

Profs au GANIL



Les matériaux sous irradiation

Isabelle Monnet

monnet@ganil.fr

Les matériaux sous irradiation

Interaction ion/matière – création de défauts

Simuler les irradiations sur des accélérateurs

Spécificité des ions du GANIL (excitation électronique intense)

Quelques exemples

Pourquoi s'intéresser aux matériaux sous irradiation ?

- Comprendre et modéliser le devenir des matériaux dans les réacteurs nucléaires + dans le stockage des déchets radioactifs

- Tester les composants/les matériaux soumis à des irradiations dans l'espace

- Industrie des semi-conducteurs

 - Dopage/dopage localisé

 - Procédé de smart-cut

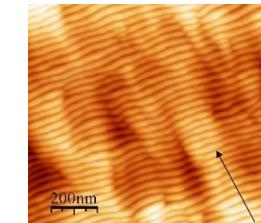
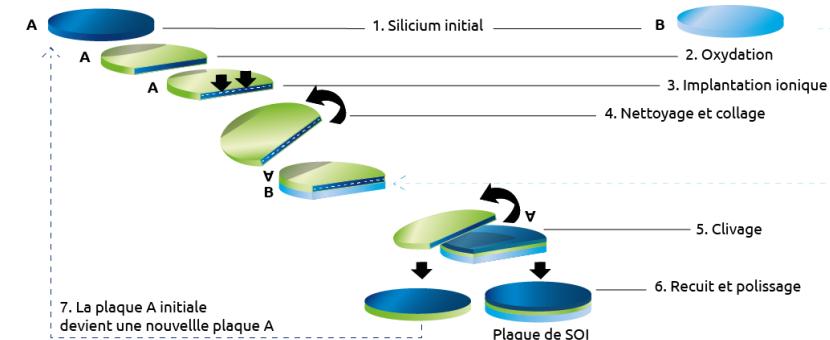
- Traitement de surface

 - Durcissement, amélioration des propriétés tribologiques, limitation de la corrosion, ...

- Fabriquer de nouveaux matériaux (hors condition d'équilibre thermodynamique)

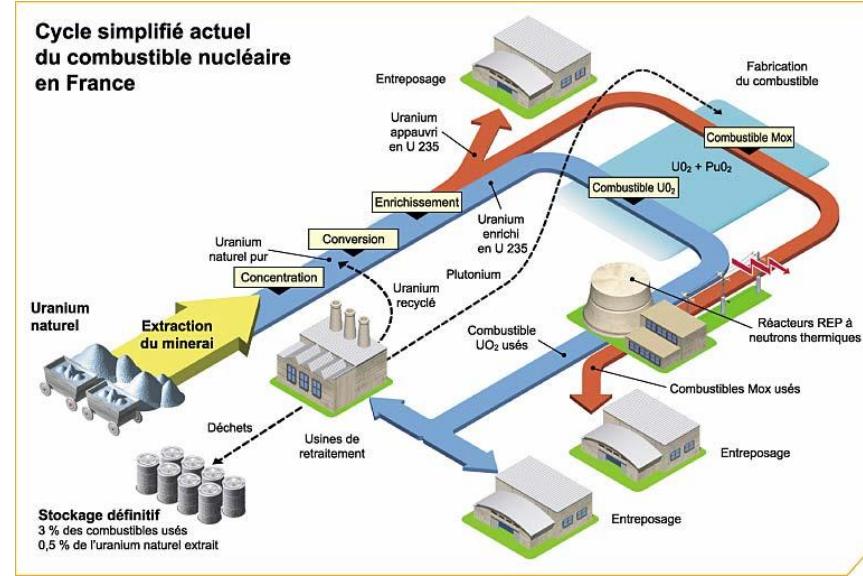
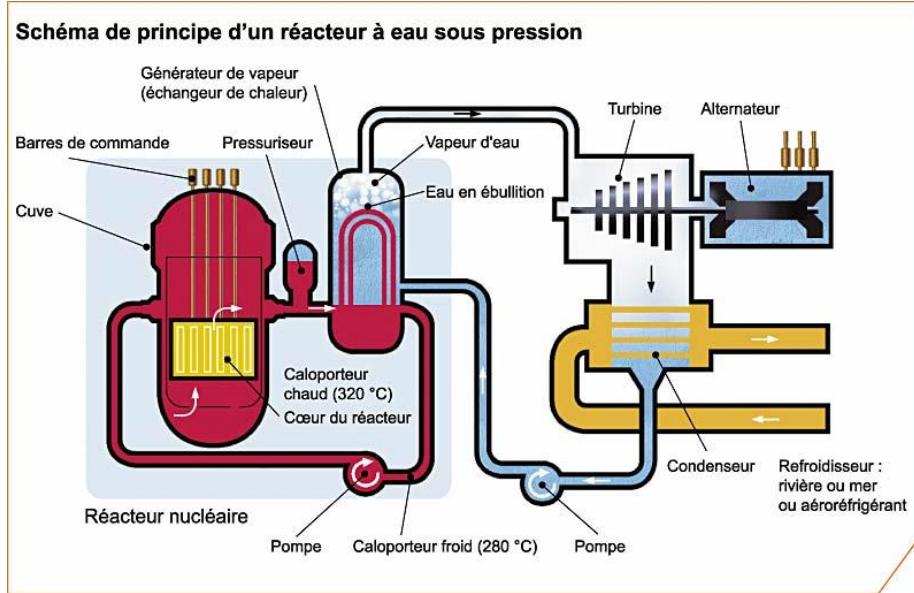
- Nanostructuration

-



Composants soumis à des effet d'irradiation dans les réacteurs nucléaires/cycle du combustible

Profs au **GANIL**



- Le combustible
- Les matériaux de gainage
- Le caloporeur
- Les composants à fonctionnalité nucléaire:
le modérateur, les absorbants, les poisons consommables
- Les éléments de structure

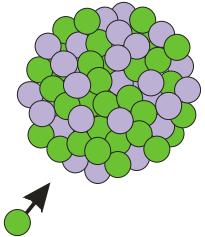
- Déchets contaminés alpha
- Aval du cycle: Verre de stockage, matrice de transmutation, colis déchets....

Les particules

Profs au **GANIL**

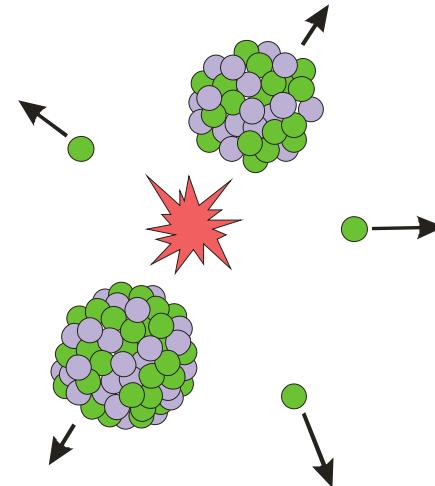


Neutrons

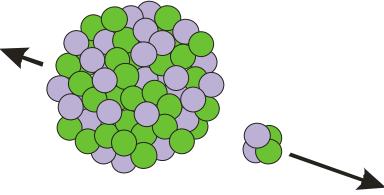


Ions

- Fragments de fission
- Alphas et noyaux de recul



Electrons



Photons

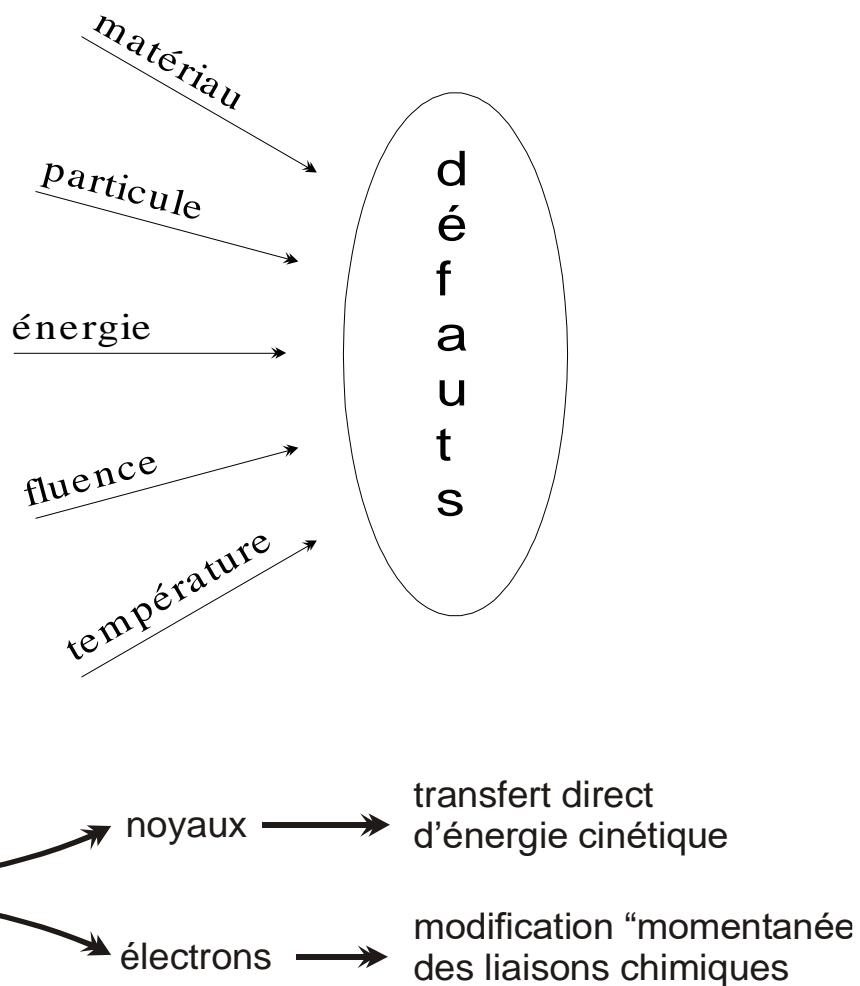
- Gammas

Défauts créés par irradiation

Profs au **GANIL**



Dépend de nombreux paramètres



Projectile	interaction avec les électrons	interaction avec les noyaux
X	oui	négligeable
γ	oui	négligeable indirect : production d'électrons Compton de grande énergies. réactions nucléaires
neutron	négligeable	oui
électron	oui	oui
ion	oui	oui

Dissipation de l'énergie dans la cible

Profs au **GANIL**



Le projectile interagit avec les particules de vitesse similaire

- A haute vitesse interaction avec des électrons (sauf neutron) = perte d'énergie par interaction électronique

L'énergie transmise à chaque choc est faible, le projectile est ralenti comme par frottement, sa trajectoire reste quasiment rectiligne

A très haute vitesse ($v \gg Z_1^{2/3}v_0$) le projectile est totalement épluché (charge Z_1), en ralentissant il « se rhabille » et à une charge effective Z_1^* à plus basse vitesse il « voit » les électrons de valence (c'est dans cette gamme de vitesse qu'on produit le plus de défauts)

- A basse vitesse collision avec les noyaux = perte d'énergie par interaction nucléaire

Transfert direct d'énergie qui peut être de l'ordre de E_1 . Déviation très forte du projectile de sa trajectoire initiale.

Implantation (pour les irradiations aux ions et transmutation)

Modification de la composition chimique – Dopage

Désordre chimique

Changement de phase

Cours E. Vient

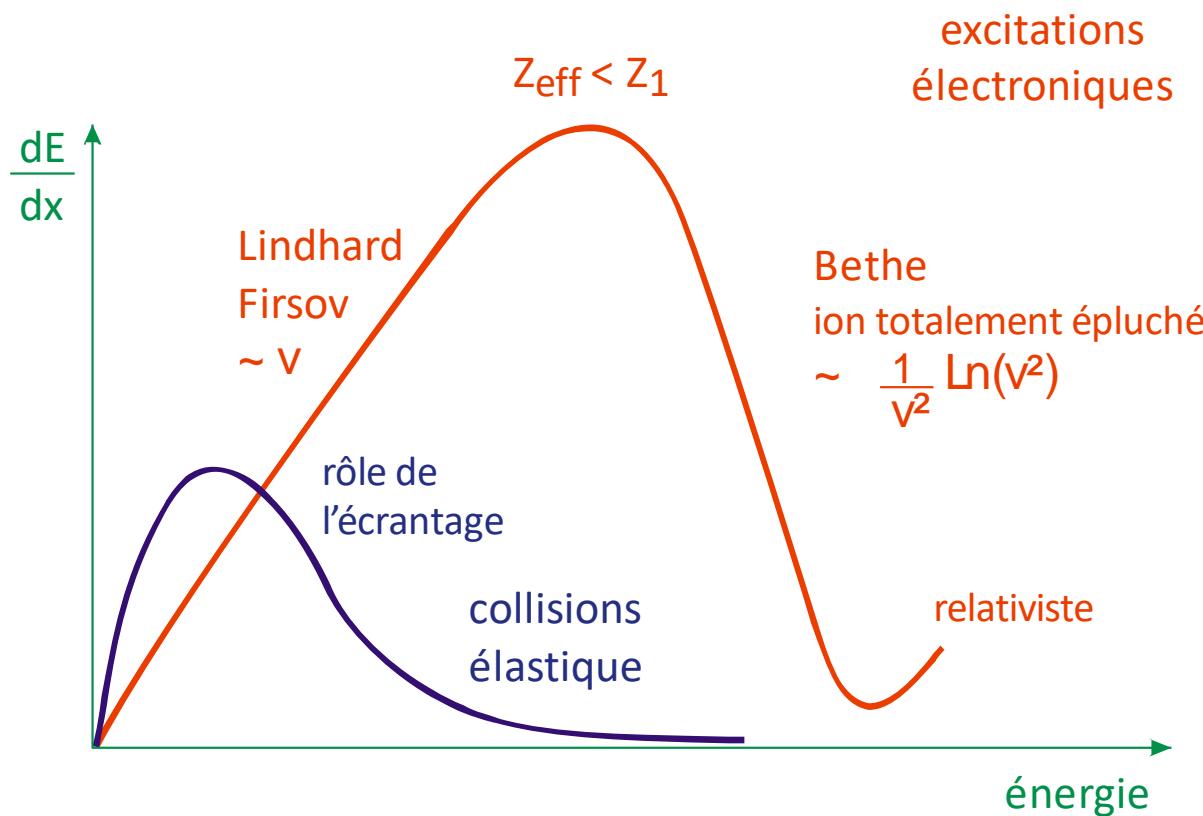
A retenir

A basse énergie:

