crystalline structure. The luminescence spectrum of the CM07 ceramic is very close to SR01 crystals one, the main difference being the luminescence of the ${}^7\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition that is stronger in the ceramic.

In SR01 crystals (as well as in CM07), Na concentration is roughly the same as the sum of the REEs concentrations. The Na can crystallise as a sodium molybdate Na_2MoO_4 with a cubic or orthorhombic structure¹⁷. The Figure 4 shows a Raman spectrum of a Na_2MoO_4 ceramic. Even if the shoulder of the SR01 crystals 880 cm^{-1} band is in the same wave number range than the main Na_2MoO_4 band, the other bands from the sodium molybdate could not be seen on the SR01 crystals spectrum. This confirms the results of the XRD and SEM/EDX analysis of CM07, there's only one homogenous phase that crystallizes. The Na takes the place of a Ca in the powellite structure.

The hypothesis is that in those crystals, the Na^+ is the charge compensator of the REE^{3+} in the powellite structure, creating a $\text{CaMoO}_4\text{-NaREEMo}_2\text{O}_8$ solid solution. Such solid solutions were already the subject of Monte-Carlo simulations¹⁸.

The effects of those substitutions on the crystalline structure could be seen in Figure 6 when comparing a CaMoO_4 ceramic with the $\text{Ca}_{0.86}\text{Na}_{0.07}\text{Eu}_{0.01}\text{La}_{0.02}\text{Nd}_{0.02}\text{Pr}_{0.02}\text{MoO}_4$ (CM06) ceramic. The a cell parameter increases from $5.22\text{ \AA}$ for a pure CaMoO_4 ceramic to $5.24\text{ \AA}$ for the CM06 ceramic and the c cell parameter from 11.43 to $11.47\text{ \AA}$. This unit cell dilatation isn't totally uniform (0.38% along a axis and 0.35% along c axis).

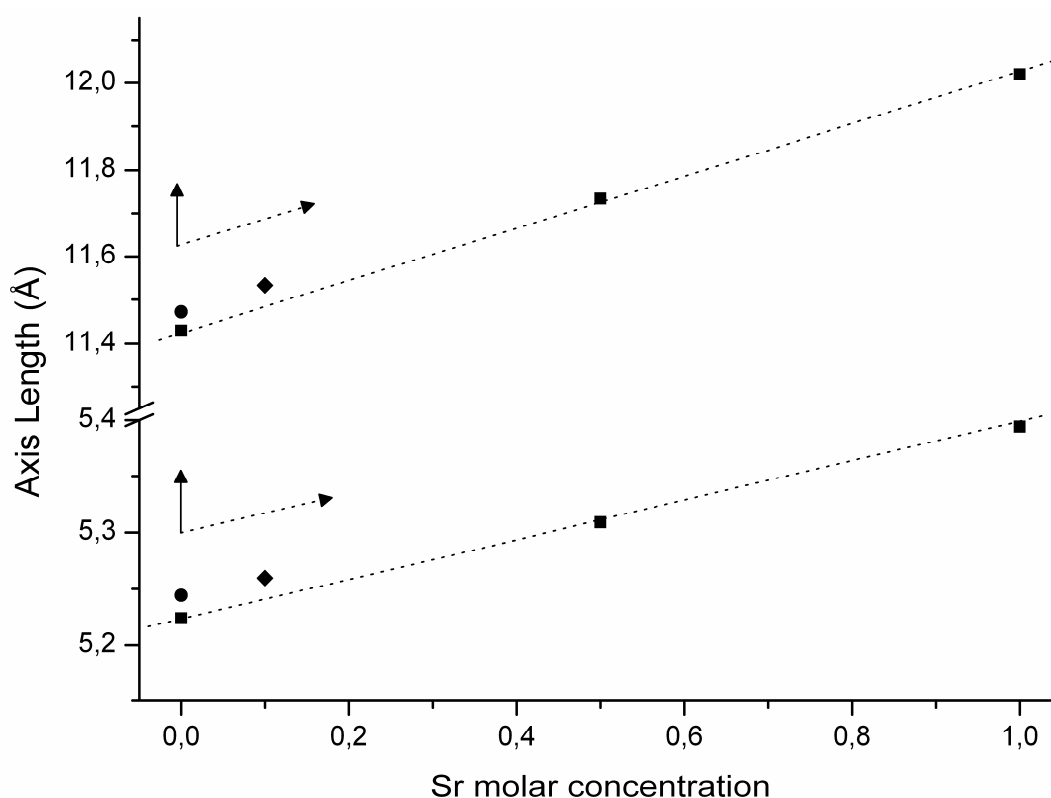


Figure 6. Variation of the a (bottom) and c (top) cell parameters. The squared black symbols represent different $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4$ crystals¹⁹. The round and the diamond-shaped symbols represent respectively the CM06 and CM07 ceramics. The shift caused by the incorporation of Na and REEs in the powellite structure is symbolized by the plain arrows, the shift caused by the incorporation of Sr by the dotted arrows.

Sr substitution

The effect on the unit cell parameters of Sr incorporation in $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MoO}_4$ solid solution can be seen in Figure 6. The a and c cell parameters grow linearly with the Sr incorporation from respectively 5.22 and 11.43 for CaMoO_4 to 5.39 and 11.73 for SrMoO_4 . This corresponds to a dilatation of 3.3 % along the a axis and 2.6 % along the c axis.

In CM07, the dilatation caused by the Sr incorporation superposes the one caused by the REEs and Na incorporation. But when the contribution of the Na and the REEs is subtracted, the CM07 ceramic has a dilatation corresponding to a $\text{Ca}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MoO}_4$ composition. This confirms the expected composition and the EDX measurement.

Finally, the SR01 crystals as well as the CM07 ceramic, could be seen as a $(\text{CaMoO}_4)_{0.76} - (\text{SrMoO}_4)_{0.1} - (\text{NaEuMoO}_8)_{0.01} - (\text{NaLaMoO}_8)_{0.02} - (\text{NaNdMoO}_8)_{0.02} - (\text{NaPrMoO}_8)_{0.02}$ solid solution.

