

Effets des rayonnements ionisants sur la matière

Emmanuel Balanzat

CIMAP, CEA-CNRS-ENSICAEN-UCN, BP 5133, F-14070 Caen cedex 5.

balanzat@ganil.fr



CNRS/INP CEA/DRF/IRAMIS ENSICAEN
UCBN



Les conséquences sont gouvernées

Dépôt d'énergie

X

Réponse du système

dE/dx or TEL

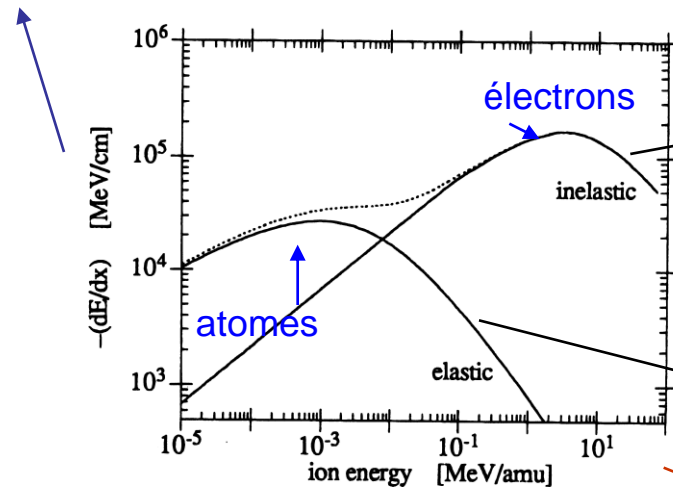


figure 27: Comparison between elastic and inelastic stopping powers (projectile : xenon, target : aluminium).

Très matériau dépendant
 Effets électroniques transitoires
 (création de paires électron trou)
 Effets permanents
 (déstabilisation de la liaison atomique)
 Radiolyse

Universelle
 Processus balistique
 Irrad électrons $E_{min} \approx 0.5 \text{ Mev}$

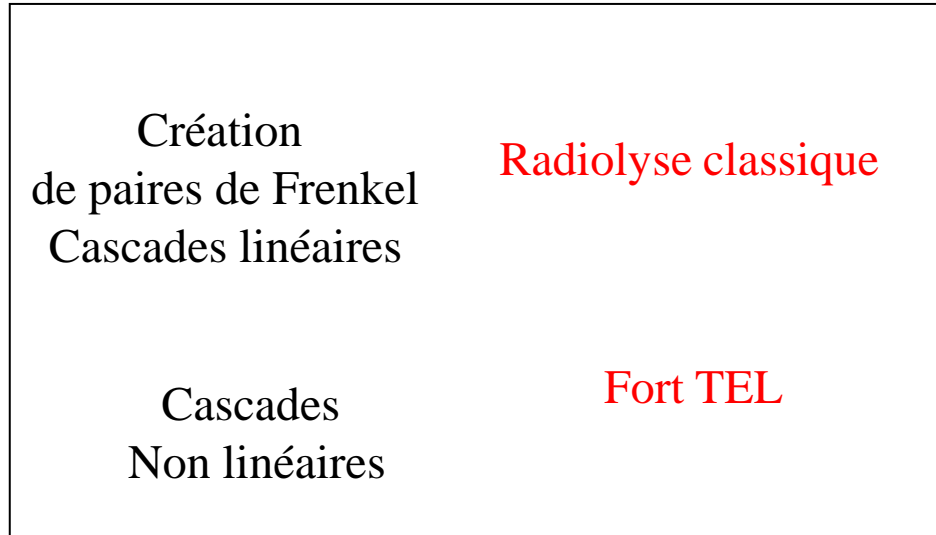
$$\text{MeV/A} = \frac{1}{2} v^2$$



Effets d'irradiation dans les solides

Dépôt d'énergie

Atomes du réseau électrons



Perturbation

faible
régime linéaire

forte
régime non -linéaire

« universel » Dépend de la cible

$$\text{endommagement} = \text{Dépôt d'énergie} * \text{efficacité}$$

Rôle des particules secondaires

particule	charge	interaction		Particule secondaire	Pénétration
		noyaux	électrons		
γ	0	non	oui	électrons	Très grande
n	0	oui	non	Ions de la cible (atomes étrangers)	grande
e^-	-	oui (un peu)	oui	électrons	modérée
ions	+	oui	oui	électrons Ions de la cible (atomes étrangers)	petite

Matériaux sous irradiation

Utilisation des modifications induites: effet est bénéfique

Comprendre et prédire les effets: matériaux soumis à l'irradiation

Effets néfastes

	Matériaux soumis à l'irradiation	Utilisation des modifications induites
X- γ	Réacteurs nucléaires (câbles, joints , peintures) Accélérateurs (câbles) Déchets nucléaires	Stérilisation polymérisation radiothérapie
électrons	Décroissance β -(déchets nucléaires) Espace	« Polymer processing » polymérisation radiothérapie
neutrons	Réacteurs nucléaires	Dopage par transmutation
neutrons très grande énergie	Rayons cosmiques (électronique au sol)	
Ions (keV)	Recul α - Déchets nucléaires Plasma réacteurs de fusion	SIMS, nettoyage des surfaces
Ions (MeV)	Décroissance α -(déchets nucléaires)	IBA
Ions de très grande énergie (100 MeV)	Fragments de fission Espace (électronique embarquée)	ITT Hadronthérapie (Archade)

Les moyens d'irradiation « académiques » les accélérateurs

Accélérateurs électrons

Palaiseau LSI Sirius
SRMA Saclay HVTEM
Orsay LCP Elyse
Saclay ALIENOR
Poitiers IC2mP

Microfaisceaux

Saclay Microsonde nucléaire
Bordeaux CEMBG AIFIRA

Accélérateurs ions moyenne énergie (électrostatiques)

(analyse par faisceaux d'ions)

Saclay SRMP JANNus YVETTE
Saclay SRMP JANNus JAPET
Saclay SRMP JANNus EPIMETHE
Orsay CSNSM JANNus ARAMIS
Strasbourg ICUBE
Lyon IPNL 4 MeV
Orléans CEMHTI Pelletron
Paris INSP SAFIR
Orsay IPNO Tandem

Accélérateurs ions grande Énergie (cyclotrons)

Orléans CEMHTI Cyclotron
Nantes Arronax
Caen GANIL IRRSUD, SME, HE

Accélérateurs ions basse énergie (implanteurs)

Caen GANIL ARIBE
Poitiers PPRIME
Orsay CSNSM JANNus IRMA
Strasbourg ICUBE
Toulouse CMES
Lyon IPNL



ONERA Toulouse?

Industrie microélectronique

Electrons « industriel »



L'accélérateur Van de Graaff **VULCAIN** délivre des électrons de 0,5 à 2,5 MeV. Il permet de tester les matériaux de faibles épaisseurs comme les câbles électriques ou les revêtements de peintures et d'étanchéité. Notamment dans le cadre des simulations « d'accident grave », des doses de plusieurs dizaines de MGy à des débits de dose de 100 kGy/h et plus, peuvent être délivrées.