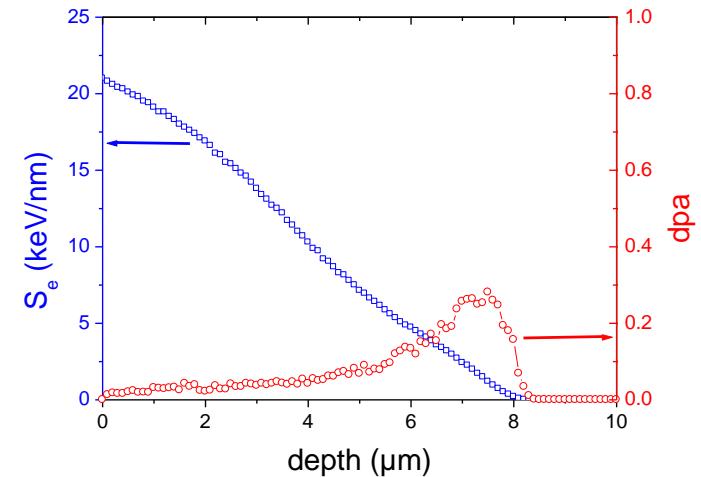
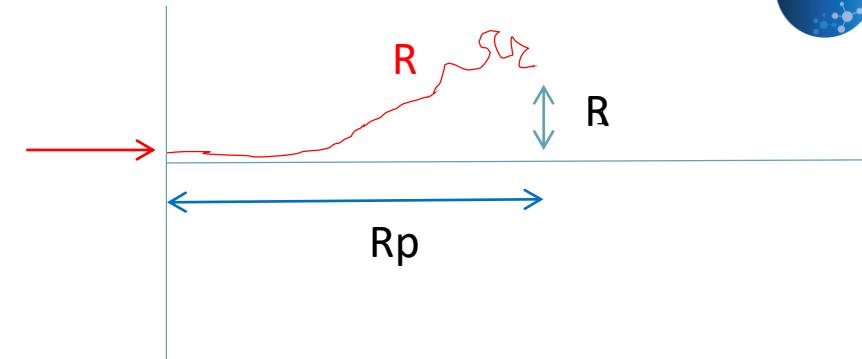
les collisions élastiques avec les noyaux dominent

A haute énergie

les excitations électroniques dominent



Profs au **CANIL**



Quelques définitions

Profs au **CANIL**



Flux ϕ : nombre de particules incidentes par cm^2 et par seconde

- Cas d'un réacteur : les neutrons ont différentes énergies, influant sur les sections efficaces donc en général on sépare les neutrons rapides ($>1\text{MeV}$) des neutrons lent ($>0.1\text{ MeV}$) et des neutrons thermiques.
- Cas des produits de fission: différentes natures et énergie des particules
- Parfois exprimée en Ampère par unité de surface

Fluence ϕt : nombre de particules incidentes par cm^2 = flux intégré

Pas comparable entre deux projectiles différents

Dose D quantité d'énergie déposée par unité de masse $D=dE/dm = k dE/dx \phi t$ (souvent utilisé pour X, γ, \dots)

Débit de dose: dD/dt équivalent d'un flux

- Il peut y avoir des effets de flux ou de débit de dose !!!

Création de défauts par collisions élastiques

Profs au **CANIL**



zône de recombinaison

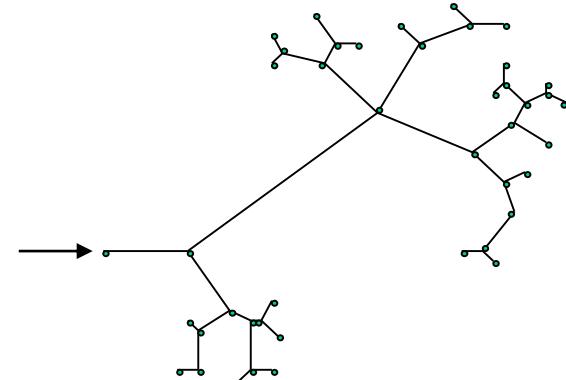
Collisions élastiques : transfert direct d'énergie au noyau

$T_s = E_d$: sortir un atome de son site **et** le mettre hors du volume de recombinaison spontanée.

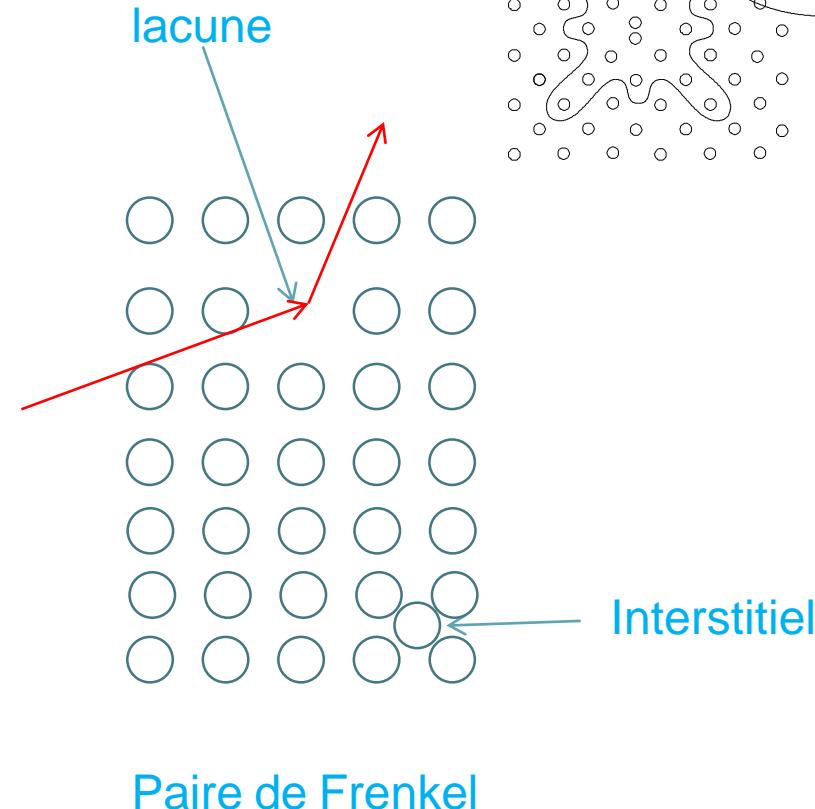
$T > T_{\text{seuil}}$ = déplacement

$T >> T_{\text{seuil}}$ = cascade déplacement

T_{seuil} énergie seuil de déplacement



Cascade de déplacement



Création de défauts par collision élastique

Profs au **GANIL**

Cascades de déplacements

Kinchin et Pease :

$$T < T_{\text{seuil}} : \quad \bar{n}_{(T)} = 0$$

$$T_{\text{seuil}} < T < 2T_{\text{seuil}} : \quad \bar{n}_{(T)} = 1$$

$$2T_{\text{seuil}} \leq T : \quad \bar{n}_{(T)} = \frac{T}{2T_{\text{seuil}}}$$

Norgett, Robinson et Torrens :

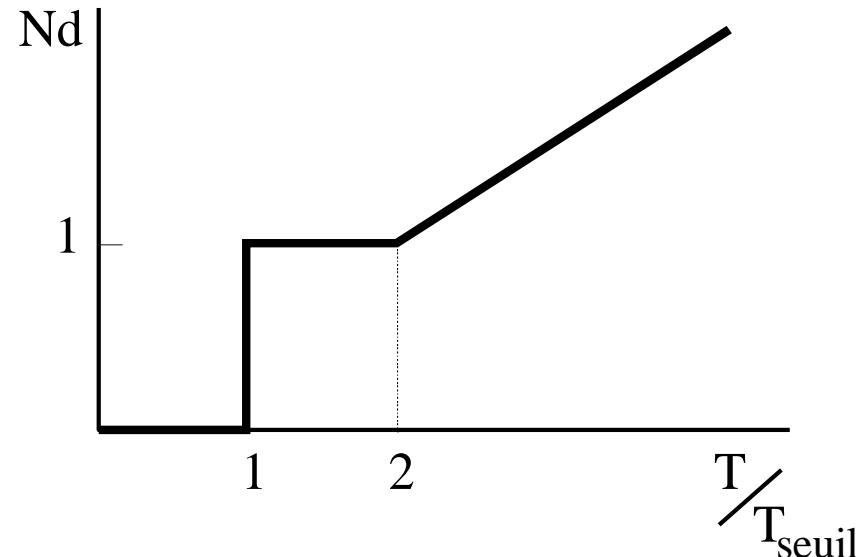
$$\bar{n}_{(T)} = \alpha \frac{T - E_{\text{in}}}{2T_{\text{seuil}}}$$

$$\hat{E} = T - E_{\text{in}}$$

$$T < T_{\text{seuil}} : \quad \bar{n}_{(T)} = 0$$

$$T_{\text{seuil}} < T < 2.5T_{\text{seuil}} : \quad \bar{n}_{(T)} = 1$$

$$2.5T_{\text{seuil}} \leq T : \quad \bar{n}_{(T)} = \frac{0.8\hat{E}}{2T_{\text{seuil}}}$$



Dpa= déplacement par atome
= nombre moyen que chaque atome a été déplacé de son site.



Déplacement \neq défaut

La section efficace totale de déplacement n'est pas suffisante pour caractériser l'irradiation.

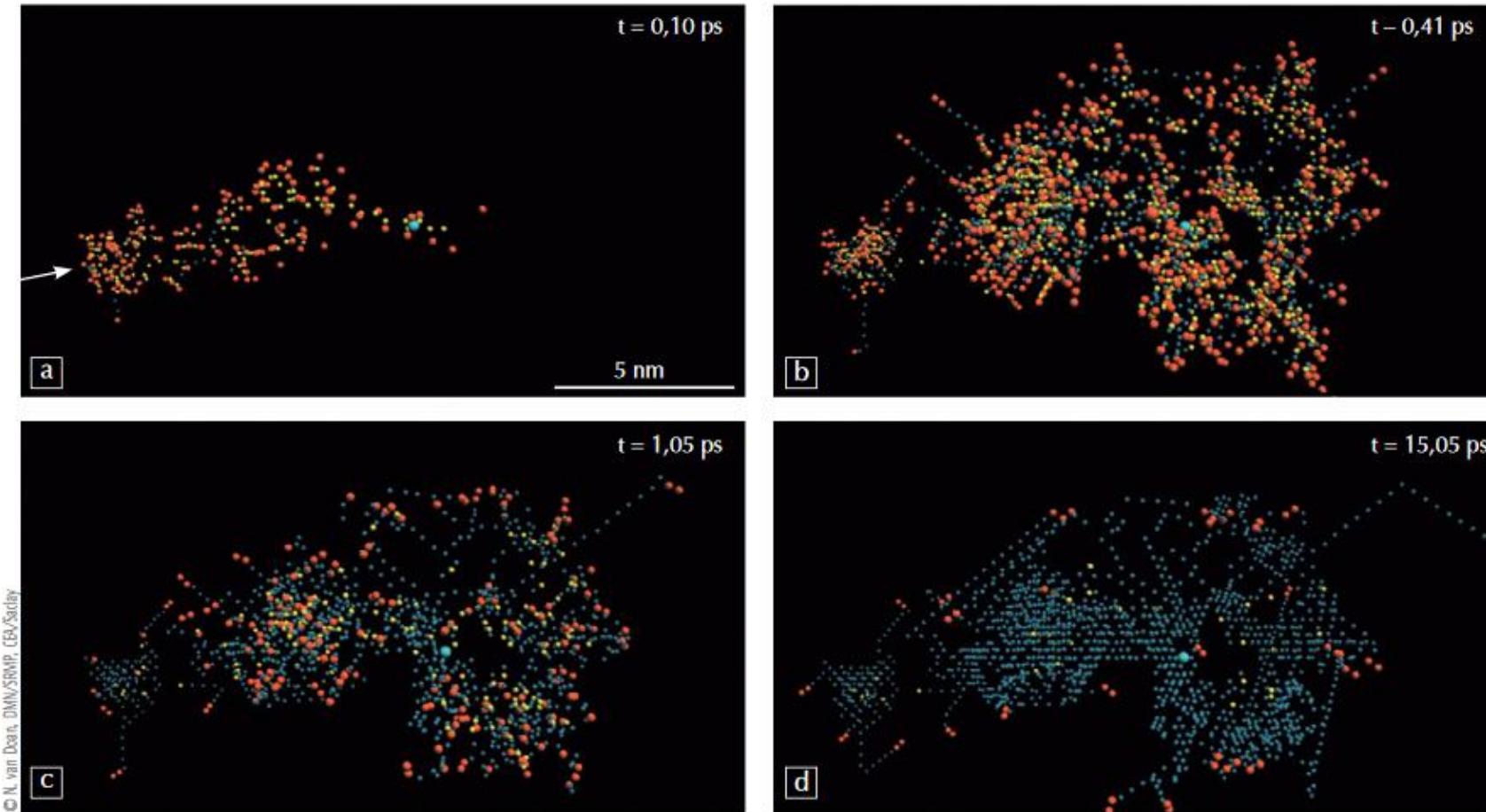
Il existe de nombreuses recombinaisons au sein des cascades de déplacement.

Le spectre de primaires joue un rôle important.