Crystallization orientation

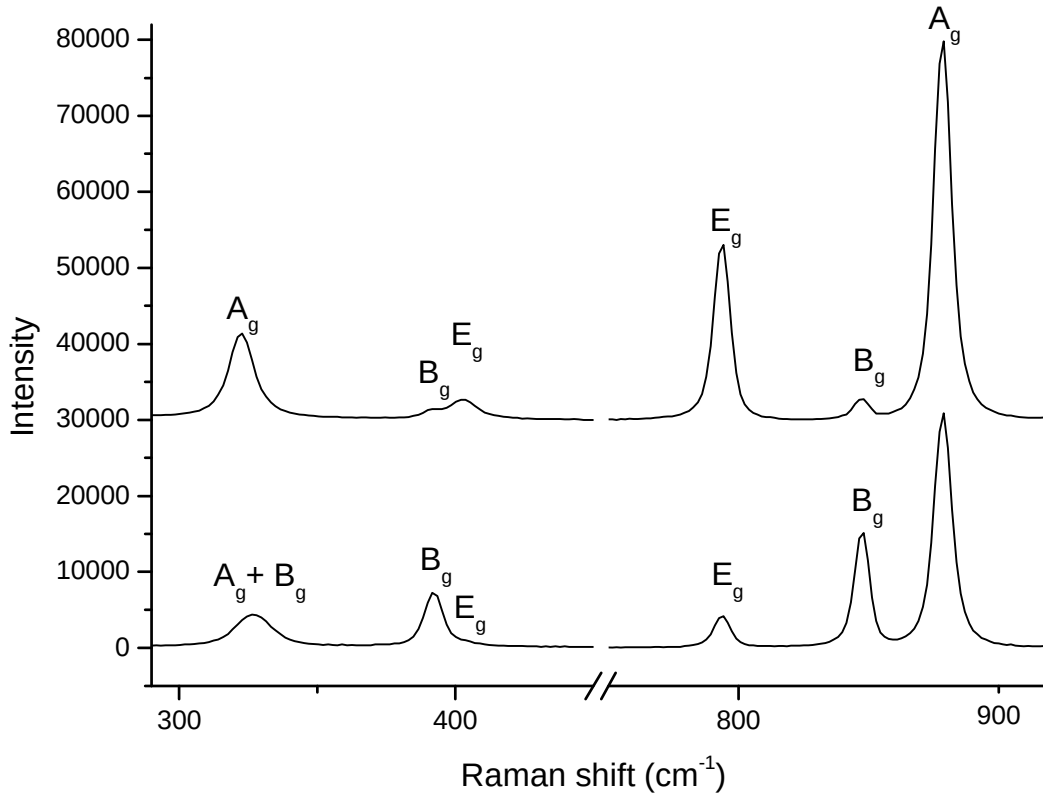


Figure 7. Oriented Raman spectra of a natural powellite monocrystal. Top to bottom: $x(zR)x$ and $z(xR)z$.

The powellite crystallizes in the tetragonal $I 4_1/a$ space group²⁰. In order to identify their growth direction during devitrification and annealing, polarized Raman spectra were recorded. Each orientation was indexed according Porto notation²⁰: crystallographic direction parallel to the laser beam and to the scattering light collection are indicated out of the brackets and direction of polarization, in the brackets (nb. In our case the scattered light is randomly collected and anoted R). The anisotropy can be seen on the Raman spectra of a oriented monocrystal (Figure 7). Depending on the laser polarization and the sample orientation, some vibrational modes will be extinct. Tallying with the conclusion of Porto and Scott²⁰, the B_g modes for a $x(zR)x$ orientation, and the E_g modes for a $z(xR)z$ orientation tend to be extinct. The B_g modes are enhanced for the $z(xR)z$ orientation.

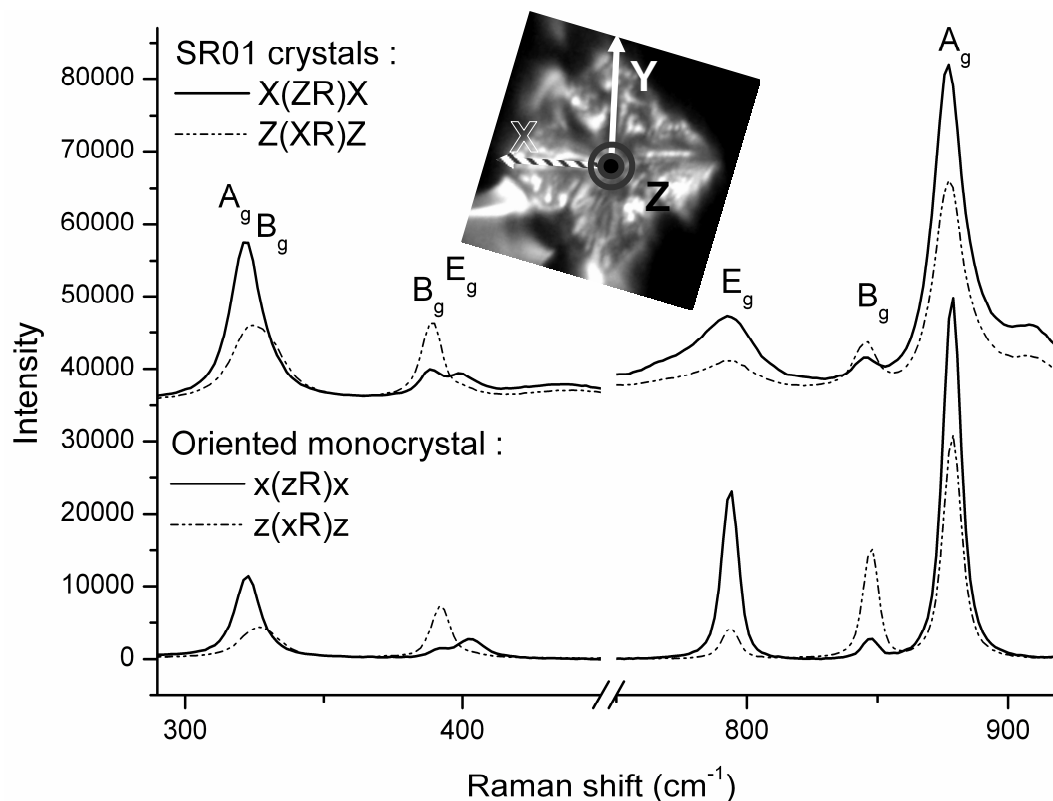


Figure 8. Comparison of the oriented Raman spectra of the SR01 crystals (top) and a CaMoO_4 natural monocystal. For the SR01 crystals (optical image on top), the Z axis was defined along the growth axis.

In the SR01 glass-ceramic, the crystals are needle shaped. Because of the anisotropy of the crystalline structure, the crystallisation direction of the needles can have a direct impact on their behaviour in particular under irradiation.

In order to determine this direction, axis were arbitrary plotted on a transversal cut of a crystal for an oriented Raman spectroscopy study: the Z axis along the crystallization direction, X and Y perpendicularly to it (Figure 8). For the Z(XR)Z spectrum, the A_g modes decreased and the B_g modes enhanced as in a z(xR)z spectrum. This result is confirmed by the B_g modes extinction for the X(ZR)X spectrum which correspond to an x(zR)x spectrum. The arbitrary Z axis is the c axis in the tetragonal powellite cell. The X and Y axis equal to the a axis. Finally, the needles crystallize along the c axis. Dendritic crystals characterize crystallization constrained by diffusion processes.

CONCLUSION

The Eu^{3+} luminescence shows very little differences between the SR01 crystals and CM07 ceramic spectra but as this luminescence is very sensitive to the Eu environment, the CM07 ceramic can be considered as a good polycrystalline model for the glass-ceramic crystal phase. This ceramic is elaborated to be implanted with heavy ion beam to study the behaviour of the crystalline phase under irradiation.