Labra Saclay



ebeam Lamps

ebeam

Aérial Strasbourg

Traitement des polymères (Acome-Mortain)

Gamma

GAMMATEC Marcoule



POSEIDON est un irradiateur industriel de type piscine, autorisé pour le stockage de 37.000 TBq de Cobalt 60. La puissance de cet irradiateur est suffisante pour obtenir dans des géométries particulières, un débit de dose dans la casemate de l'ordre de 1 à 10 kGy/h sur un volume expérimental de 200 litres.

Labra Saclay

Ionisos

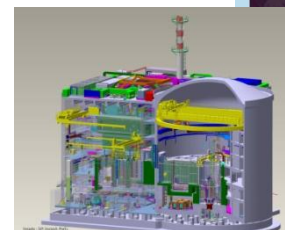
e⁻ : Chaumesnil (près de Troyes): 10 MeV, 28 kW
Gamma Dagneux (près de Lyon)

Réacteurs (n+gamma)

Triton VINKA
Fontenay aux Roses



OSIRIS
Saclay (<2015)



Le réacteur de recherche
Jules Horowitz
Cadarache (>2021)



Crédit Serge Bouffard



Effets des rayonnements ionisants
sur la matière
=
Radiolyse

Quelques caractéristiques \neq chocs élastiques

- 1) La radiolyse n'est pas universelle, pas prédictible
- 2) Elle dépend de la température
- 3) Elle a une dynamique temporelle étendue (*accélérateurs pulsés*)
- 4) Peut ne concerner qu'un seul sous réseau
(souvent les anions)

Conditions pour la radiolyse

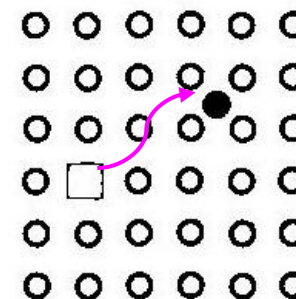
- 2) L'énergie doit se localiser sur un site
piégeage des porteurs
- 3) *L'état excité doit durer suffisamment longtemps*
vibration du réseau (phonons)
- 4) Doit se transférer efficacement à un seul atome
absence de barrière

Les STE font tout cela !!

Conditions pour la radiolyse

1) L'énergie disponible $< \approx E_{\text{gap}}$
 $> E_f$

Chocs élastiques: marche à tous les coups
 peu efficace $T_{\text{seuil}} \gg E_f$



Radiolyse: marche rarement (statistique)
 individuellement très efficace $E_x \approx E_f$

Matériaux sensibles et résistants

Résistants:

Métaux, semi-conducteurs cristall.

Oxydes cristall. $c\text{-SiO}_2$ (flux)

métastables (MgO , Al_2O_3 , $c\text{-SiO}_2$)

Sensibles:

Halogénures d'alcalins

Alcalino-terreux CaF_2 , MgF_2 ,

Halogénures d'argent AgCl ; AgBr

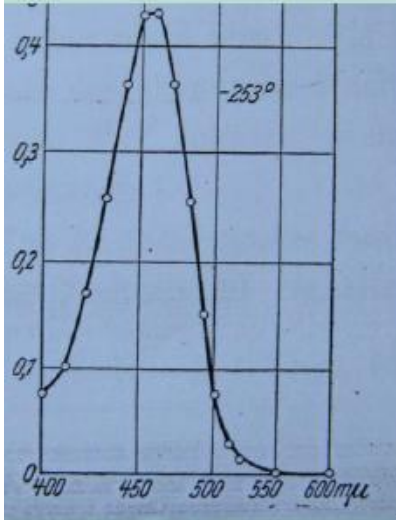
Matériaux amorphes $a\text{-SiO}_2$, $a\text{-Se}$, **Verres nucléaires**

La matière organique (**polymères, bitumes**)

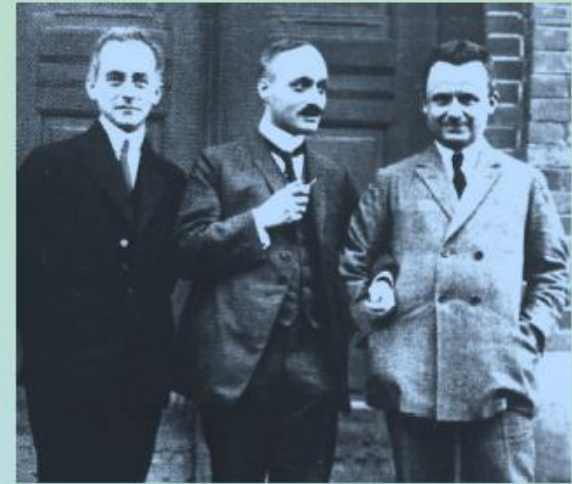
eau et le vivant

matériaux hydratés (**bétons, argiles**)