En température, la migration des défauts modifie la concentration et le type de défauts

Création de défauts par collision élastique déplacement ≠ défaut

Profs au **GANIL**

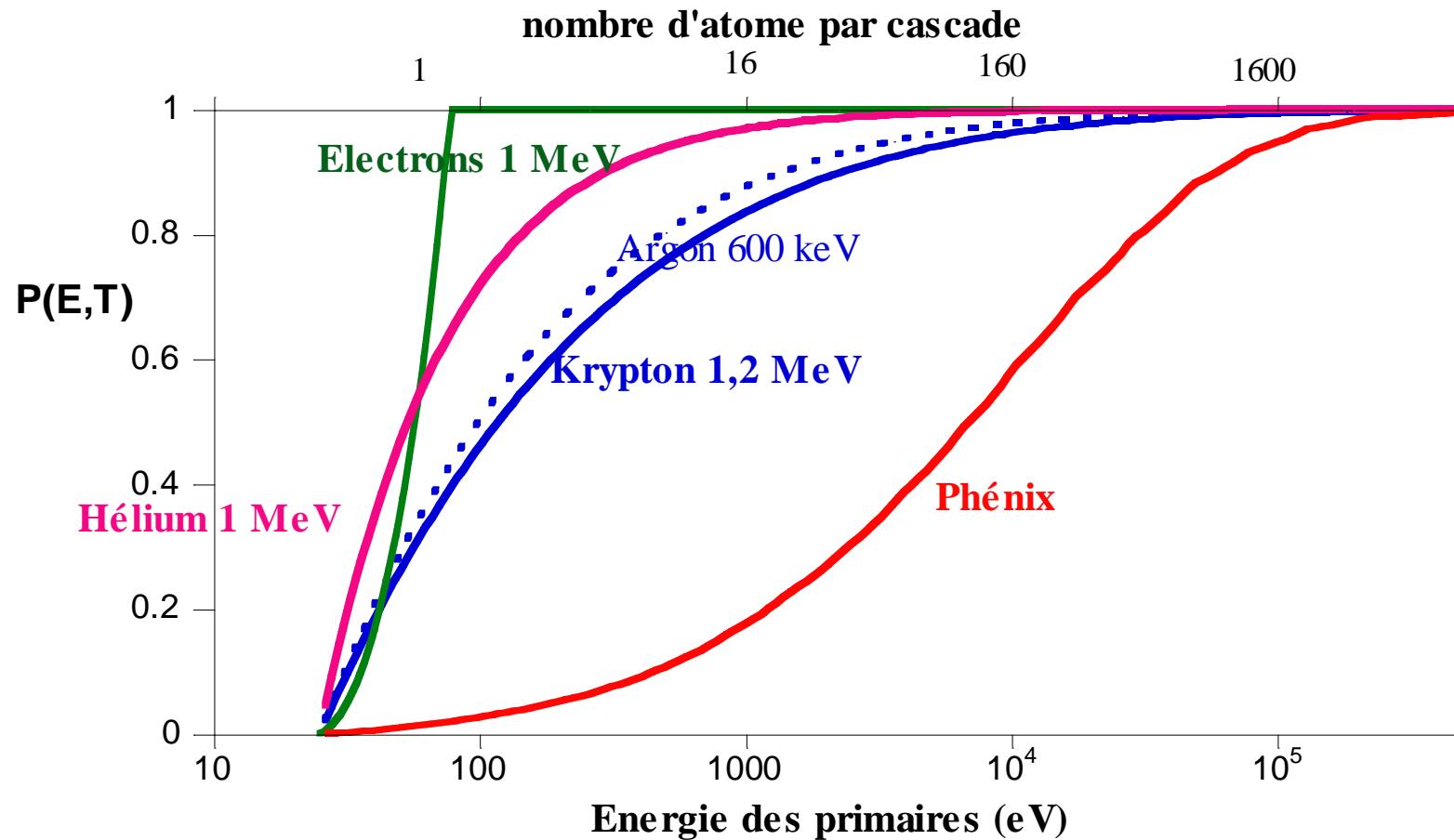


cascade de déplacements atomiques due à un PKA de 10 keV dans un alliage fer-1%cuivre, en fonction du temps en picosecondes.

Jaune= lacune, rouge= interstitiel, bleu= remplacement

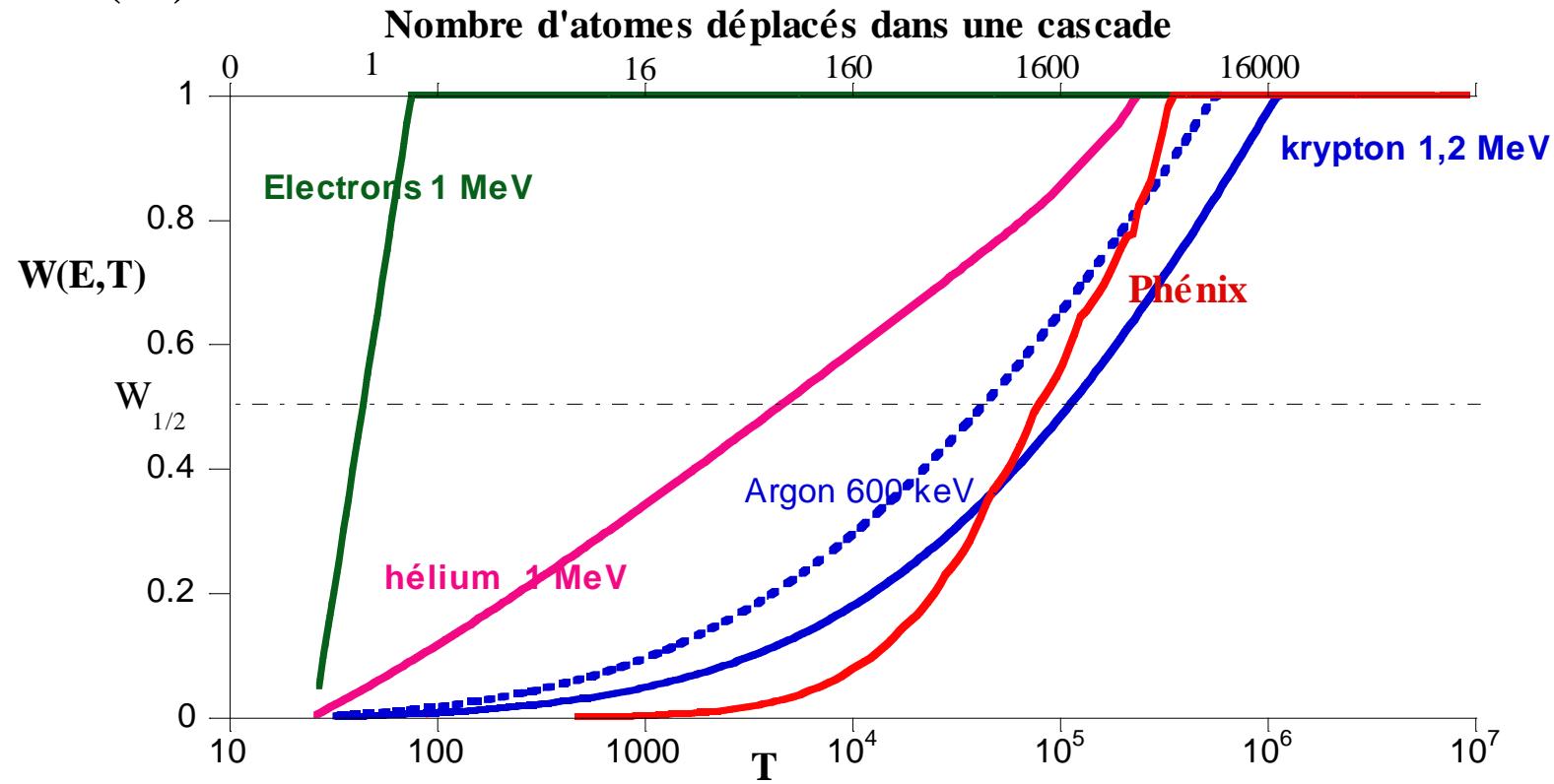
Pour les ions ni sphères dures ni interaction coulombienne ne reproduisent le spectre de primaires car il y a excitations électroniques non négligeables: utilisation de logiciel de simulation DIANE ou SRIM par exemple

Profs au **GANIL**



$$W(T) = \frac{1}{\sigma_{d(E)}} \int_0^T n(T') \sigma_{(E,T')} dT'$$

Profs au **GANIL**



Pour simuler les neutrons : ion lourd d'énergie de l'ordre du MeV + He, H pour gaz de transmutation.

Quels sont les matériaux sensibles aux excitations électroniques/ionisation ?

Profs au **GANIL**



L'excitation électronique doit être localisée sur un ou quelques sites.

Le temps de vie de l'excitation localisée doit permettre la relaxation du réseau.

L'énergie de l'état excité doit être suffisant pour induire un déplacement d'atome.

Les transitions radiatives (luminescences) doivent être moins probables.

- Métaux : ne remplissent pas les conditions 1, 2 et 3.
- Semiconducteurs : l'énergie stockée (~bande interdite) est trop faible et les excitations collectives (plasmons) ne sont pas assez localisées.
- Isolants : possible
- Matières organiques : toujours

Création de défauts par irradiation: Excitation électronique

Excitation électronique cas des faibles pouvoirs d'arrêt

- Modification « momentanée » de la liaison chimique
- Conséquences dépendent des matériaux:
 - Métaux: liaison métallique=mer d'électron. Tout trou d'un niveau profond est immédiatement rempli par un électron=> pas de défauts – échauffement g
 - Isolants: covalent = brisure de liaison - ionique= création de défauts ponctuels
 - Semi-conducteurs: sauf exception pas de création de défauts mais modification des propriétés de transports

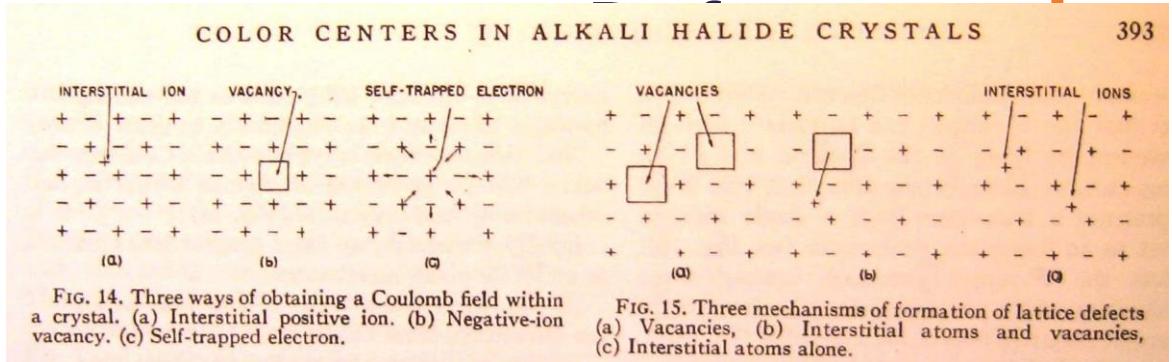


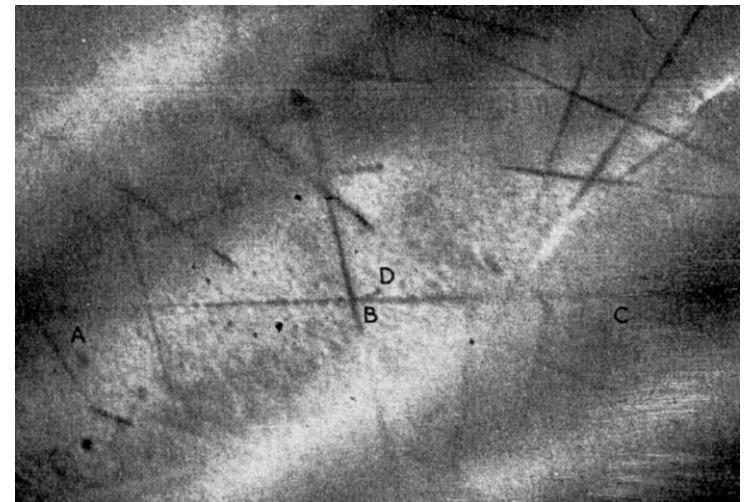
FIG. 15. Three mechanisms of formation of lattice defects
(a) Vacancies, (b) Interstitial atoms and vacancies,
(c) Interstitial atoms alone.

Excitation électronique cas des forts pouvoir d'arrêt (spécificité GANIL)

- Effet collectif (modèle pointe thermique – modèle explosion coulombienne)
- Formation de trace possible

Traces de fission dans du mica
(microscopie électronique)

Silk & Barnes, Phil. Mag. 4 (1959) 970
Harwell (UK)



Création de défauts par excitation électronique

Profs au **GANIL**

Processus indirect, plus complexe que celui lié aux collisions élastiques

Impossible de calculer théoriquement, même approximativement le nombre d'atomes déplacés.

Le concept de dpa n'est plus utilisé : concentration de défauts

La concentration de défauts dépend directement de la quantité d'énergie absorbée par la matière sous forme d'excitation électronique



Matériaux radiolysables:

Y. Ngono, TP infrarouge

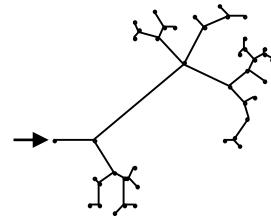
- Excitons, rupture de liaison, libération de radicaux, défauts ponctuels
- Concentration défauts proportionnelle à l'énergie déposée

Matériaux non radiolysables: formation de trace pour $\text{Se} > \text{Se}$ seuil