Sr, Na and REEs substitute to Ca during the crystallization of CaMoO_4 in Mo rich borosilicate SON68 type glass. The final product can be defined as a $(\text{CaMoO}_4)_{0.76} - (\text{SrMoO}_4)_{0.1} - (\text{NaEuMoO}_8)_{0.01} - (\text{NaLaMoO}_8)_{0.02} - (\text{NaNdMoO}_8)_{0.02} - (\text{NaPrMoO}_8)_{0.02}$ solid solution. While the goal is to increase the FP and MA quantities in the storage glass, further

studies must be conducted to determine if, when increasing the REEs concentration in the glass, there is a limit in their incorporation in the CaMoO_4 type phase.

ACKNOWLEDGEMENT

This work received a financing from the Region Rhône-Alpes via the MACODEV cluster.

REFERENCES

- ¹J. L. Dussossoy, S. Schuller, and T. Advocat, The formulation of new high level glasses with an increased waste loading charge, International Congress of Glass XXI (2007).
- ²R. J. Short, R. J. Hand, and N. C. Hyatt, Molybdenum in nuclear waste glasses. Incorporation and redox state Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 757, 141-143 (2003).
- ³G. Calas, M. Le Grand, L. Galois, and D. Ghaleb, Structural role of molybdenum in nuclear glasses: an EXAFS study, Journal of Nuclear Materials, 322, 15-20 (2003).
- ⁴X. Orlhac, C. Fillet, and J. Phalippou, Study of crystallisation mechanisms in the French nuclear waste glass, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 556, 263-270 (1999).
- ⁵X. Orlhac, Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme, Montpellier II, (1999).
- ⁶X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A. M. Dulac, and R. Brec, Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method, Journal of Applied Crystallography, 34, 114-118 (2001).
- ⁷R. D. Quang, V. Petitjean, F. Hollebecque, O. Pinet, T. Flament, and A. Prod'homme, Vitritrifation of HLW produced by Uranium/Molybdenum Fuel Reprocessing in Cogema's Cold Crucible Melter Waste management 2003 Symposium, Tucson, AZ (2003).
- ⁸S. Schuller, O. Pinet, A. Grandjean, and T. Blisson, Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , CaO , Journal of Non Crystalline of Solid 354, 296-300 (2008).
- ⁹S. Schuller, A. Grandjean, O. Pinet, P. Perouty, and T. Blisson, Phase separation and crystallisation in UMo glass, International Conference Atalante 2004, 21-24 juin 2004, Nîmes (France) (2004).
- ¹⁰N. Henry, P. Deniard, S. Jobic, R. Brec, C. Fillet, F. Bart, A. Grandjean, and O. Pinet, Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate, Journal of Non-Crystalline Solids, 333, 199-205 (2004).
- ¹¹S. Peugeot, J.-N. Cachia, C. Jégou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, and J.-M. Bart, Irradiation stability of R7T7-type borosilicated glass, Journal of Nuclear Materials, 354, 1-13 (2006).
- ¹²D. De Ligny, G. Panczer, D. Caurant, and D. Neuville, Contribution of neodymium optical spectroscopy to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix, Optical Materials, 30, 1694-1698 (2008).
- ¹³J. Liu, H. Lian, and C. Shi, Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Optical Materials, 29, 1591-1594 (2007).
- ¹⁴E. Cavalli, E. Bovero, and A. Belletti, Optical spectroscopy of $\text{CaMoO}_4 : \text{Dy}^{3+}$ single crystals, Journal of Physics-Condensed Matter, 14, (20), 5221-5228 (2002).
- ¹⁵L. H. C. Andrade, D. R. Ardila, L. B. Barbosa, J. P. Andreeta, M. S. Li, A. Brenier, Y. Guyot, and G. Boulon, Spectroscopic study of floating zone technique-grown Nd^{3+} -doped CaMoO_4 , Eur. Phys. J.-Appl. Phys, 29, 55-64 (2005).
- ¹⁶L. H. C. Andrade, M. S. Li, Y. Guyot, A. Brenier, and G. Boulon, Optical multi-sites of Nd^{3+} -doped CaMoO_4 induced by Nb^{5+} charge compensator, Journal of Physics-Condensed Matter, ¹⁸, 7883-7892 (2006).

- ¹⁷K. D. Singh Mudher, M. Keskar, K. Krishnan, and V. Venugopal, Thermal and X-ray diffraction studies on Na₂MoO₄, Na₂Mo₂O₇ and Na₂Mo₄O₁₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 396, 275-279 (2005).
- ¹⁸V. L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, and J. D. Gale, Subsolidus phase relations in Ca₂Mo₂O₈-NaEuMo₂O₈-powellite solid solution predicted from static lattice energy calculations and Monte Carlo simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 3509-3518 (2008).
- ¹⁹E. Gürmen and E. Daniels, Crystal structure refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄ and BaWO₄ by neutron diffraction, *Journal of Chemical Physics*, 55, 1093 (1971).
- ²⁰S. P. S. Porto and J. F. Scott, Raman spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄, *Physical Review*, 157, 716-719 (1967).

2. Self-irradiation effects in a natural uranium bearing powellite (soumis)

Soumis pour le numéro special de l'European Journal of Mineralogy consecutive à la conference EMPG 2010.

Self-irradiation effects in a natural uranium bearing powellite

Clément Mendoza¹, Gérard Panczer¹, Dominique de Ligny¹, Sylvain Peugot²,
Isabelle Bardez-Giboire², Sophie Schuller², Sergei A. Nazarov³, Alexander A. Rogojine³,
Glenn Waychunas⁴

¹ LPCML - Laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents, UMR5620 CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France, clement.mendoza@univ-lyon1.fr

² DEN/DTCD/SECM, CEA Marcoule, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France, sylvain.peugot@cea.fr

³ All-Russian Scientific Research Institute of Mineral Resources (VIMS), Staromonetnyi per, 31, Moscow, 109017, Russia

⁴ Geochemistry Department, Lawrence Berkeley National Laboratory MS 70-108B, 1 Cyclotron Road, Berkeley CA 94720, USA

Abstract

The irradiations effects on a geological time scale on the structure of a natural uranium bearing powellite (CaMoO₄) are studied using micro Raman spectroscopy. Its zonation was determined on cathodoluminescence and BSE images and its composition variations with an ICP-MS spectrometer coupled with a laser ablation device. Synthetic ceramics with various compositions were used to understand the effects of the chemical composition on the Raman spectra. A linear correlation was found between the full width at half maximum of the 880 cm⁻¹ Raman band and the global substitution on the calcium site. Some ceramics were then irradiated with 8 MeV Ar³⁺ at various fluencies to follow the impact of nuclear interactions on the crystalline structure in order to estimate the apparent remaining damage undergone by the Kazakh sample. Confocal Raman spectroscopy experiments including mapping and depth profiles reveal that the synthetic as well as the natural powellite crystals undergone radiation-induced structural disorder up to 10 dpa. Any metamict state was never observed. It was then possible to determine that the natural sample undergone up to 0.6 dpa during its geological history.