Centres colorés

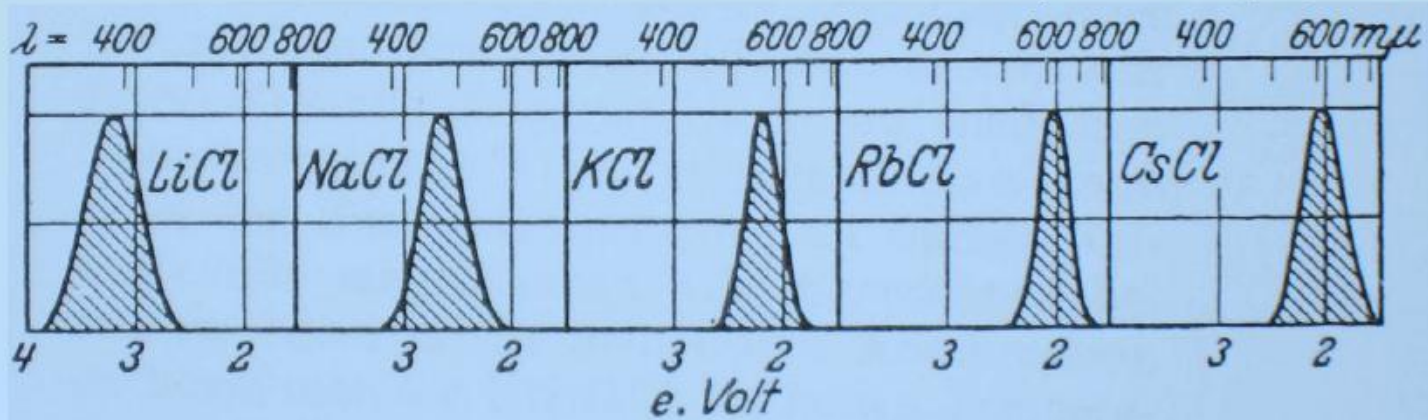


Von Karl Przibram
1878–1973



Born Frank Pohl

R. W. Pohl
Physiks Zeits. 39 (1938) 36-54



Crédit Serge Bouffard

Conversion STE-défauts

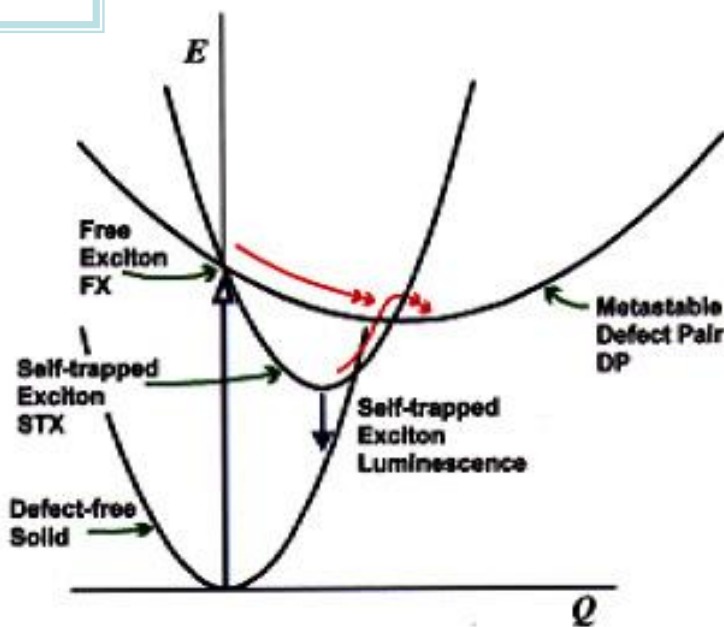
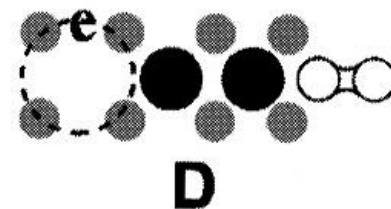
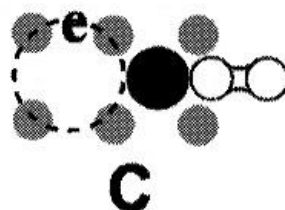
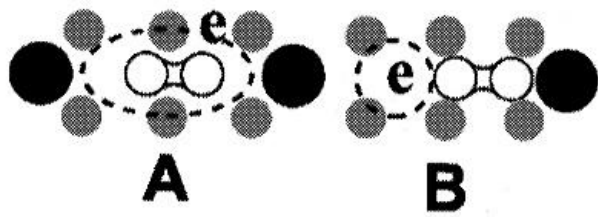


Fig. 5.2. Schematic configuration coordinate diagram for the free exciton (FX), self-trapped exciton (STX) and the defect pair (DP). As shown, the defect pair configuration is not luminescent, and can be regarded as a metastable state.



Dynamique temporelle

Chocs élastiques : cascade 25 keV Cu c'est fini à 10 ps!

Radiolyse des solides : temps plus étendus

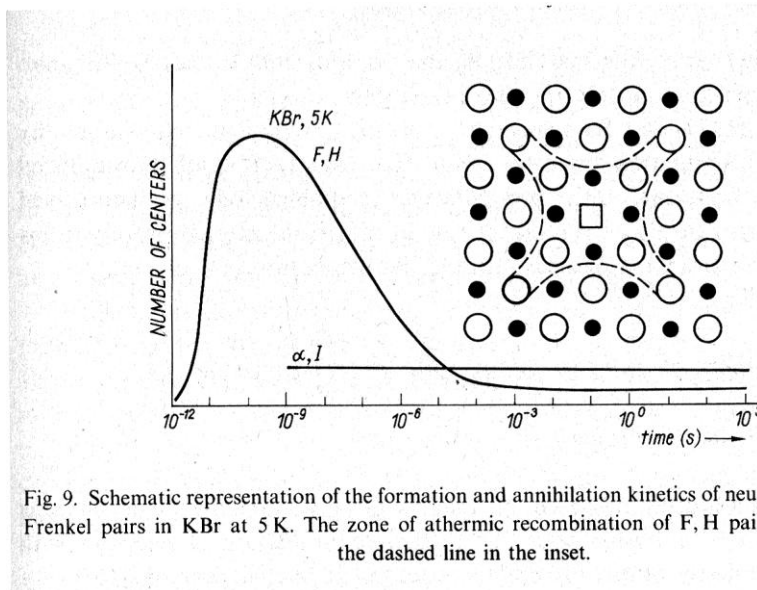
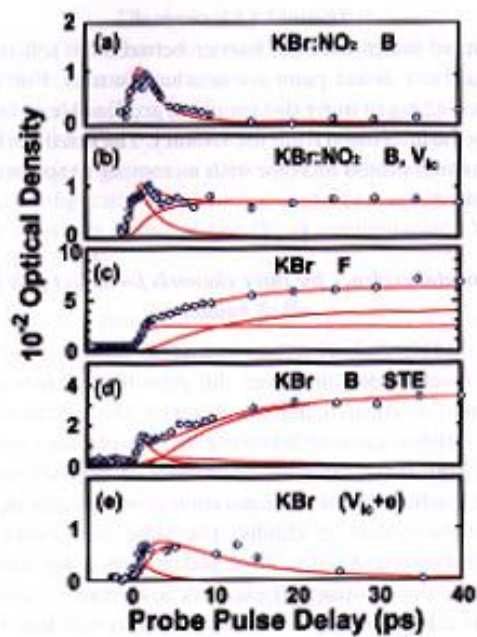
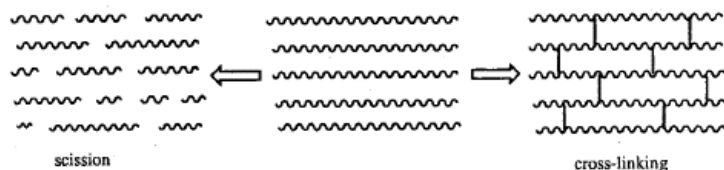


Fig. 9. Schematic representation of the formation and annihilation kinetics of neutral and charged Frenkel pairs in KBr at 5 K. The zone of athermal recombination of F, H pairs is marked by the dashed line in the inset.

Les polymères

Dégrade ou réticule?



réticulation --> augmentation de la masse macromoléculaire
 perte de linéarité
 réseau à 3 dimensions
 dégradation --> diminution de la masse moléculaire

Market surveys indicate that there are >1400 high-current EB units in commercial use providing an estimated added value to numerous products of >\$85 billion USD or even more. This number of units does not include the nearly 1000 accelerators that are low-current devices used for research purposes.