Les gammes d'énergies au GANIL

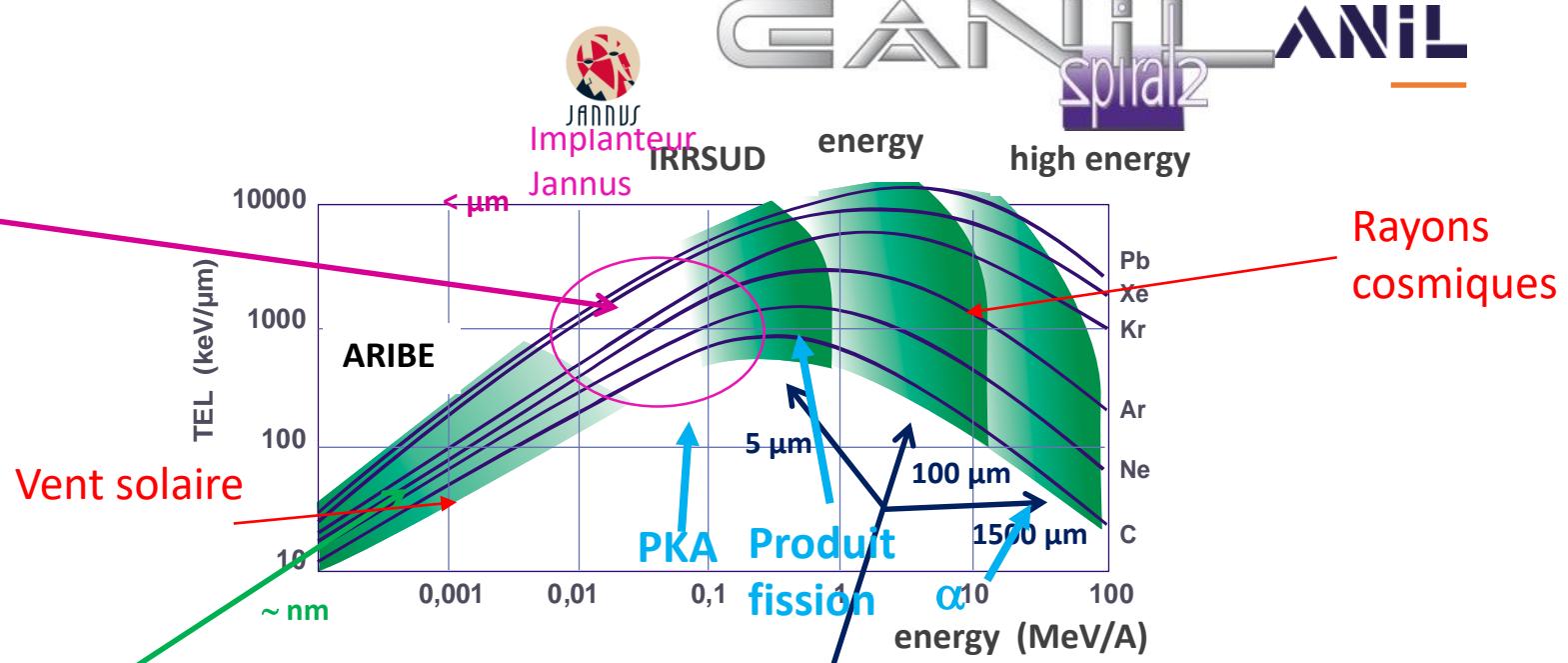


Perte d'énergie nucléaire



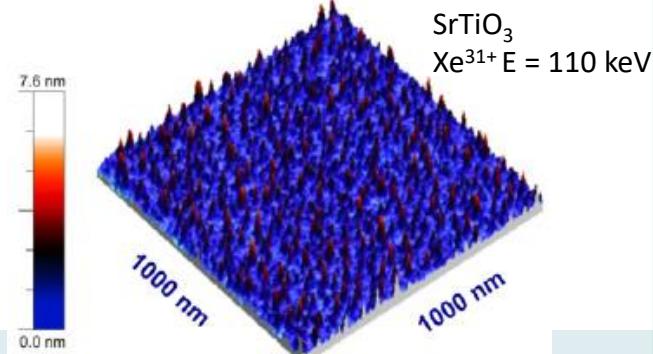
Paires de Frenkel, cascades de déplacements

>> Cavités, bulles, boucles dislocation, segregation, precipitation, amorphisation, transitions de phase



Energie potentielle

Capture, émission, pulvérisation
>> formation de nanostructure



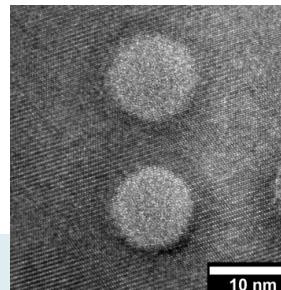
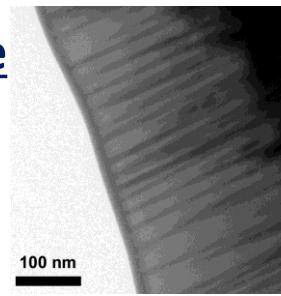
El Said et al, NIMB 269-1234(2011)
Aumayr et al, JPCM 23-393001(2011)

Perte d'énergie électronique

Formation de défauts par radiolyse

Effet collectif: mouvement atomique par excitation électronique intense
-> défauts étendus

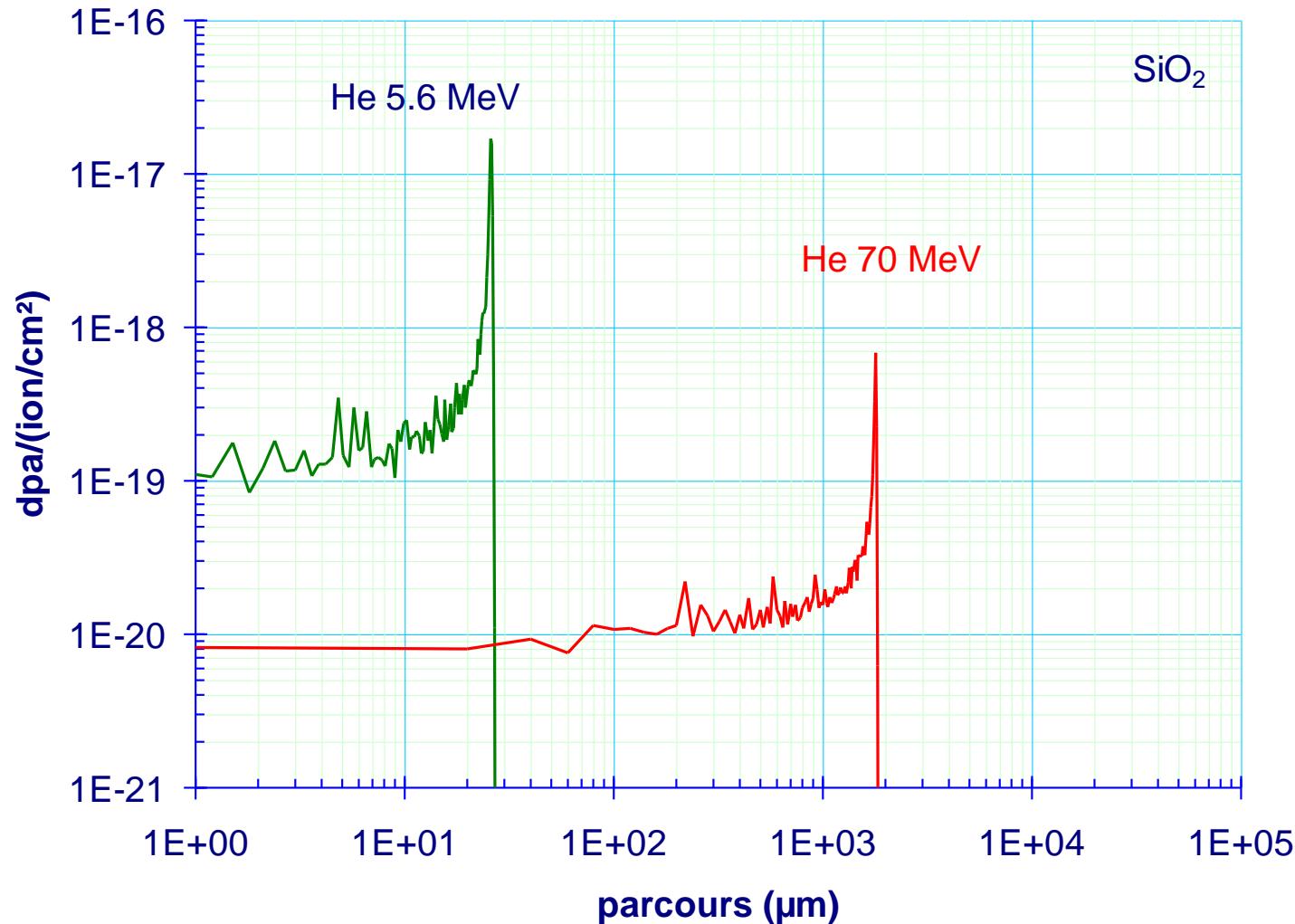
>> Formation de trace, amorphisation, transition de phase, nanostructure en surface



Sattonnay et al, Acta Mat 60-22 (2012)

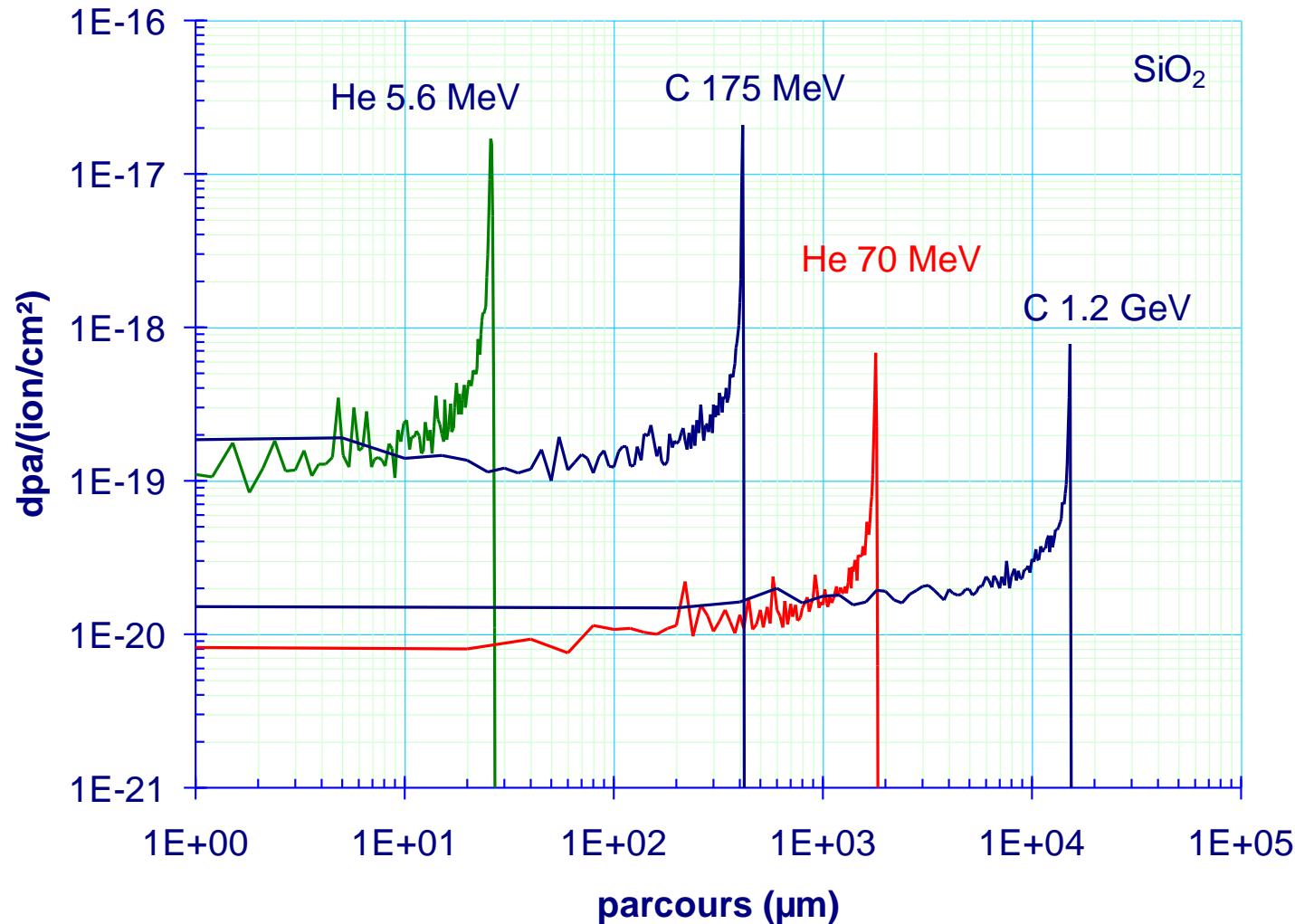
Le GANIL pour simuler les alpha Collisions élastiques : dpa

Profs au **GANIL**



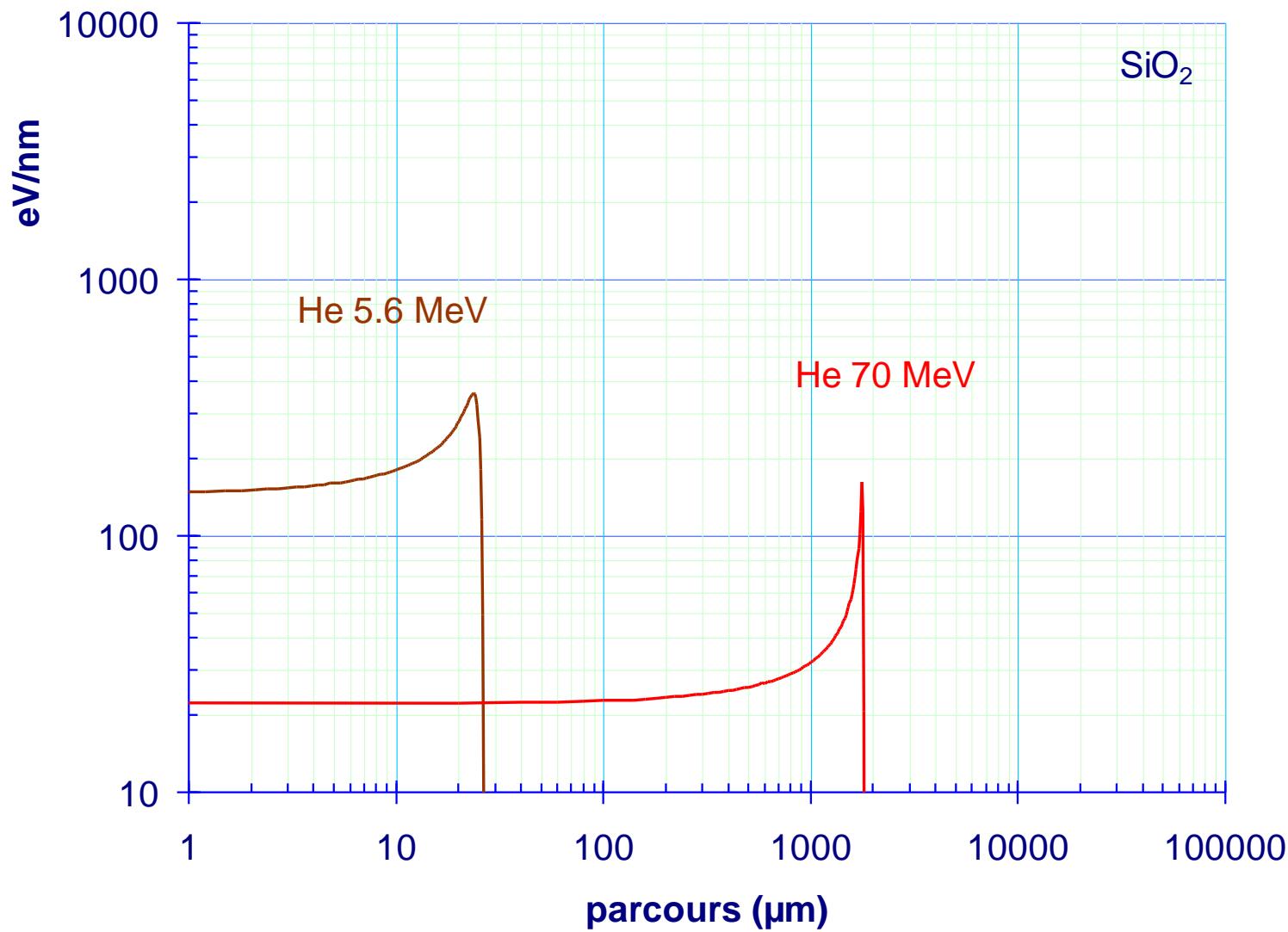
Le GANIL pour simuler les alpha Collisions élastiques : dpa