Keywords

Uranium and rare earths bearing powellite, irradiation, Raman spectroscopy, natural analogue,

1. Introduction

Powellite is a crystalline calcium molybdate that was widely studied for its optical properties in laser, phosphor or scintillator developments. Recently, this phase was also studied in the field of nuclear waste conditioning. As a matter of fact, to increase the fission products (FP) and minor actinides (MA) loading factors resulting from the UOX type used fuel reprocessing, some new glass compositions (HTC) are developed (Dussossoy et al. 2007). In such matrices, powellite crystallisation can be observed and controlled by the Mo

concentration. Moreover some previous studies also demonstrated the possibility of powellite crystallization after specific thermal treatment of some borosilicate glasses (Orlhac 1999; Orlhac et al. 2001; Henry et al. 2004; Caurant et al. 2007). Powellite seems to precipitate as well during glass corrosion (Abdelouas et al. 1997; Bosbach et al. 2009). The rare earth elements (REE) incorporation in the powellite structure was shown in several nuclear glasses (Henry et al. 2004; Mendoza et al. 2010). MA and REEs are not the only ones susceptible to substitute Ca in the molybdate phases. Elements such as Sr and Na can be present on the Ca site and all these substitutions have a direct impact on the crystalline structure. The radiation effects due to the decays of the incorporated MA and FP will overlap with these chemically induced structural variations. Moreover chemical and physical effect can mix together as for example cation-ordering evolution with thermal history (de Ligny et al. 2008). Therefore reference ceramics were synthesized to discriminate physical and chemical effects on the crystalline structure.

Furthermore, while increasing FP and MA quantities in glasses, rare earth elements and actinides substitutions in the calcium molybdate phase should also increase. As the behaviour of crystalline phases under alpha self irradiation can be various - up to total amorphisation in monazite, LaPO_4 for example (Picot et al. 2008) or only few macroscopic effects like in UO_2 matrix (Olander 1976) - a better understanding of the powellite type phase modifications under irradiation is thus important to estimate its long term durability and to predict the behaviour of the glass-ceramic.

The mineral powellite naturally occurs in Indian deposits (Nasik or Jalgaon localities) as pure centimetric, automorph and translucent monocrystals but can also be found associated with pitchblende (UO_2) and molybdenite (MoS_2) in South Kazakhstan (Bota-Burum or Kyzylsai Mo-U deposits). These last samples contain traces of U, Pb and rare earth elements (mainly Nd) substituting Ca and are supposed to have undergone self irradiations by the radionuclides incorporated inside the structure during the Devonian mineralisation approximately 360 My ago (Dahlkamp 2009).

This study focuses on the behaviour under self-irradiation during geological times of a natural Kazakh powellite nodule which contains U. Its composition was determined using an ICP-MS spectrometer coupled with a laser ablation device and its structure was characterized by micro Raman spectroscopy. Synthetic ceramics with various compositions were used to understand the effects of the chemical composition on the Raman spectra. Some ceramics were irradiated with 8 MeV Ar^{3+} at various fluencies to follow the impact of nuclear interactions on the crystalline structure and to estimate the remaining natural damage undergone by the Kazakh sample. In this study, the damage is characterized by the displacement per atom (dpa).

2. Methodology

2.1. Raman Spectroscopy

The Raman spectra have been recorded at room temperature on a Horiba Jobin Yvon Aramis microspectrometer with a 1800 grooves per mm grating. The laser (He/Ne 632.5 nm) was focused on the sample through a x100 Olympus objective. The signal was collected through a 25 μm open pinhole on a CCD cooled by Pelletier effect. This excitation wavelength allows avoiding luminescence in the Raman spectra range.

A map was acquired on the natural analogue sample, using the 1800 grooves per mm grating, in order to compare the full width at half maximum (FWHM) of the ν_1 [MoO_4] isolated tetraedra main Raman band of this sample with the synthetic ceramics. To follow the variations of the full width at half maximum on a large area of the sample, a second map was acquired with a 600 grooves per mm grating allowing to mapping a 30 μm x 100 μm area with a step of 1 μm (around 30,000 spectra).

2.2. LA-ICPMS

The quantitative composition analysis were done at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand University) using an Agilent 7500 ICP-MS spectrometer coupled with a laser ablation device using a 193 nm Resonetics M-50E excimer.

2.3. Natural sample

The studied natural samples are submillimetric nodular crystallites from the U-Mo Bota Burum deposit in Kazakhstan. One of them was polished. Optical cathodoluminescence and back scattered electron (BSE) images show clearly that the sample is zoned (Figure 1). As this sample incorporated too much common lead during its crystallization, it is impossible to estimate its age. This study presents therefore an alternative method to estimate the damage received by this sample during the geological times.

2.4. Synthetic samples

Six ceramics with different chemical compositions were elaborated (Table 1). There are chosen to simulate the common Ca substitution observed in natural samples and effects of the REEs incorporation.

MoO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, SrCO₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Eu₂O₃ and La₂O₃ oxide powders (Alfa Aesar 99.0 %, Fluka 99.9 %, Prolabo 99.0 and 99.995 %, CERAC 99.9 % and Sodipro 99.9 %) were used as reactants. Powders were intimately mixed at solid state and calcinated at 800 °C during 6 h under air. The resulting powder was then grounded in a planetary crusher under water during 1 hour. Finally, pellets were obtained by a cold uniaxial pressing at 130 MPa and ceramics were sintered at 1150 °C during 3 h under air.

2.5. Irradiations

Two ceramic, the non compensated Eu mono doped powellite P2 and the compensated multi REE doped powellite P6, were selected to be irradiated with 8 MeV Ar³⁺ at 4 different fluencies (10¹⁴, 5x10¹⁴, 1.2x10¹⁵ and 1.2x10¹⁶ ions.cm⁻²) using the Van de Graff accelerator of the Nuclear Physic Institute in Lyon..

3. Experimental Results

3.1. Effects of the sample chemical composition on the molybdate Raman vibrational modes

As the powellite crystallizes in the tetragonal I 4_{1/a} space group (Gürmen and Daniels 1971), its Raman spectra is strongly influenced by its orientation (Porto and Scott 1967; Mendoza et al. 2010). The progressive incorporation of various substituted elements in the powellite affects as well its crystallinity. The disorder generated influences the position and the full width at half maximum (FWHM) of the Raman bands. The ν_1 [MoO₄] main Raman band (880 cm⁻¹, A_g mode) is the less affected by the orientation effects and was then chose to compare the different samples.

After the acquisition of 10 Raman spectra for each ceramic composition, the FWHM of the 880 cm⁻¹ Raman band was determined using a Gauss-Lorentz fit. As shown in Figure 2, the FWHM can be plotted as a linear function of the percentage of substitution on Ca site. The nature of the element substituted seems to have no significant effect. This linear function will be use as a model to evaluate the natural Kazakh sample.