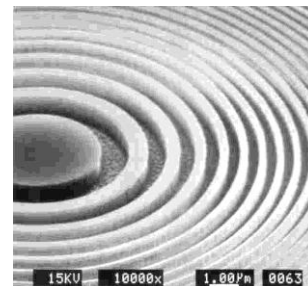
cross-linking
(pipes, cable insulation)



Car tires



Surface modification / curing



Electron beam lithography



Biomaterials

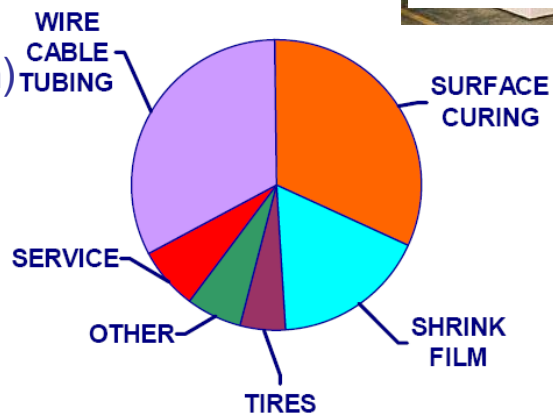
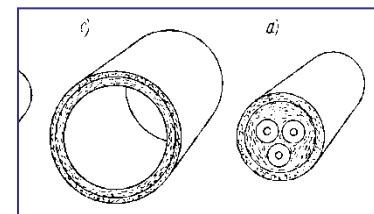


Figure 1. Industrial Electron Beam Accelerator End-Use Markets



Thermoshrinkable materials

Industrial Electron Beam Processing

10 July 2009




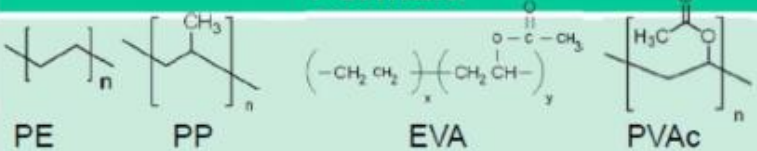

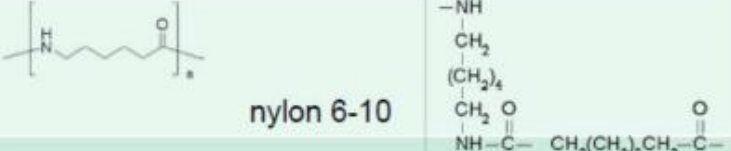



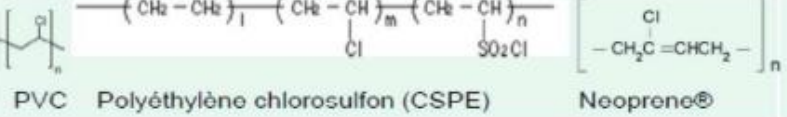



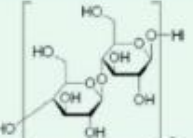
IAEA
International Atomic
Energy Agency



International
Irradiation
Association



Gestion des déchets nucléaires

Polymer	Formula	Use
 Polyethylene and derivatives	 PE PP EVA PVAc	Bottles Cables Pipes
 Polyamide	 nylon 6-10	Clothes
 Polyurethan		Gloves Cable sheath Insulation material
 Chlorinated Polymer	 PVC Polyéthylène chlorosulfon (CSPE) Neoprene®	Hot cell sleeves Sheet protection
 Fluoropolymer	 PTFE PVDF	Seal (Teflon®, Fluon®, Viton-A®...)
 Cellulose		Tissue Absorbent paper



Les forts TEL

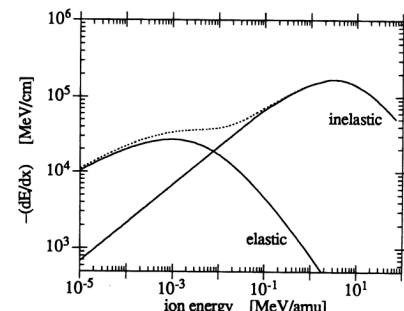


Figure 27: Comparison between elastic and inelastic stopping powers (projectile : xenon, target : aluminium).

Dépôt d'énergie

Atomes du réseau électrons

Perturbation

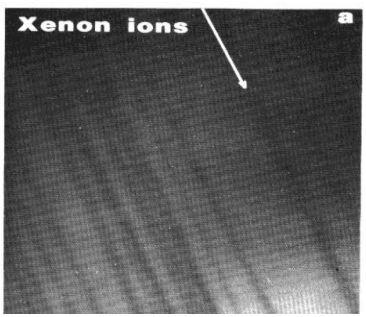
faible régime linéaire
 forte régime non-linéaire

Création de paires de Frenkel Cascades linéaires	Radiolyse classique
Cascades Non linéaires	Fort TEL





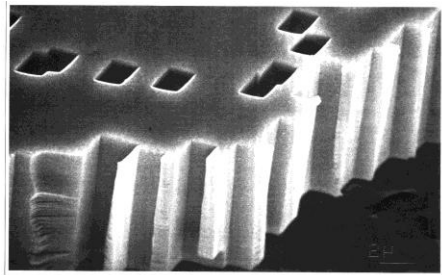
YIG



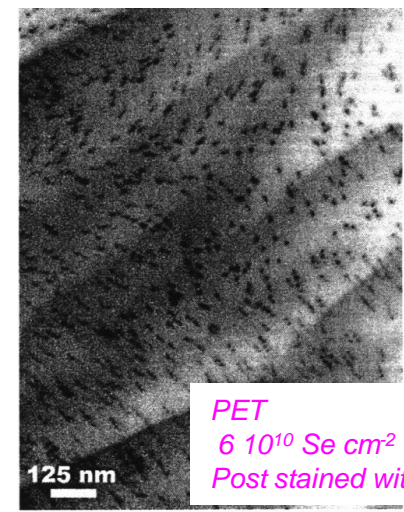
Seuil TEL

Amorphisation

Attaque du cœur amorphe

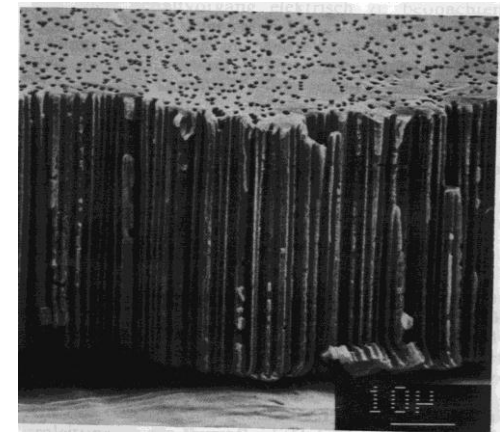


GSI image



PET
 $6 \cdot 10^{10} \text{ Se cm}^{-2}$, 900 MeV
 Post stained with OsO_4

Fig. 1. 50 μm thick PET foil irradiated with $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ Se ions of 900 MeV. Before and after ultra-microtomy, the foil was post-stained with OsO_4 in aqueous solution and vapour, respectively. Ion tracks appear as dark spots. The long striated structures are ascribed to the cutting process.