Profs au **GANIL**



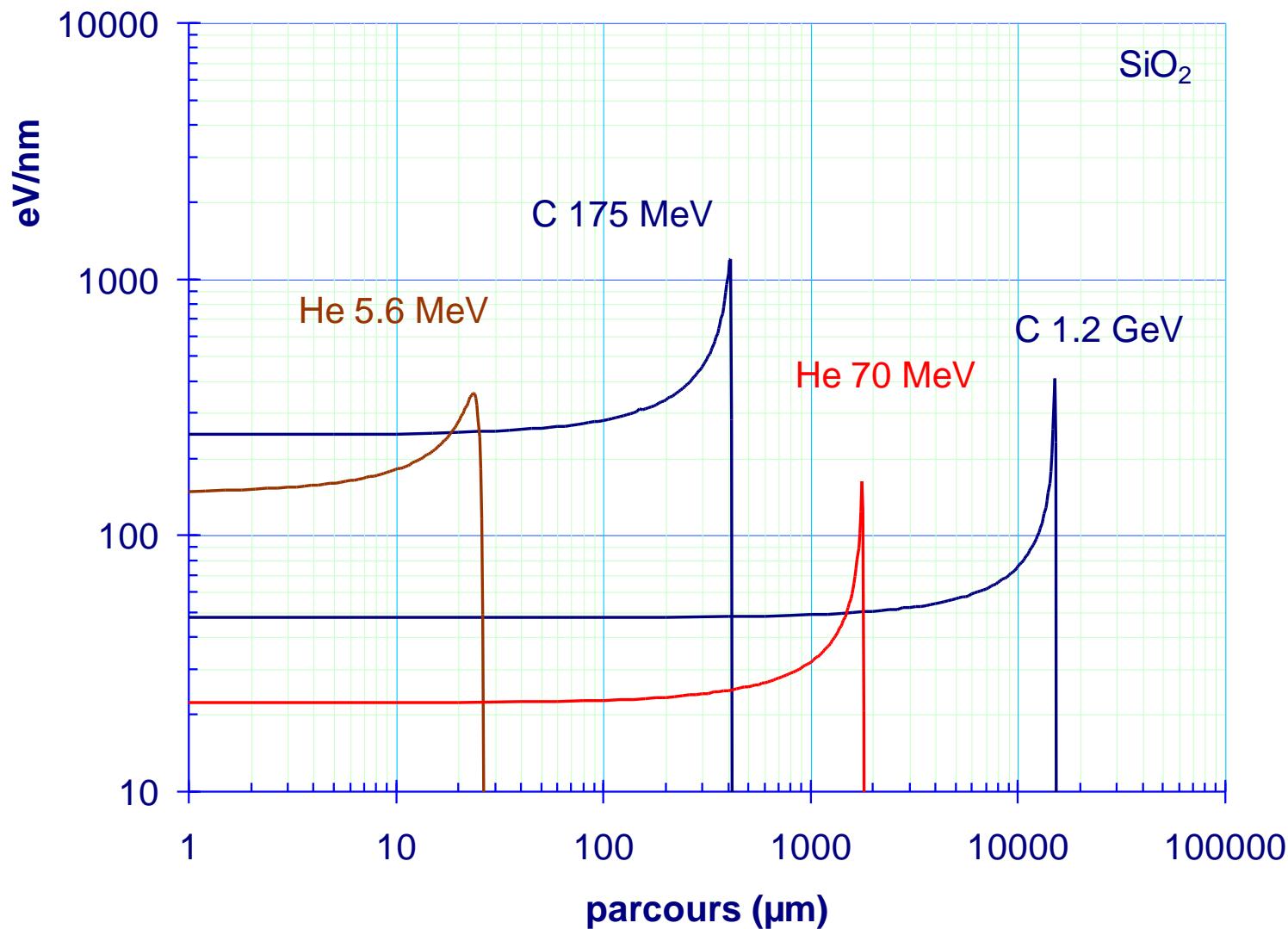
Le GANIL pour simuler les alpha Excitation électronique

Profs au **GANIL**



Le GANIL pour simuler les alpha Excitation électronique

Profs au **GANIL**

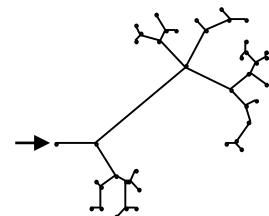
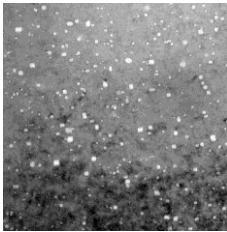


Les gammes d'énergies au GANIL

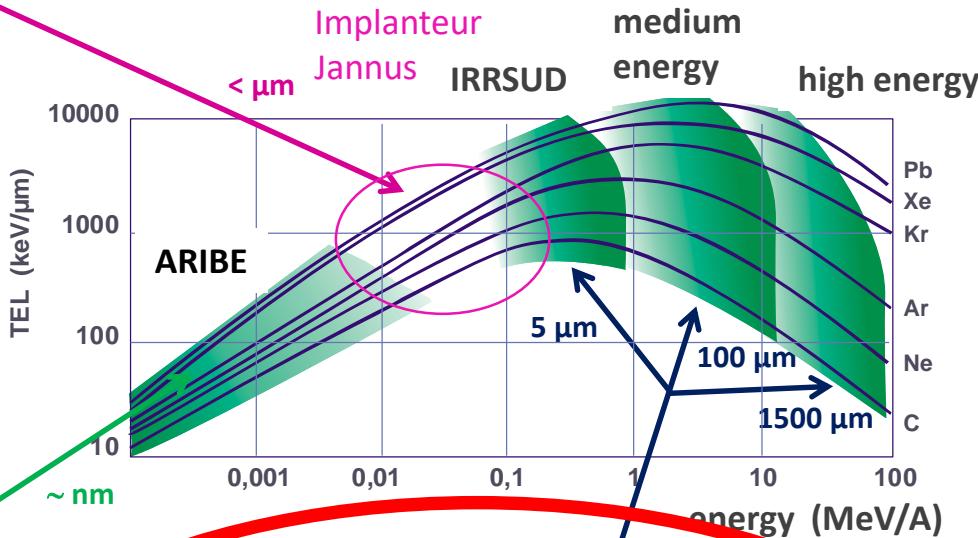
Profs au GANIL



Perte d'énergie nucléaire



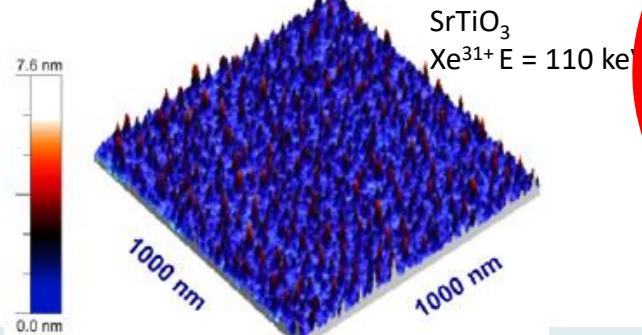
Paires de Frenkel, cascades de déplacements



Energie potentielle

Capture, émission, pulvérisation

>> formation de nanostructure



El Said et al, NIMB 269-1234(2011)

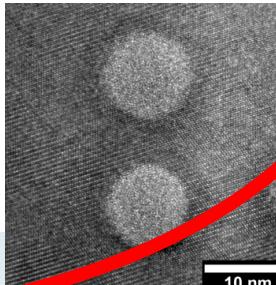
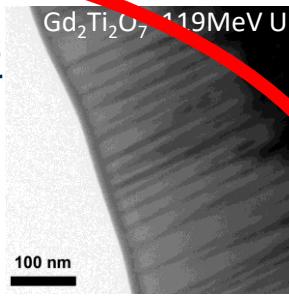
Aumayr et al, JPCM 23-393001(2011)

Perte d'énergie électronique

Formation de défauts par radiolyse

Effet collectif: mouvement atomique
par excitation électronique intense
-> défauts étendus

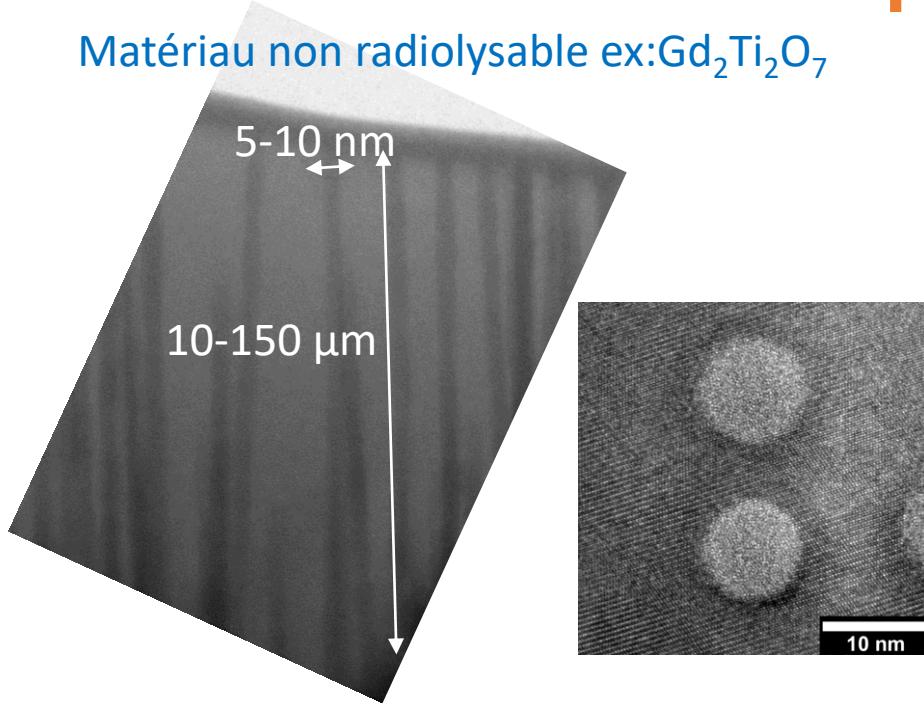
>> Formation de trace, amorphisation, transition de phase, nanostructure en surface



Sattonnay et al, Acta Mat 60-22 (2012)

Spécificité des ions lourds rapides

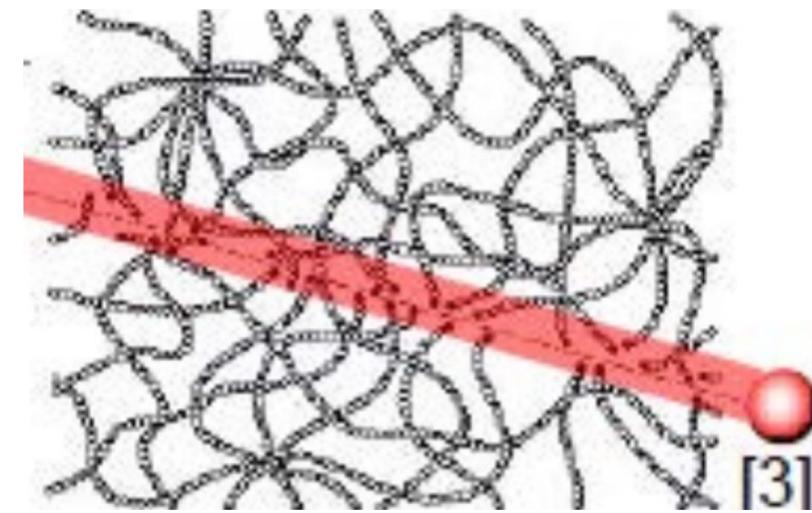
Matériau non radiolysable ex: $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