3.2. Effects of external irradiations on the molybdate Raman vibrational modes

To evaluate the damage caused by the Ar implantation, , the number of displacement per atom induced by implantation (dpa) was calculated for each fluences with the SRIM

(Stopping and Range of Ions in Matter) software (Ziegler et al. 1985). Figure 3 shows the variation of the dpa versus the depth for the maximal fluency, $1.2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻². The dpa increases with depth up to 3 μ m where the nuclear damage is maximum.

Figure 4 shows the variation of the 880 cm⁻¹ Raman band FWHM versus the dpa for two ceramic compositions. For dpa values up to 1, the 880 cm⁻¹ Raman band FWHM, was obtained from the surface spectra of the irradiated ceramics at various fluencies. As the confocal micro-Raman spectroscopy has a 1.5 μ m depth resolution, the dpa was averaged over this depth. For higher values of dpa, the FWHM was obtained using a Raman spectroscopy depth profile at the fluency of $1.2 \cdot 10^{16}$ ions.cm⁻².

The effect of the Ar irradiation on the Raman spectra induces a shift of the Raman bands and an increase of the FWHM. Two evolution steps of the FWHM seem to be observed, a first one up to 1 dpa and a second one between 1 to 10 dpa. Around 10 dpa a saturation effect seems to be observed, and the two ceramic compositions tend to the same 880 cm⁻¹ band FWHM around 18 cm⁻¹. The low initial FWHM of the simplest ceramic composition P2 (around 6 cm⁻¹) increases by 200 % while only 40% of increase is noticed for a more substituted ceramic P6 with an initial FWHM of 13 cm⁻¹.

From such broadening, it seems that the final irradiated state of a powellite type crystal do not depend any more on the amount of incorporated elements but is controlled by the molybdate architecture of the powellite irradiated crystalline structure. The memory of the chemical composition differences between P2 and P6 is overcome by the irradiation induced disorder.

As the powellite crystallizes in the tetragonal structure, orientation effects on polarised Raman spectra are currently observed (Porto and Scott 1967; Mendoza et al. 2010). These effects are still observed after irradiation with the highest argon fluency (Figure 5). This result indicates that, even after a high irradiation damage of several dpa, the final state of the P6 and the P2 ceramic is still crystalline, preserving its anisotropy.

3.3. Variation of the chemical composition of the Kazakh sample

The LA-ICPMS profile (Figure 6) shows high variations of chemical composition in the Kazakh sample. Almost pure cores (around 0.015 % of substitution on Ca site) that are in dark grey on the BSE SEM picture (Figure 1) are surrounded first by U and then by Pb rich rims containing as well high REEs concentration. The zonation consists in a succession of high-rich REEs zones with slight variations of the chemical composition reaching the U-rich grain boundary. The total substitution rate on Ca site varies from 1 % in the cores to 6 % in the highest REEs concentrated zones.

3.4. Raman mapping

The high resolution mapping (Figure 7) of the 880 cm⁻¹ Raman band FWHM shows the same kind of zonation revealed on the BSE micrograph. The dark zones of the Raman mapping indicate low values of FWHM which seem to correspond to “light” BSE areas and low substituted zones in the LA-ICPMS profile. The zones with the highest width appear to be the more substituted ones. This is in agreement with the increase of the FWHM with the incorporation of elements in the structure demonstrated by the various synthetic powellite ceramics (Figure 2). Thus, the variations of the sample chemical composition have an important impact on the FWHM of the main Raman band.

4. Discussion about the damage accumulated in the Kazakh sample due to alpha decay self-irradiation

4.1. Interpretation of the Kazakh sample Raman spectra variations

Using the chemical calibration determined in 3.1 (Figure 2) and the total substitution rate measured in the Kazakh sample (Figure 6), we calculated the theoretical FWHM of the 880 cm^{-1} band along the Raman profile (Figure 8). The subtraction of the calculated to experimental FWHM shows that other contribution exists in the experimental FWHM.

This excess of FWHM does not match with the total incorporation rate in the sample (Figure 9) but perfectly match with the uranium concentration of the sample. As the concentration of U in the structure is really low, this can not be due to a chemical effect of the incorporation of U on the crystalline structure. Therefore this is certainly more linked to the effect of the disorder induced by the U alpha decays.

4.2. Estimation of the dose undergone by the Kazakh sample

Considering the hypothesis that the damage process is the same in the natural sample and in the irradiated ceramics, the dpa held by the natural sample can be estimated (Figure 10). A maximum Raman FWHM of around 12 cm^{-1} is measured on the profile in the U rich areas where the substitution rate is around 5 %. To estimate the maximum dpa sustained by the natural sample, the FWHM vs. dpa curve (Figure 4) of the P2 ceramic which has a 1 % substitution rate was preferred to the P6 one which has a 24 % substitution rate. This difference between the 1 % of the ceramic and the 5 % of the natural sample leads to a slight overestimation of the dpa. The maximum value of the dpa can then be estimated between 0.4 and 0.6. These high values of dpa are characteristic of the U rich zones. In the main part of the sample the dpa values is close to zero which is in agreement with the very low U content.

5. Conclusion

The micro Raman spectroscopy analyses on natural uranium bearing powellite crystal allowed an estimation of the impact of self-irradiation accumulation during geological times in a powellite structure.

Some reference ceramics were synthesized to evaluate the effect of chemical incorporation of rare earth elements on the Raman spectra. Ar irradiations of these ceramics were performed to simulate the damage induced by the uranium alpha decays.

Either chemical incorporation or Ar irradiations induce the same effects on the main Raman band situated at 880 cm^{-1} , i.e. band broadening and shifting. The external irradiations experiments performed on different ceramics with various compositions show that a similar partially crystalline final state is achieved.

By comparing the FWHM of the natural uranium bearing powellite with the ones of the different ceramics synthesized and then irradiated, it was possible to estimate the dpa overcome by the natural Kazakh sample. The maximum values of dpa were localized in uranium rich zones and were estimated around 0.4. As observed on the synthesized ceramics, this natural sample is still crystalline even after more than 300 My of self or external natural irradiation.

References:

- Abdelouas, A., J.-L. Crovisier, et al. (1997): Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl_2 solution. *Journal of Nuclear Materials* 240, 100-111.
- Bosbach, D., B. Luckscheiter, et al. (2009): High level nuclear waste glass corrosion in synthetic clay pore solution and retention of actinides in secondary phases. *Journal of Nuclear Materials* 385, 456-460.