PET etched membrane - GSI

M. Toulemonde, F. Studer Phil. Mag. A 58 (1988) 799

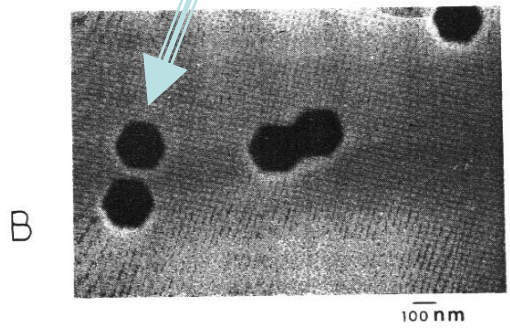
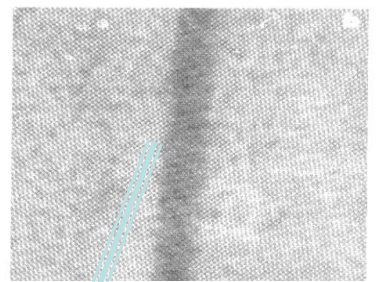


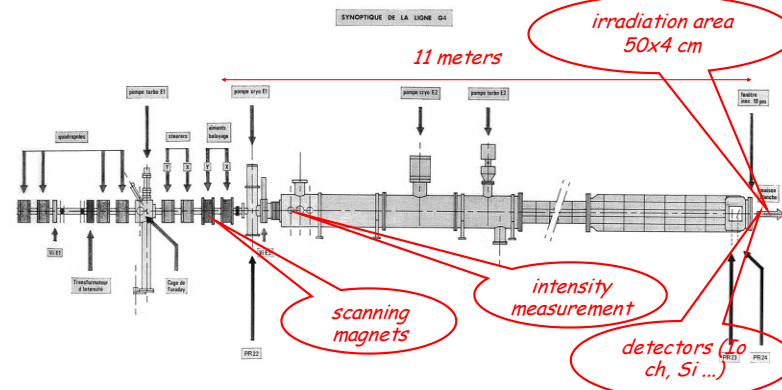
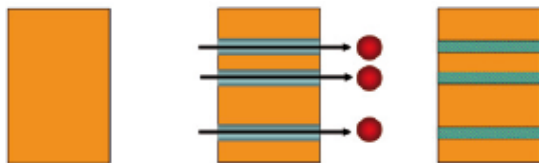
FIG. 3. SEM observations for two other xenon irradiations: (A) $dE/dx = 19 \text{ MeV}/\mu\text{m}$, $E = 2950 \text{ MeV}$, fluence $1.5 \times 10^7 \text{ Xe}/\text{cm}^2$ same sample as Fig. 2 (C); (B) $dE/dx = 19 \text{ MeV}/\mu\text{m}$ fluence $10^8 \text{ Xe}/\text{cm}^2$.

M. Toulemonde et al. J. Appl Phys. 68 (1990) 1545



Figure 2-3. P. Buford Price, the author, and Robert M. Walker displaying tabletop apparatus for irradiating filter material. If Walker looks as though he is concentrating and stressed, try holding your arm in that position for an hour while a General Electric photographer positions and lights the subjects thoroughly (very thoroughly).

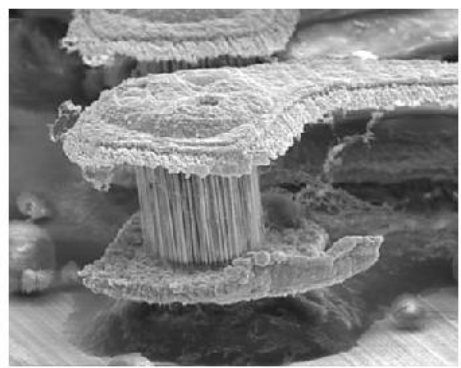
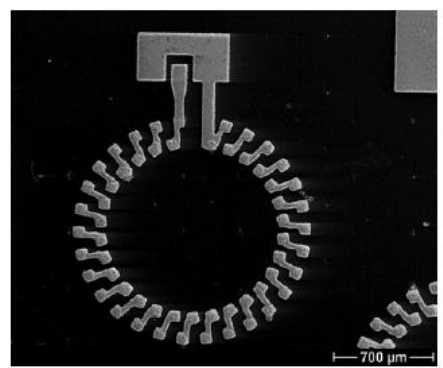
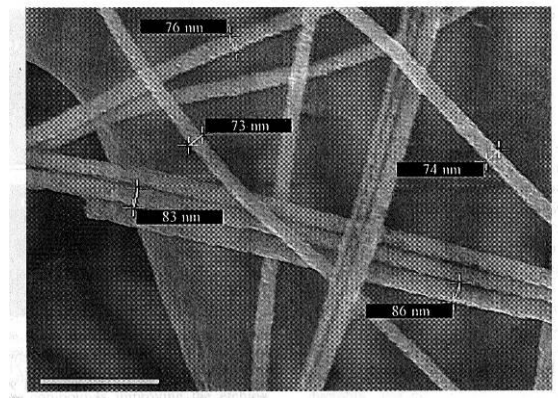
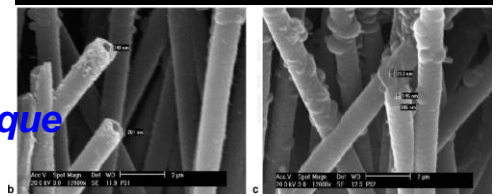
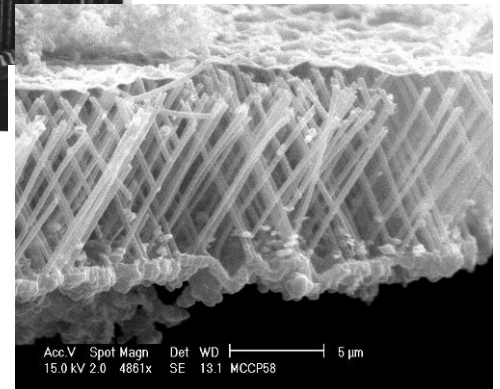
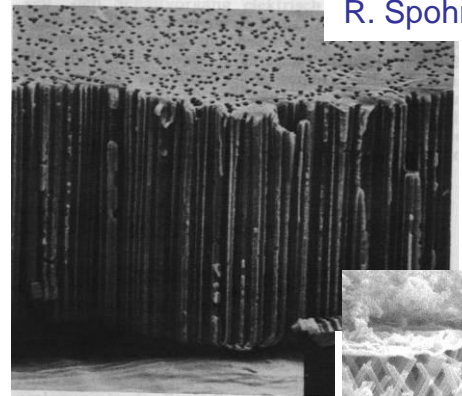
R. L. Fleisher
Tracks to Innovation; Nuclear Tracks in Science and Technology
 Springer 1998



Thickness (µm)	typical 10µm - 75 µm		
Pore diameter (nm)	20	50	150
fluence (cm ⁻²)	3.2E+10	5.1E+09	5.7E+08
Porosity Nominal (%)	0.1		
inter trak distance (nm)	56	140	420
Specific surface (m ² /g)	20.0	8.0	2.7
Production (m ² /h)	9.4	58.9	530.1
Irradiation price (€/m ²)	74.3	11.9	1.3