Existence d'un seuil en pouvoir d'arrêt

Effet de vitesse

Polymère: Matériau radiolysable

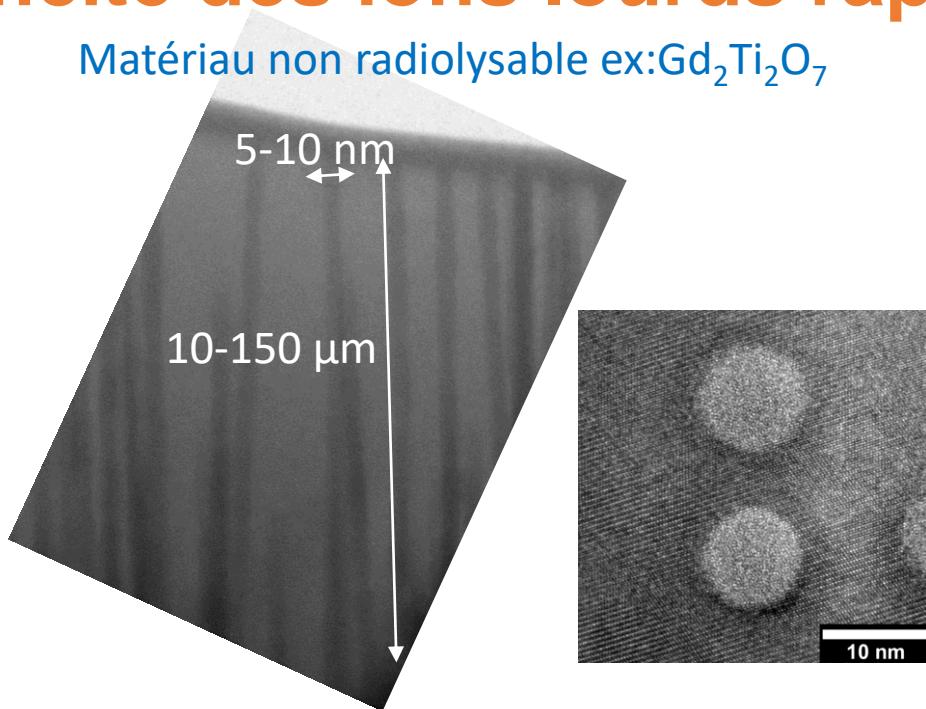


Profs au **GANIL**

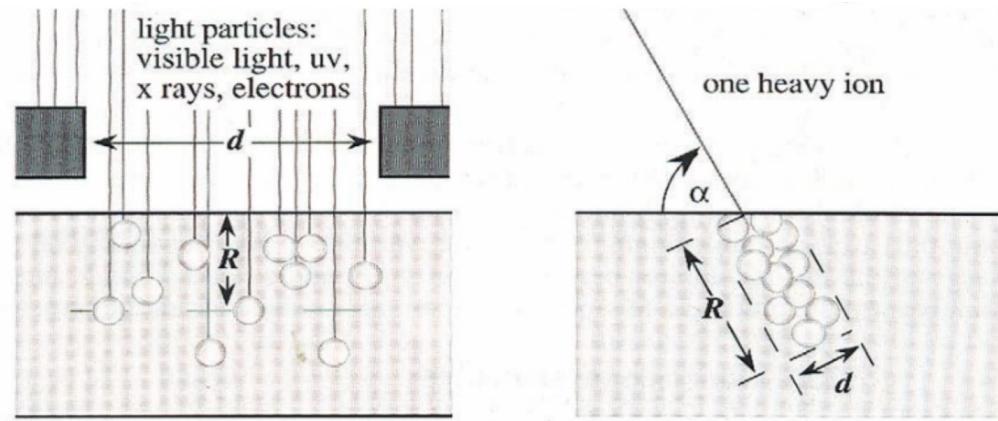


Spécificité des ions lourds rapides

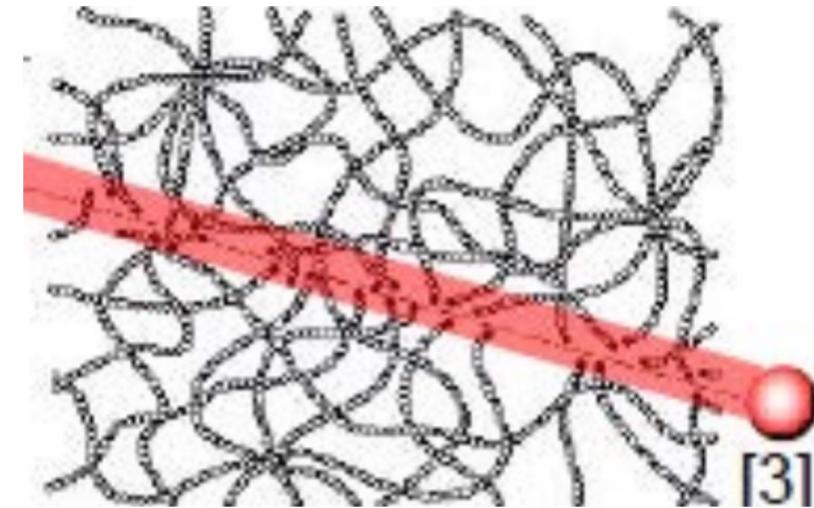
Matériau non radiolysable ex:Gd₂Ti₂O₇



Effet accumulation de particules Effet d'un ion unique

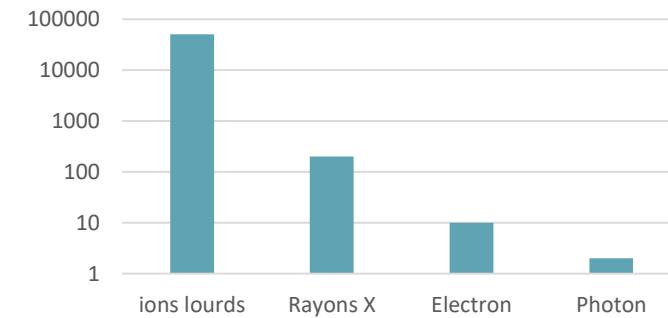


Profs au **GANIL**
Polymère: Matériau radiolysable



Rapport d'aspect

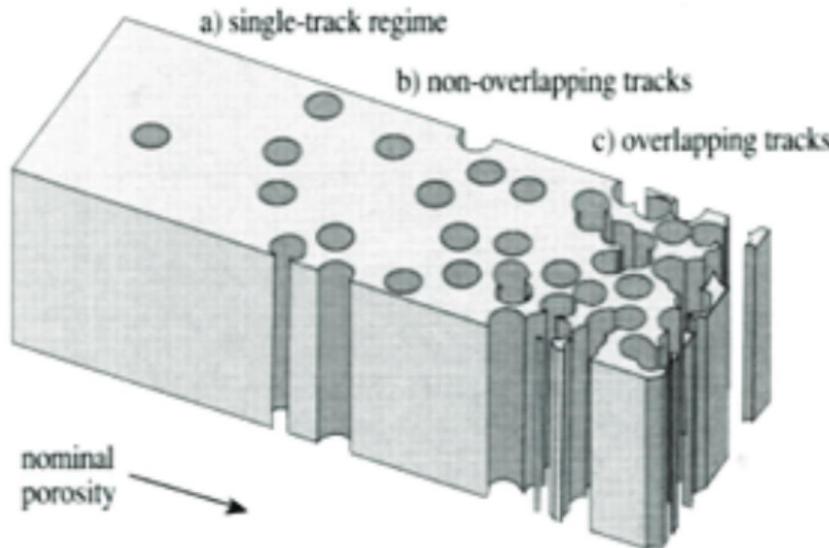
Profondeur R/largeur d



Spécificité des ions lourds rapides

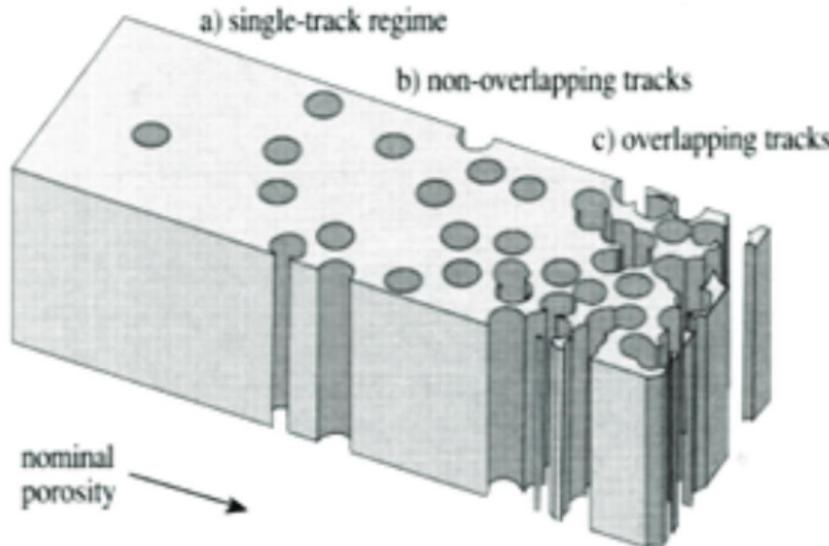
Fluence ajustable,
du mono-trou au recouvrement de traces

Profs au **GANIL**

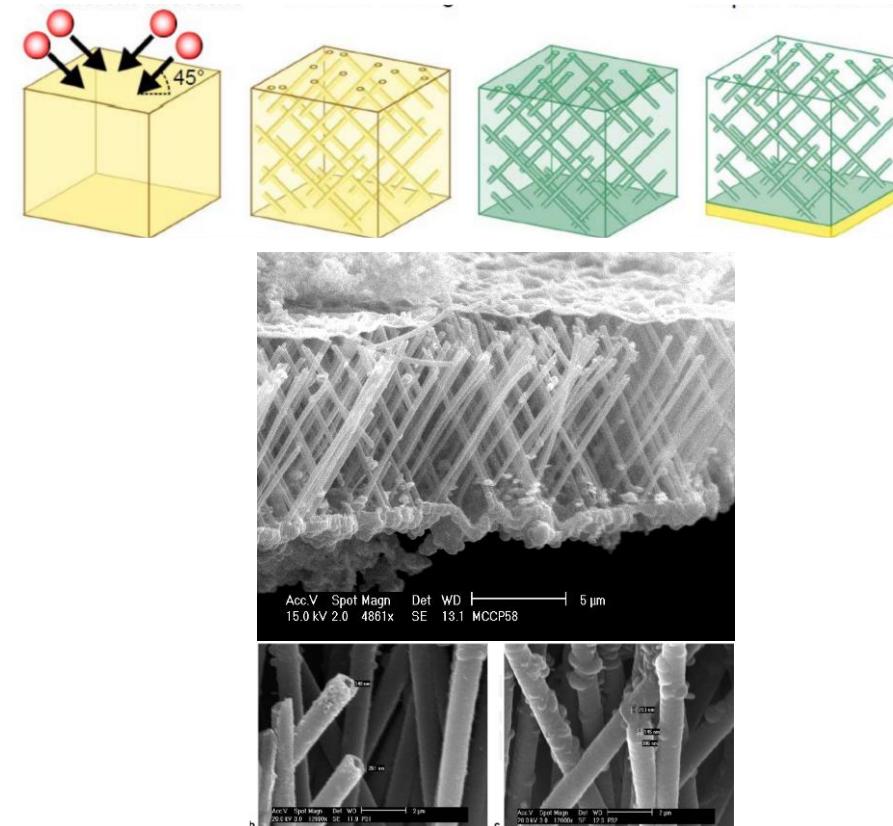


Spécificité des ions lourds rapides

Fluence ajustable,
du mono-trou au recouvrement de traces



Profs au **GANIL**
Angle d'incidence ajustable



Membranes avec surfaces interconnectées par des nanotubes de polypyrrole à partir d'une membrane de polycarbonate irradiée et attaquée chimiquement

Quelques applications des ions lourds rapides

Profs au **GANIL**



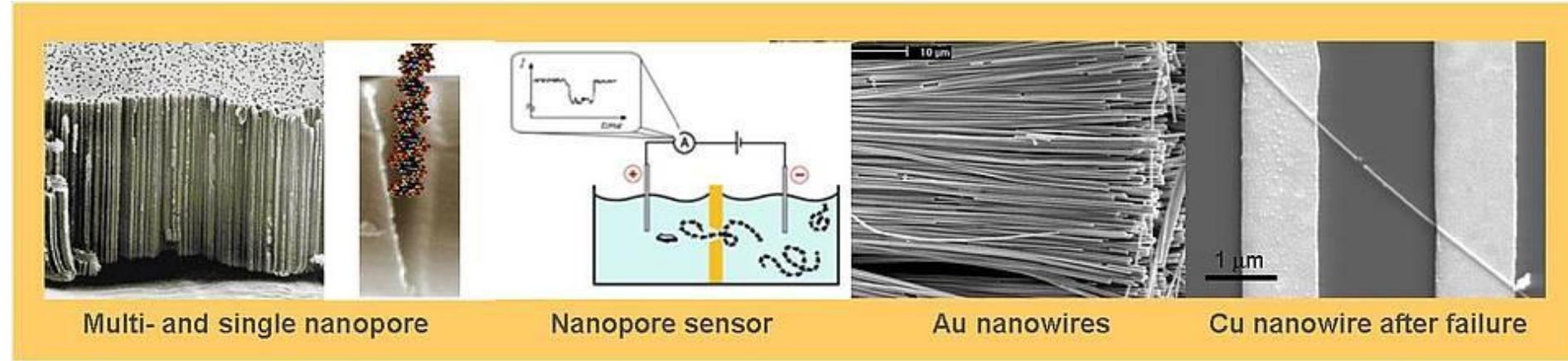
- Ion Track technology (ITT)
 - *Utilisation des traces révélées*
 - *Filtration*
 - *Matrice*
 - *Utilisation de la possibilité de faire un monotrou*
 - *Application dans des composite graphene/polymère*
- *Modification de la rugosité de surface*
- *Ingénierie de défauts*
- *Mise en forme par faisceau d'ion / Nanostructuration*
- *Transition de phases*