- Caurant, D., O. Majerus, et al. (2007): Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of SiO₂-Na₂O-CaO-B₂O₃ Glasses. *Journal of American Ceramic Society* 90, 774-783.
- Dahlkamp, F. J. (2009): Uranium deposits of the world. Springer.
- de Ligny, D., G. Panczer, et al. (2008): Contribution of neodymium optical spectroscopy to the crystal growth study of a silicate apatite in a glassy matrix. *Optical Materials* 30, 1694-1698.
- Dussossoy, J. L., S. Schuller, et al. (2007): The formulation of new high level glasses with an increased waste loading charge. *International Congress of Glass XXI*.
- Gürmen, E. and E. Daniels (1971): Crystal structure refinement of SrMoO₄, SrWO₄, CaMoO₄ and BaWO₄ by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics* 55, 1093.
- Henry, N., P. Deniard, et al. (2004): Heat treatments versus microstructure in a molybdenum-rich borosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids* 333, 199-205.
- Mendoza, C., G. Panczer, et al. (2010): CaMoO₄ in a Molybdenum Rich Borosilicated Glass-ceramic: A Spectroscopic Study. *Ceramic Transactions* accepted.
- Olander, D. R. (1976). Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. Technical Report TID-26711-P1. Berkeley (USA), Dept. of Nuclear Engineering California Univ
- Orlhac, X. (1999). Etude de la stabilité thermique du verre nucléaire. Modélisation de son évolution à long terme. Ph.D. Thesis. Montpellier, Montpellier II.
- Orlhac, X., C. Fillet, et al. (2001): Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 34, 114-118.
- Picot, V., X. Deschanel, et al. (2008): Ion Beam Radiation Effects in Monazite. *Journal of Nuclear Materials* 381, 290-296.
- Porto, S. P. S. and J. F. Scott (1967): Raman spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄. *Physical Review* 157, 716-719.
- Ziegler, F., J. P. Biersack, et al. (1985): The stopping and range of ions in matter. Pergamon Press, New-York.

Titles of tables:

Table 1: Chemical formula of the powellite-type ceramics synthesised in this study.

Tables:

Table 1:

Sample nb.	Ca	Sr	Na	Eu	La	Nd	Pr	MoO ₄
P1	1							1
P2	0.99			0.01				1
P3	0.96		0.02	0.02				1
P4	0.86	0.1	0.02	0.02				1
P5	0.86		0.07	0.01	0.02	0.02	0.02	1
P6	0.76	0.1	0.07	0.01	0.02	0.02	0.02	1

Figure captions:

Figure 1: Optical cathodoluminescence (a) and SEM BSE (b) images of the polished section of the Kazakh sample.

Figure 2: Evolution of the powellite $[\text{MoO}_4]$ 880 cm^{-1} main Raman band FWHM with the atomic substitution on Ca site. Six ceramics were used: P1, P2, P3, P4, P5 and P6.

Figure 3: Variation of the dpa (SRIM calculation) versus depth for an 8 MeV Ar^{3+} irradiation in a CaMoO_4 with a fluency of $1.2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$.

Figure 4: Variation of the 880 cm^{-1} Raman band FWHM as function of the dpa after a 8 MeV Ar^{3+} irradiation on P2 (grey) and P6 (black) ceramics. For dpa values up to 1, the FWHM was obtained with spectra acquired on the surface of ceramics irradiated with various fluencies, for higher values of dpa, the FWHM was obtained using a Raman spectroscopy Z profile on both ceramic compositions irradiated by $1.2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$.

Figure 5: Raman spectra of 8 MeV Ar^{3+} irradiated ($1.2 \cdot 10^{16}\text{ ions.cm}^{-2}$ fluency) multi doped REEs P6 ceramic crystals with laser excitation along a (grey) and c (black) axis ($\lambda_{\text{excitation}}=633\text{ nm}$).

Figure 6: (a) Position of the laser impacts (black circles) on a SEM BSE picture of the kazakh powellite. (b) Concentration of U (grey circles), Pb (black circles), REEs (grey squares) and total substituted elements (black squares) in the sample along the profile.

Figure 7: (a) BSE SEM micrography of the Kazakh sample and (b) the corresponding Raman mapping. The Raman mapping was made with a $1\text{ }\mu\text{m}$ step and each pixel shows the 880 cm^{-1} Raman band FWHM of the corresponding spectrum The FWHM varies from 9 cm^{-1} (min) in dark grey to 12 cm^{-1} (max) in light grey.

Figure 8: FWHM of the main $[\text{MoO}_4]$ Raman band a) measured along the profile (top) and b) calculated with the chemical calibration (circles). The third line (squares) represents the excess of FWHM (c) present in the Kazakh sample which is the difference between the two first ones.

Figure 9: Comparison of the FWHM excess (squares) with the total (circles) and the U (stars) substitution incorporation rate.

Figure 10: Variation of the estimated dpa values along the profile.