Le contexte aval: « Ion Track Technology ITT » les « templates » les répliques

R. Spohr - GSI



LSI
CEA-
Ecole polytechnique

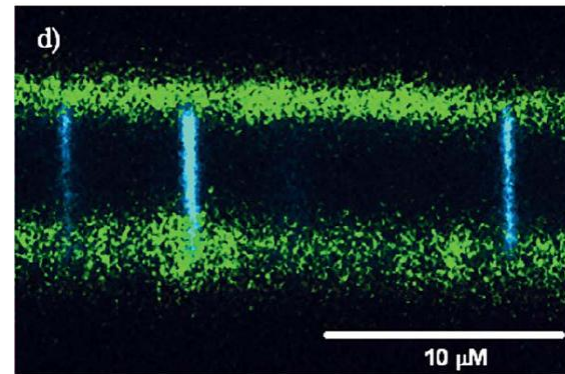
Hollow membrane with the two surfaces interconnected by nanotubes of polypyrrole prepared using track-etched polycarbonate membrane

EuNITT Angstrom Lab. Uppsala
Microdispositifs
avec des amas de nanofils connectés

E. Balanzat

Le contexte aval: « Ion Track Technology ITT »
Piles à combustible biomatériaux

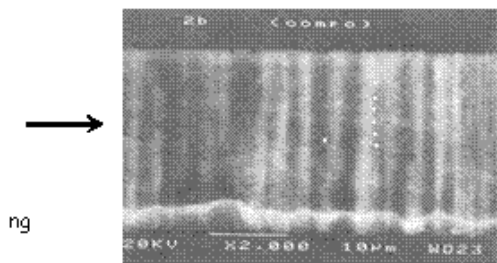
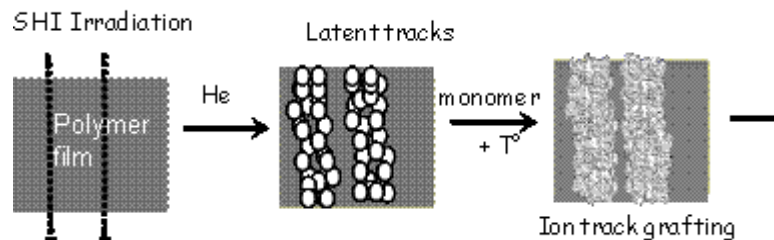
LSI CEA-Ecole polytechnique



Nanopores grafted with poly(acrylic acid) imaged by Confocal Scanning Laser Microscopy

Piles à combustibles

(DSM /INAC/SPrAM, DRT/Liten/DTH/LCPEM CEA-Grenoble)



Polymer matrix: PVDF 25μm;
Irradiation: γ - Kr^{81} 10 MeV/μm a,
 $5 \cdot 10^{17}$ ions/cm²; monomer: PS 60°C, Yw
= 1.7%

Thesis O. Cuscito

Nanoporous b-PVDF membranes with selectively functionalized pores
O. Cuscito, M.-C. Clochard, S. Esnouf, N. Betz, D. Lairez
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 265 (2007) 309–313



Reserve

Gestion des déchets nucléaires

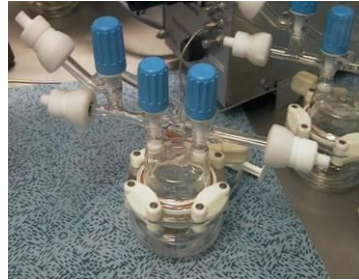
acquisition de données expérimentales

Un panel très complet de moyen expérimentaux

Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique



Colis réel de déchets instrumenté



irradiation α
empilement PuO₂-PP



Irrad. externe (C eq. α)
pour



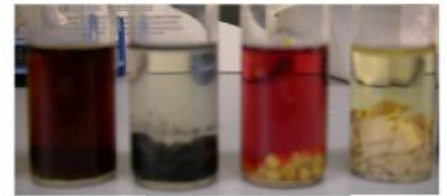
Irrad. externe γ
études d'émission gazeuse
ex situ



Irrad. externe (C eq. α , e-)
études d'émission gazeuse
in situ



Irrad. externe (C eq. α)
études d'émission gazeuse
ex situ



Manche EPR joint EVA Pirelli Hypalon
Études de lixivation

E. Balanzat

Terminologie

Flux ϕ , fluence Φ , ϕt

Flux = nombre de particules/surface/temps
 $[m^{-2} s^{-1}] [cm^{-2} s^{-1}]$

Fluence = nombre de particules/surface $[cm^{-2}]$

$$\Phi = \int_0^t \phi dt$$

Terminologie

Débit de dose , Dose (D)

Dose = énergie absorbée (*excitation ionisation*) par la cible /unité de masse

Unité SI: Gray, Gy = J/kg

La Dose est utilisée **de manière abusive** (mais utilisée)

Pour, à peu près, n'importe quoi

fluence

nombre d'atomes implantés/cm²

nombre d'atomes déplacés

Terminologie

Irradiation Implantation

Implantation = incorporation d'atomes \neq cible par les faisceaux
Irradiation = modification structure de la cible par le faisceau

Note: les réactions nucléaires peuvent induire des atomes \neq cible

Le rendement de radiolyse

$$G \text{ (mol / J)}$$

$$N \text{ (mol)} = G \text{ (mol / J)} E_i \text{ (J)}$$

$$C \text{ (mol / kg)} = G \text{ (mol / J)} D \text{ (Gy = J / Kg)}$$

$$N = G \frac{E_i}{100 \text{ eV}}$$

$$G(\text{mol/J}) = 1.04 \cdot 10^{-7} * G(100\text{eV}^{-1})$$

Books and reviews

Date	Techniques and practical applications
1958	Etch pits in fission-irradiated LiF ^a
1959	TEM observation of tracks in fission-irradiated mica ^b
1962	Ancient tracks in micas fixed by etching ^c
1963	Diverse track-recording minerals, glasses, polymers ^{d-f} Neutron dosimeters ^g
1964	Nuclepore filters ^h
1965	Ion explosion spike model of track formation ⁱ
1966	
1967	Alpha-recoil tracks in mica ^o Charge resolution of energetic nuclei via etch rate ^q
1968	
1969	
1970	Counting and sizing of submicron particles ^m
1971	Lengths of fully confined tracks (TINTs) ^v
1972	Radon detection and uranium prospecting ^x
1974	
1978	CR-39 track detector ^{aa}
1980	
1981	Ion track microtechnology ^{dd}
1983	
1984	
1985	
1988	BP-1 glass track detector ⁱⁱ
1989	
1991	Particle track membranes for treatment of burns ^{kk}
1993	
1998	
2000	Workable alpha-recoil track dating method ^{mm}
2004	Interplanetary dust particle tracks in aerogel collectors ^{oo}

R; L. Fleischer, P. B. Price, R. M. Walker
Nuclear tracks in solids: Principles and applications
 University of California, Berkeley 1975

Production and Use of nuclear tracks
 B. E. Fischer and R. Spohr
 Rev. of Mod. Phys. 55 (1983) 907-948

S. A. Durrani, R. K. Bull
Solid State Nuclear Track Detection
 Principles, methods and applications
 Pergamon Press 1987

R. Spohr
Ion tracks and Microtechnology: Principles and applications
 Vieweg 1990

R. L. Fleisher
Tracks to Innovation; Nuclear Tracks in Science and Technology
 Springer 1998

Science and technology with nuclear tracks in solids
 P. B. Price
 Radiation Measurements 40 (2005) 146 – 159