Matériaux organiques

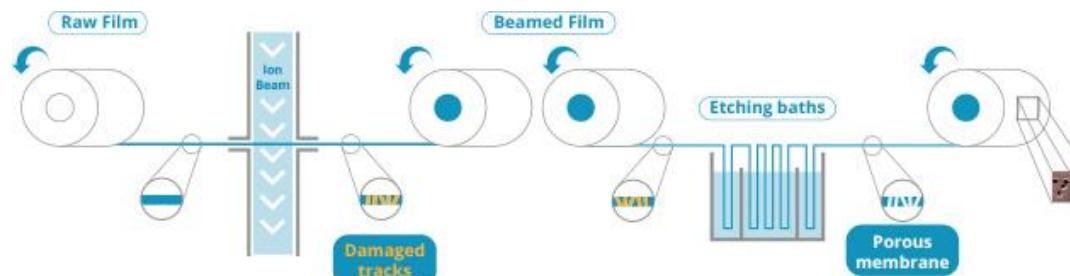
Matériaux inorganiques

Ion Track Technology

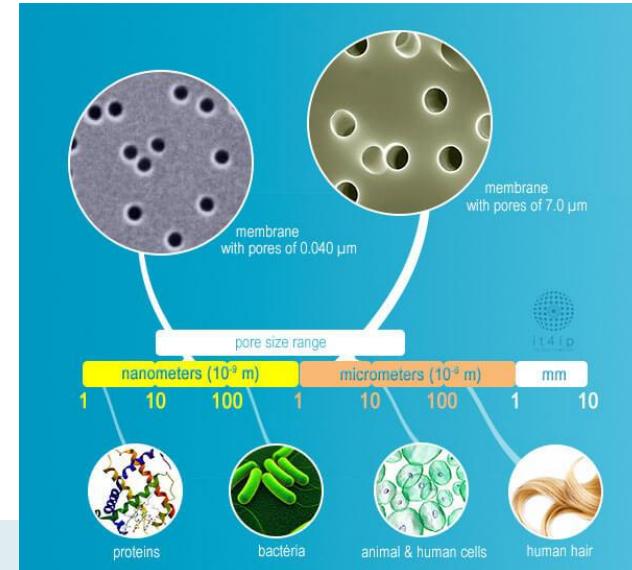
Recherches fondamentales



www.gsi.de



Applications
industrielles

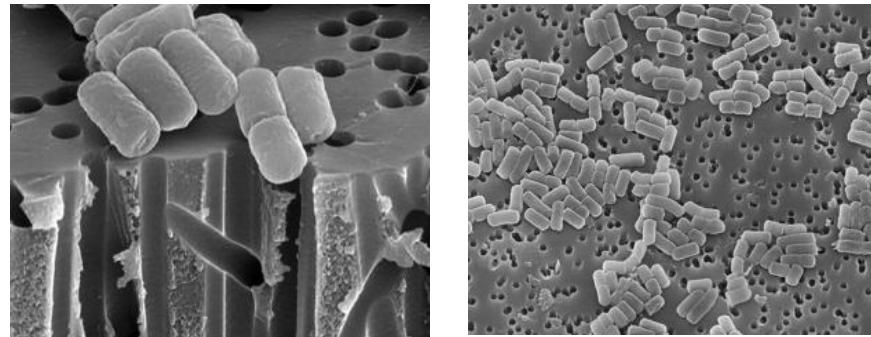


Profs au **CANIL**



Ion Track Technology

Utilisation comme Filtre



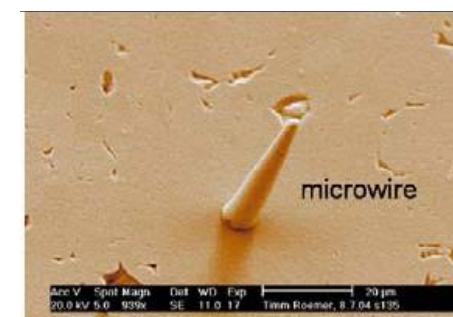
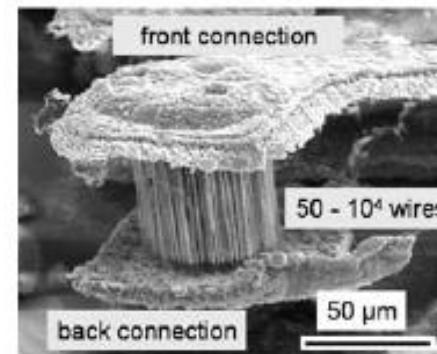
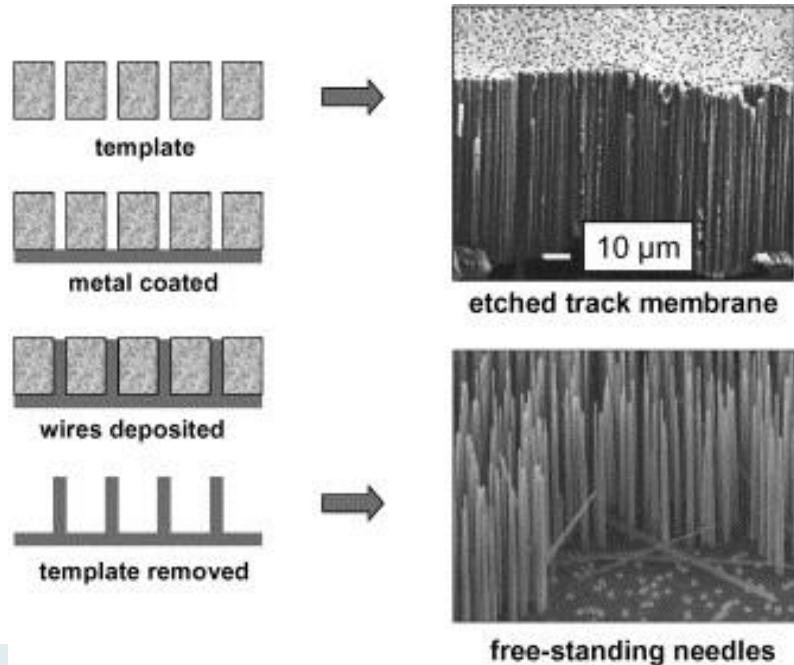
Profs au **GANIL**



it4ip
ION TRACK TECHNOLOGY

Bactéries sur un filtre de 0,4 μm de diamètre

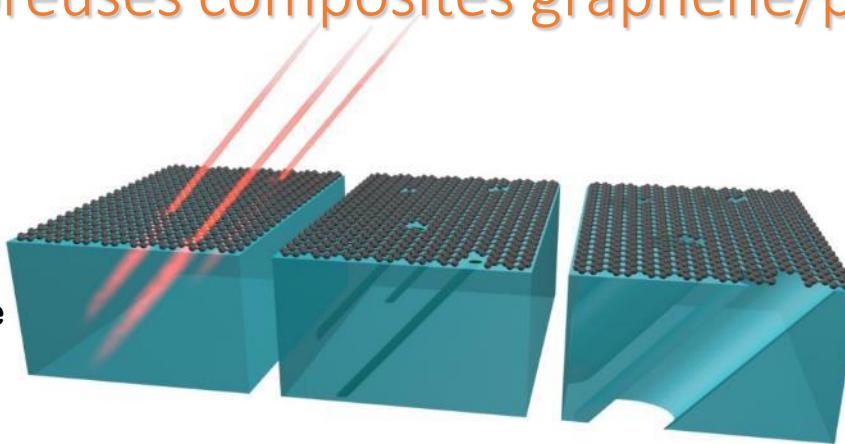
Utilisation comme Matrice



[R. Spohr, Radiat. Meas. 40, 191 (2005)]

Fabrication de membranes nanoporeuses composites graphène/polymère

feuille de graphène
(une monocouche de graphite)
déposée sur une couche de polymère

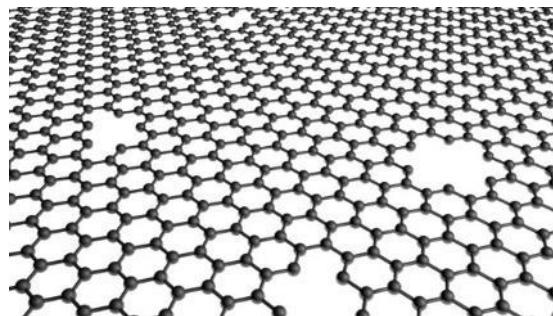
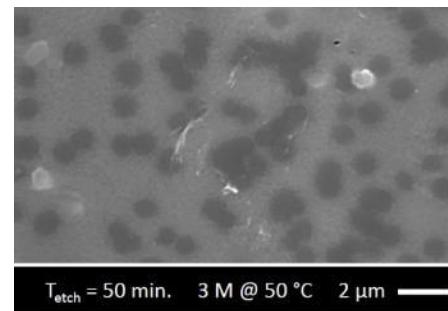


Application:
Désalémentation de l'eau de mer

Collaboration:

Universities of
Helsinki and Aalto, Finland
Nottingham, UK
Duisburg-Essen, Germany
Wien, Austria
Science and Technology MISiS, Russian Federation

CIMAP, France
Ruder Boskovic Inst., Croatia
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Germany



Autres exemples

Fabrication de membranes nanoporeuses composites graphène/polymère

Profs au **GANIL**



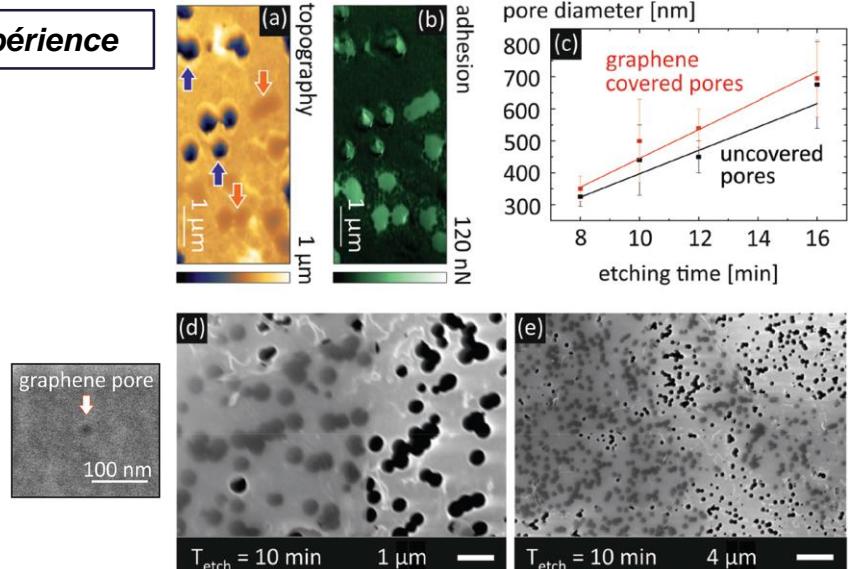
Collaboration:

Universities of
Helsinki and Aalto, Finland
Nottingham, UK
Duisburg-Essen, Germany
Wien, Austria
Science and Technology MISiS,
Russian Federation

CIMAP, France
Ruder Boskovic Inst., Croatia
Helmholtz-Zentrum Dresden-
Rossendorf, Germany

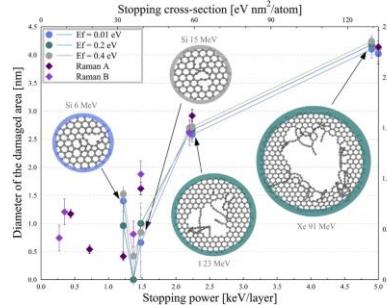
Application:
Désalémentation de l'eau de mer
Projet NU TEGRAM
flagship Graphene

Expérience

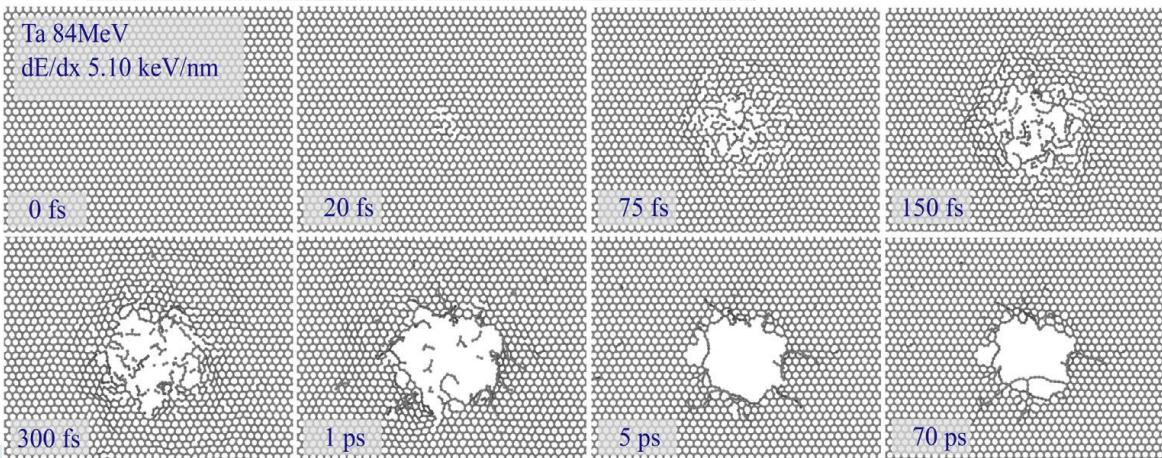


Simulation

Diamètre des
pores en fonction
pouvoir d'arrêt



Diamètre des pores en
fonction du temps



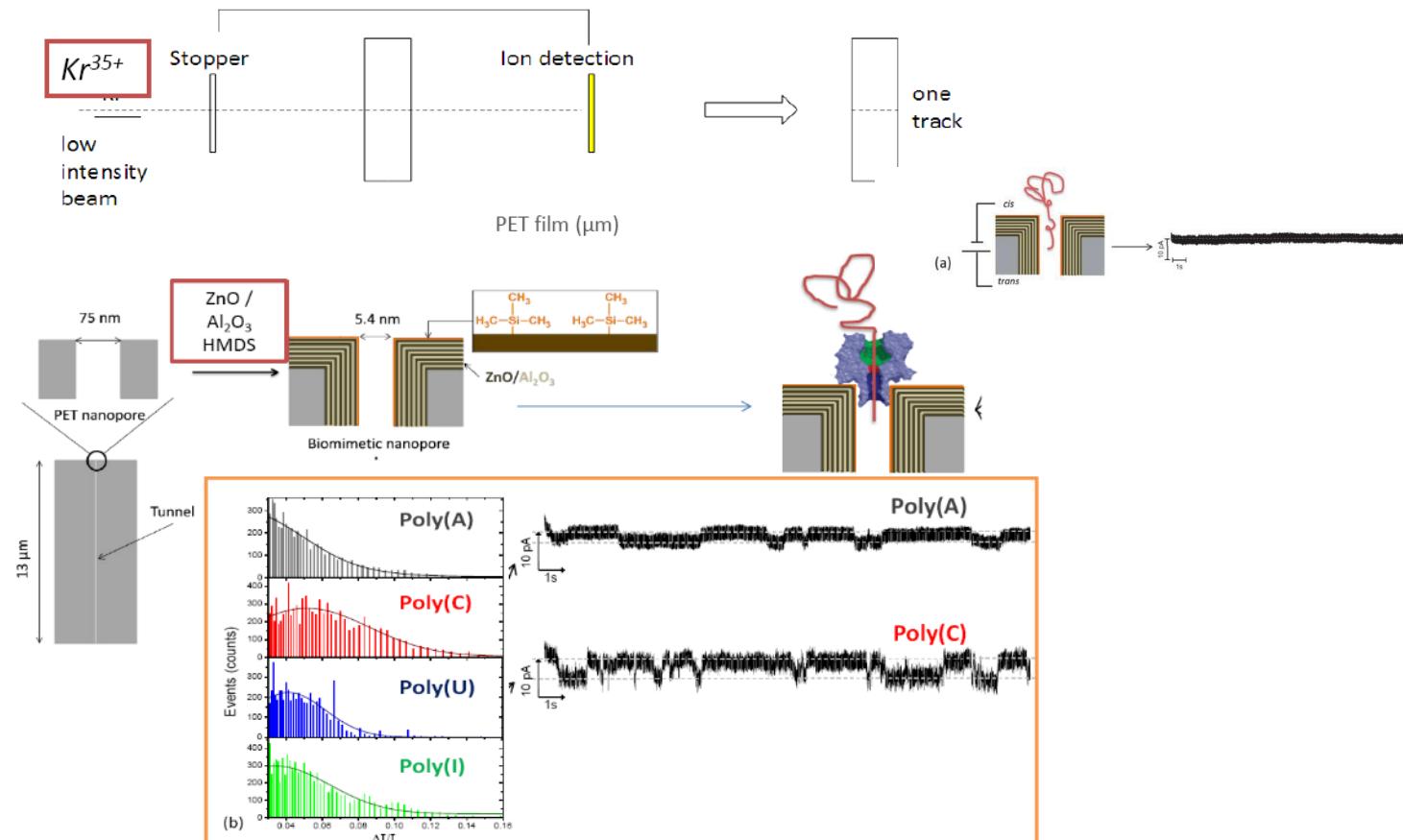
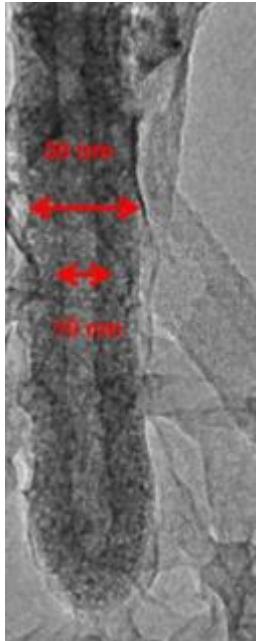
H. Vázquez *et al.*
Carbon 114 (2017) 511