Figures

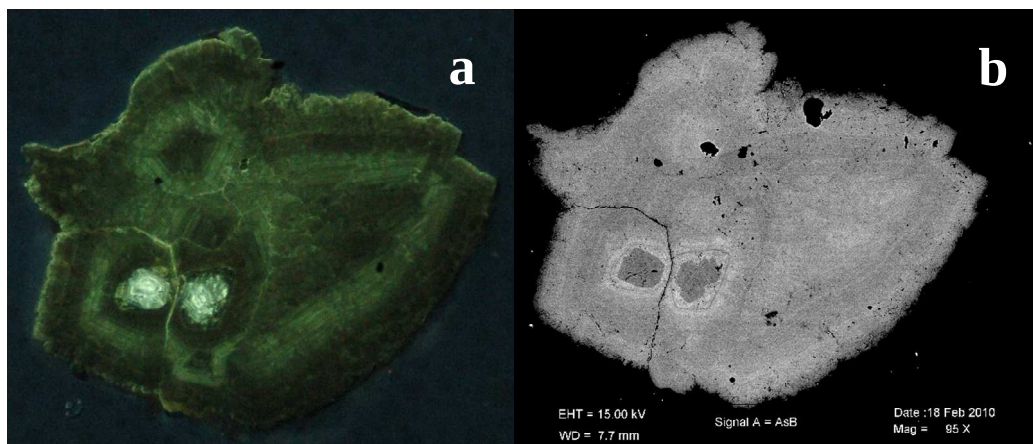


Figure 1

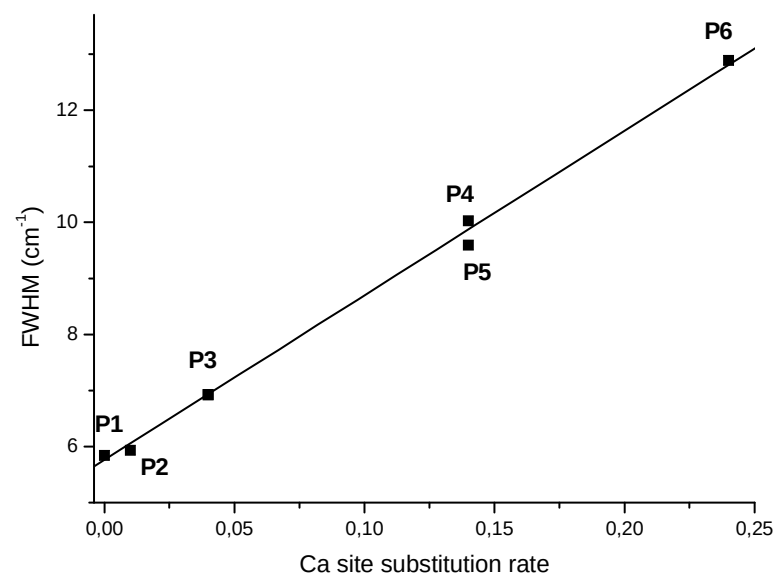


Figure 2

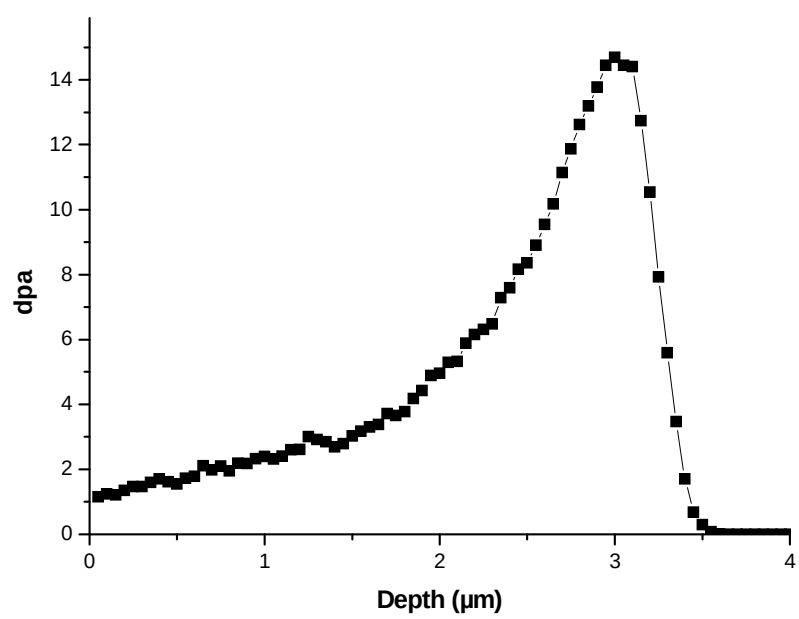


Figure 3

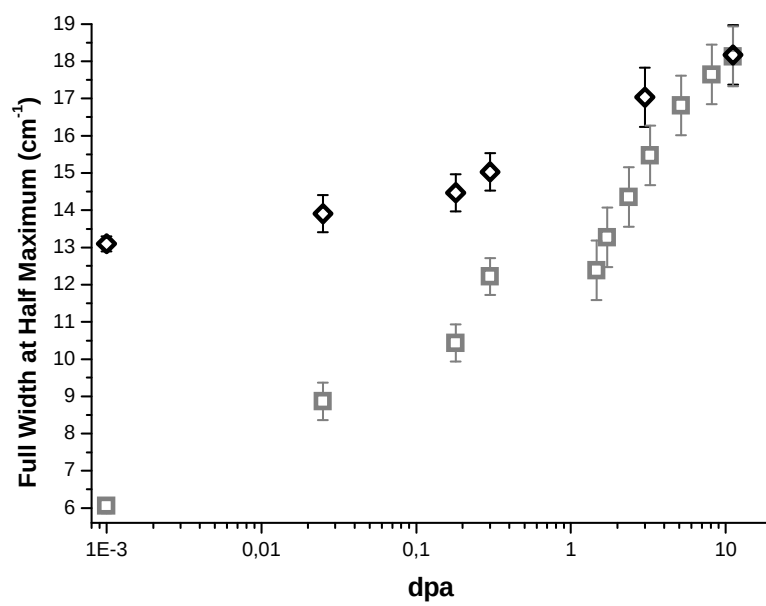


Figure 4

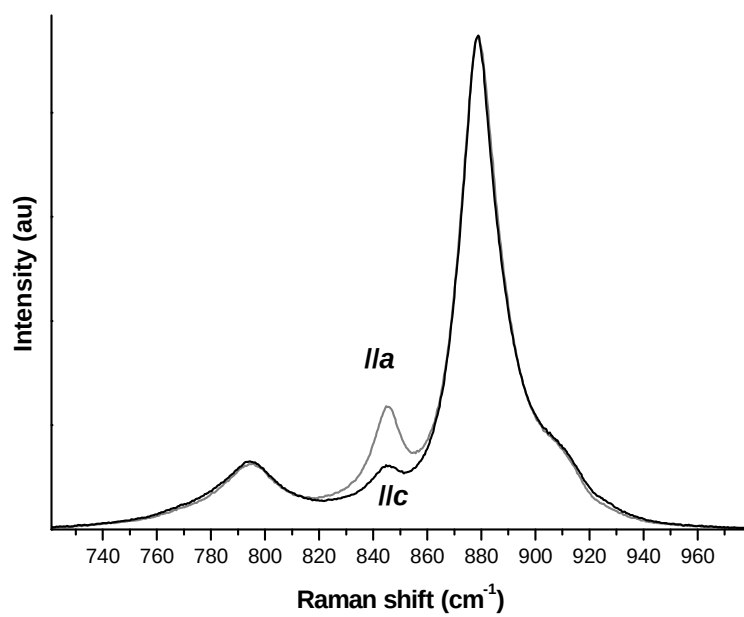