Electrical magnetic properties:
nanowires templates

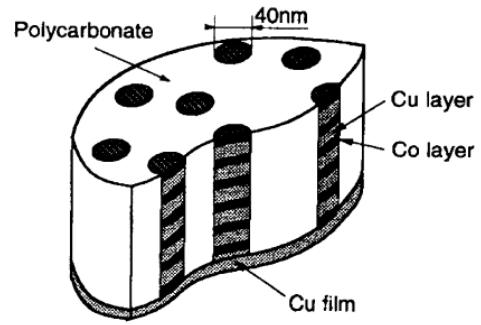
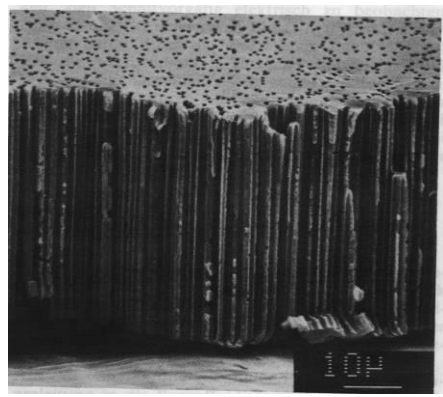


Fig. 1. Schematic of an array of multilayered nanowires in nanoporous track-etched polymer membrane.

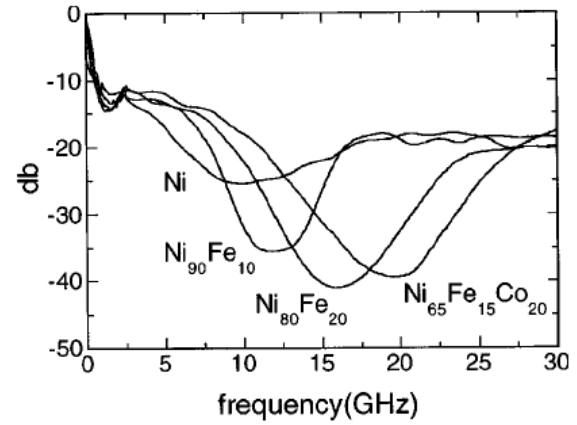
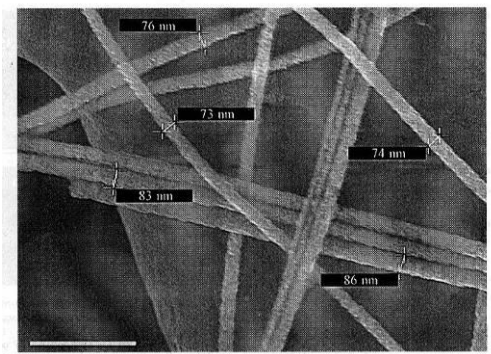


FIG. 4. Microwave absorption spectra measured at zero field in arrays of nanowires of Ni, Ni₉₀Fe₁₀, Ni₈₀Fe₂₀, and Ni₆₅Fe₁₅Co₂₀ of diameter 115 nm and porosity of 15%.

A. Encinas-Oropesa
J. Appl. Phys. 89 (2001) 6704

R. Spohr - GSI



E. Ferain and R. Legras NIM B131 (1997) 97

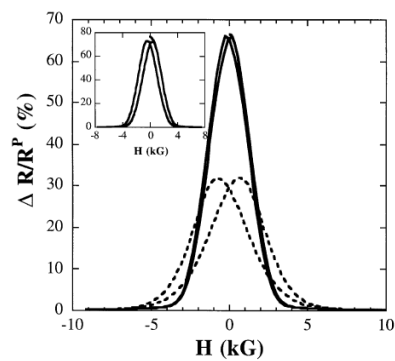


Fig. 15. CPP giant magnetoresistance ($\Delta R/R^p$) versus applied field parallel to the layers at 77 K for Ni₈₀Fe₂₀(12 nm)/Cu(4 nm) (full line) and Co(10 nm)/Cu(5 nm) (dashed line) multilayered nanowires. Inset: same plot at 4.2 K for the Ni₈₀Fe₂₀/Cu sample (from Ref. [51]).

A. Fert, L. Piraux
J. of Mag. and Mag. Mat.200 (1999) 338-358

Functionalized nanoporous track-etched β -PVDF membrane electrodes for lead(II) determination by square wave anodic stripping voltammetry

Haad Bessbousse et al. *Anal. Methods*, 2011, 3, 1351

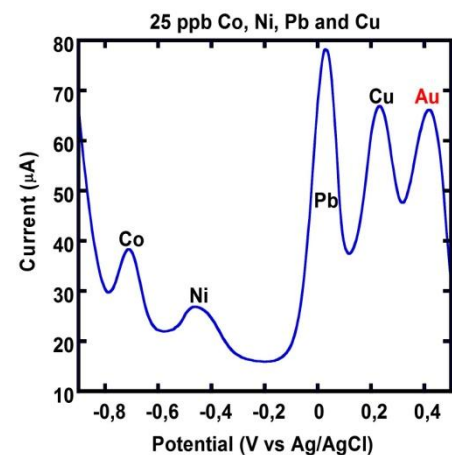
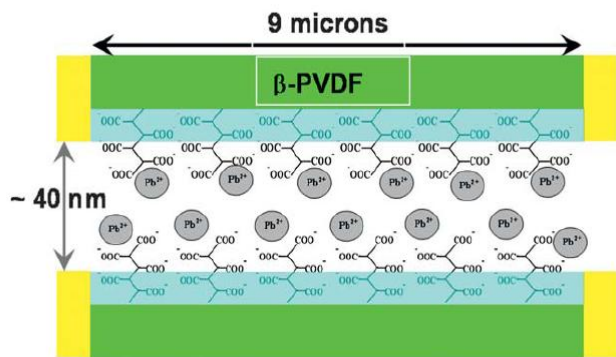
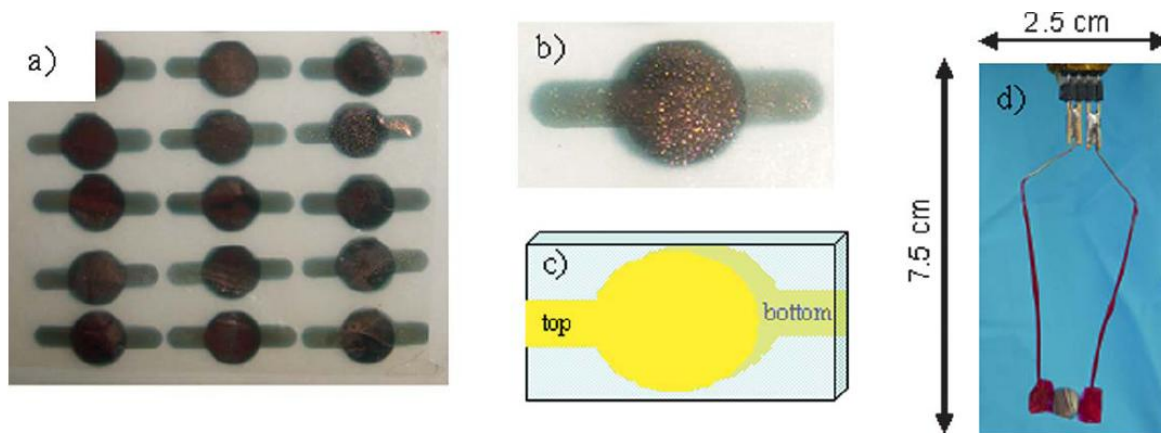
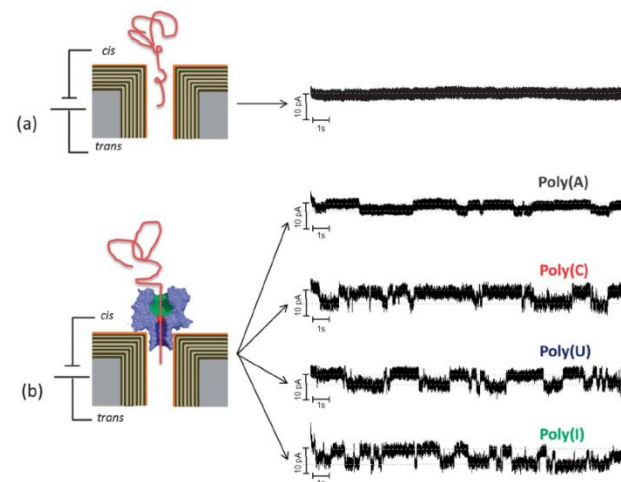
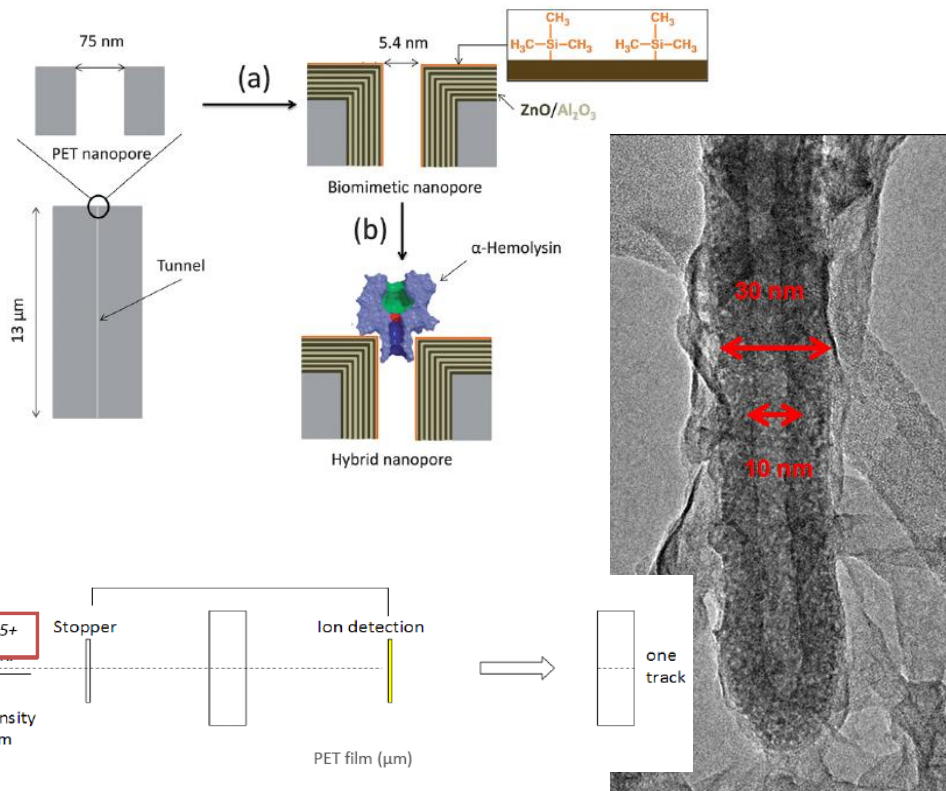


Fig. 1 Diagram of a single nanopore from a gold coated 9 micron thick PAA functionalized radio-track etched β -PVDF membrane (FME) after absorbing Pb^{2+} ions from polluted water. The β -PVDF membrane is

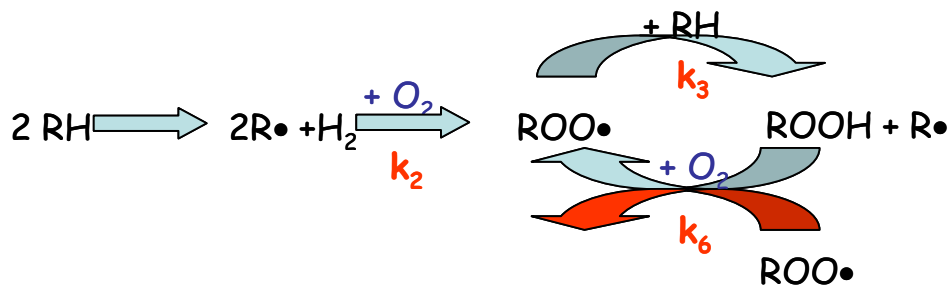


Slow translocation of polynucleotides

Simon Cabello-Aguilar, Sébastien Balme et al., *Nanoscale*, 2013, 5, 9582



La cinétique de radio oxydation



Initiation	irrad +PH	P°	r_i
Propagation	$\text{P}^\circ + \text{O}_2$	POO°	k_2
	$\text{POO}^\circ + \text{PH}$	$\text{POOH} + \text{P}^\circ$	k_3
Terminaison	$\text{P}^\circ + \text{P}^\circ$	produits inactifs	k_4
	$\text{P}^\circ + \text{POO}^\circ$	produits inactifs	k_5
	$\text{POO}^\circ + \text{POO}^\circ$	produits inactifs	k_6

Un petit tour en arrière 1964

Effects of radiation on Materials and components, J. F. Kircher et R. E. Bowman, Reinhold Publishing Corporation, 1964

Composés organiques (Ch 5, p 204)

(1) Aromatic compounds are more stable than aliphatic compounds. This is due to the resonance energy and greater bond strength of aromatic compounds.

(2) Alkanes are more stable than alkenes which in turn are more stable than alkynes.

(3) In a series with phenanthrenes, naphthalenes, benzenes, and aliphatics, the compound with the greater resonance energy has the greater stability.

(4) Substituted aromatics are more stable than unsubstituted compounds. The side chain evidently provides an easier way for the energy to pass into the ring where it can be evenly spread.

(5) Acidic compounds are less stable than basic compounds. Acids contain the —C—O— linkage which is particularly susceptible to radiation damage.

(6) Substituted aromatics bearing *meta*-directing groups are more stable than those bearing *ortho*- or *para*-directing groups.

(7) Branched chains are less stable than straight chains.

(8) *Trans* isomers are more stable than *cis* isomers because of steric strain in the *cis* isomers.

(9) Because of steric strain, axial groups are less stable than equatorial groups.

(10) Compounds with terminal unsaturation are less stable than those with internal unsaturation.

(11) Compound types in order of decreasing stability are aromatics, aliphatics, ethers, alcohols, esters, and ketones.