Figure 5

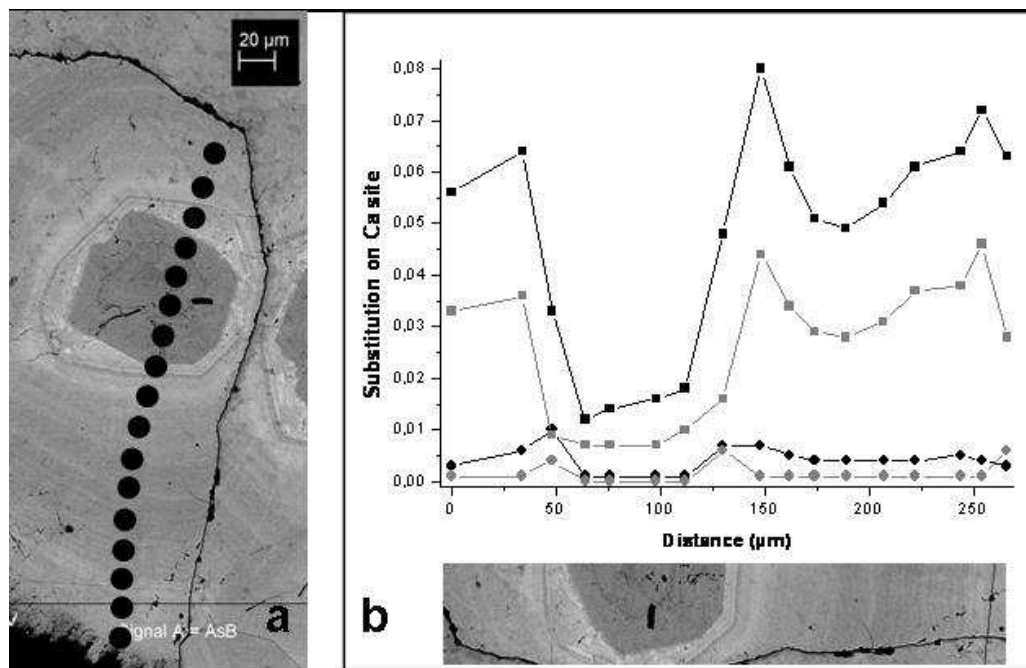


Figure 6

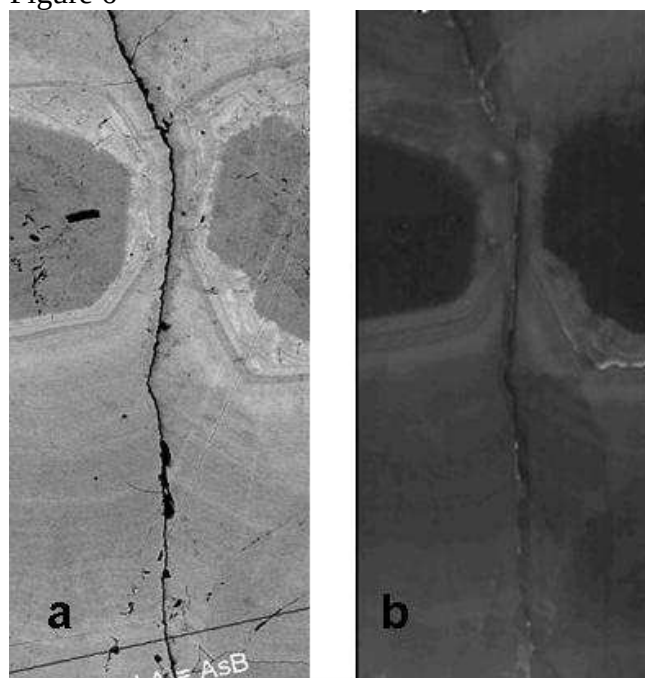


Figure 7

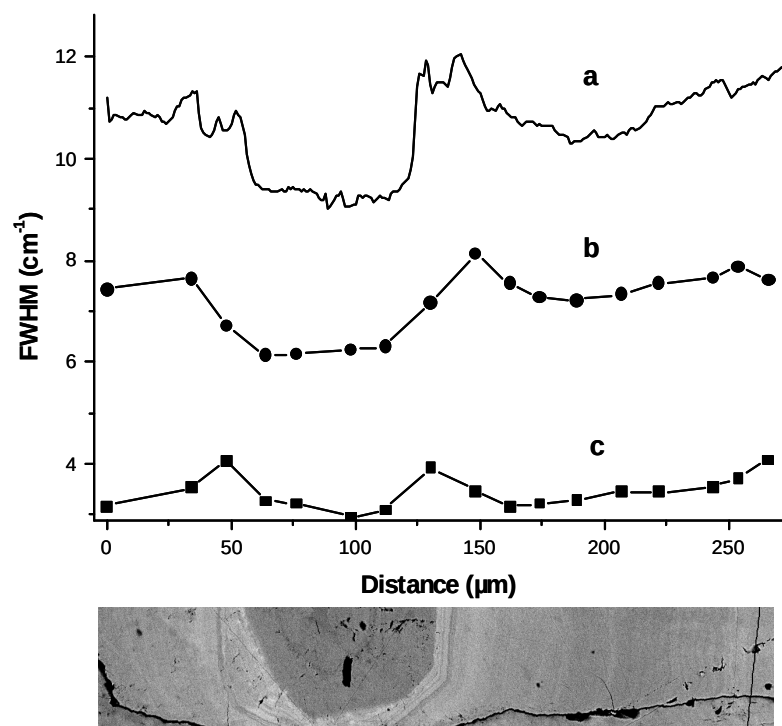


Figure 8

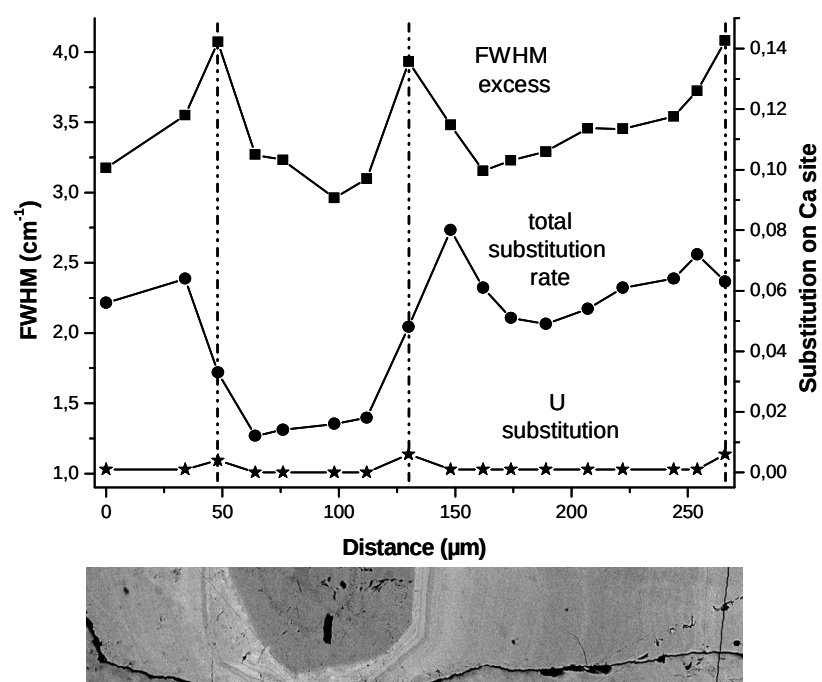
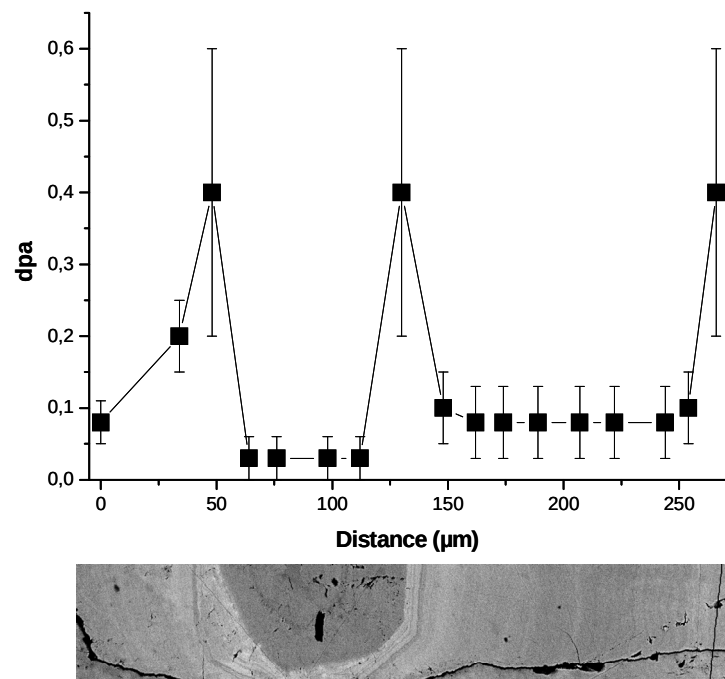


Figure 9



Figure