L. Madauß *et al.*
Nanoscale 9 (2017) 10487

Autres exemples

Profs au **CANIL**

Translocation de macromolécules à travers un nanopore artificiel biomimétique pour le séquençage



Cabello-Aguilar et al. *Nanoscale*, 2013, 5, 9582-9586

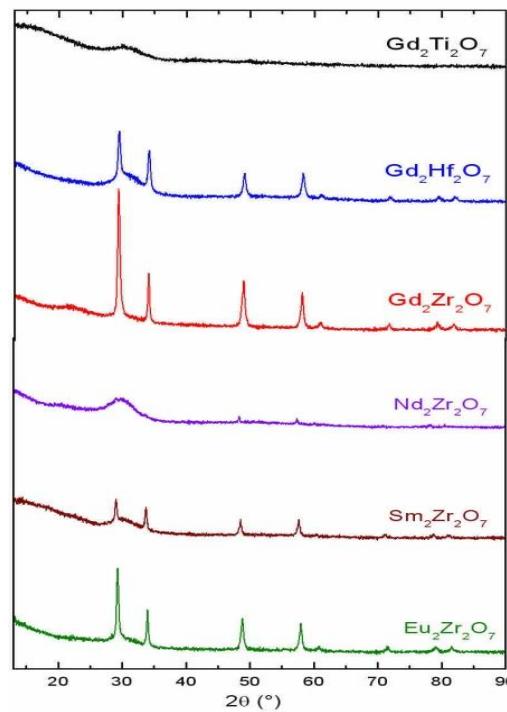
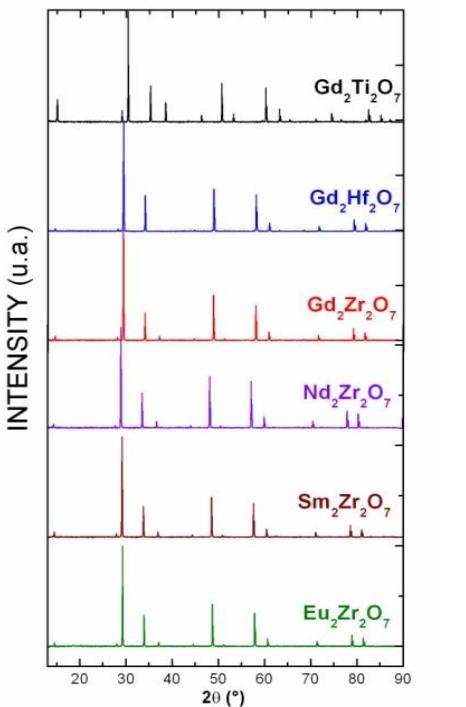
Amorphisation ou transition de phase

Matrice de transmutation: Pyrochlores $A_2B_2O_7$

Profs au **GANIL**

Collaboration LEMHE- ICMMO et CSNSM, Gaël Sattonay

Xe 92 MeV $4.10^{13} \text{ cm}^{-2}$



→ Amorphe

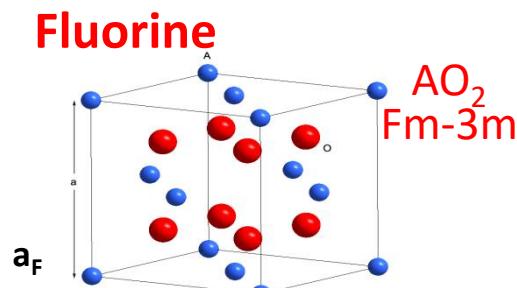
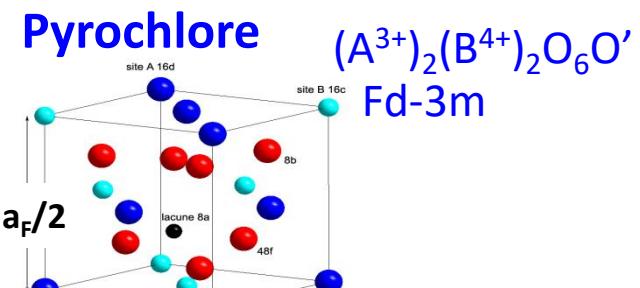
→ Fluorine + Amorphe

→ Fluorine

→ Amorphe

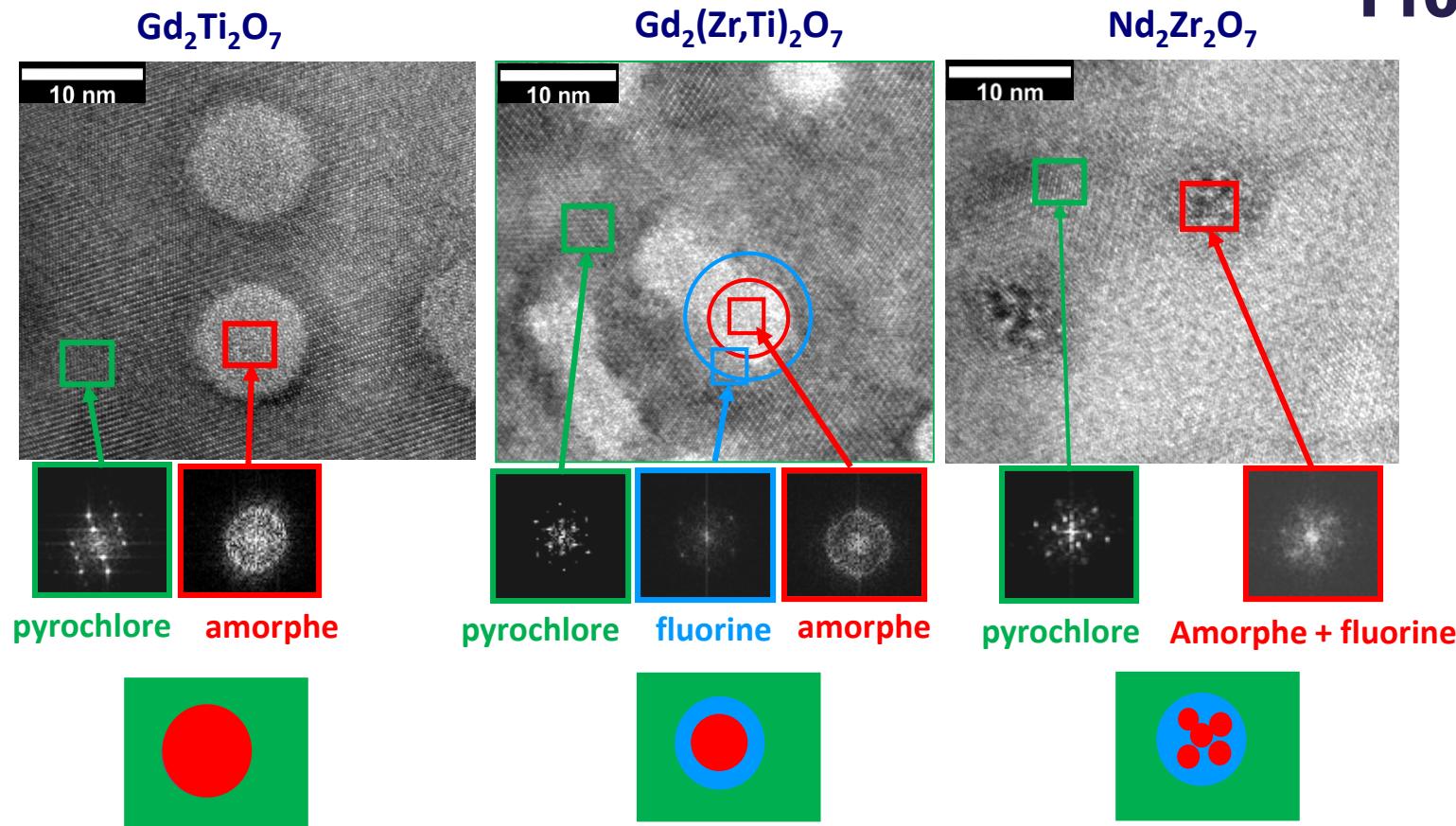
→ Fluorine + Amorphe

→ Fluorine + Amorphe

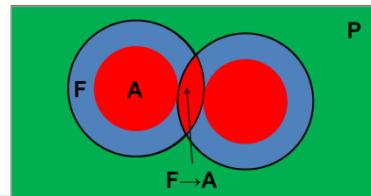


Amorphisation ou transition de phase

Profs au **GANIL**



J. Appl. Phys. **108** (2010) 103512

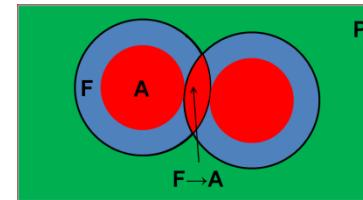
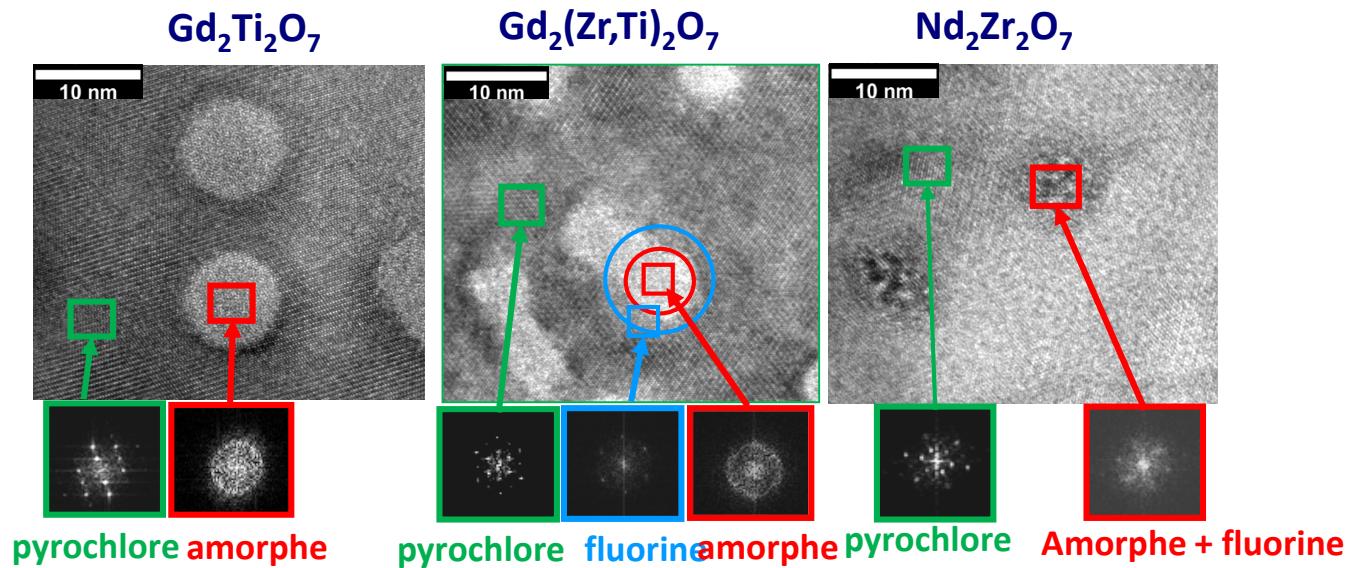


Modèle de recouvrement de traces hétérogènes

Acta Materialia **60** (2012) 22

Amorphisation ou transition de phase

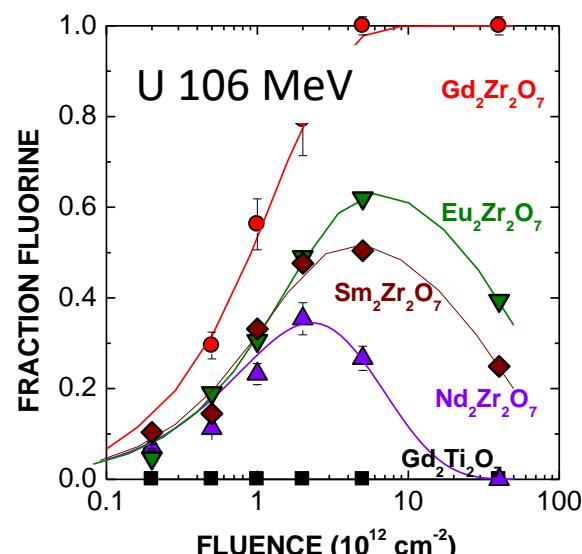
Profs au **GANIL**



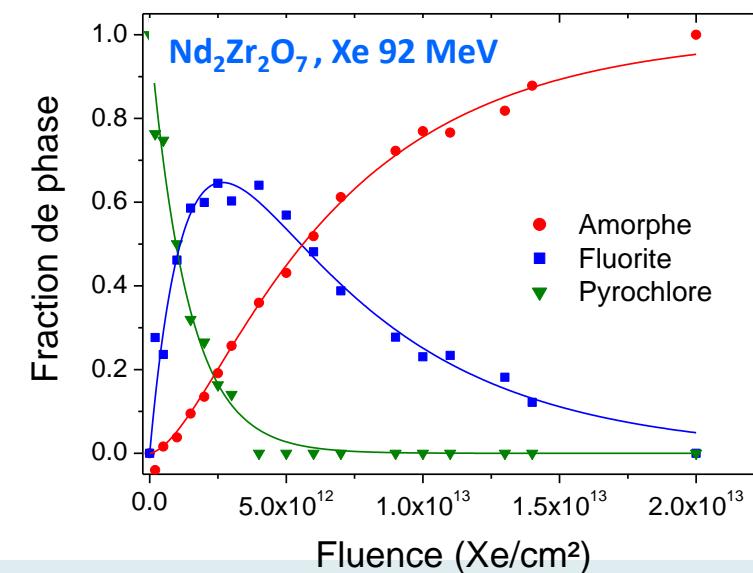
$\sigma_{P \rightarrow F}$

$\sigma_{P \rightarrow A}$

$\sigma_{F \rightarrow A}$



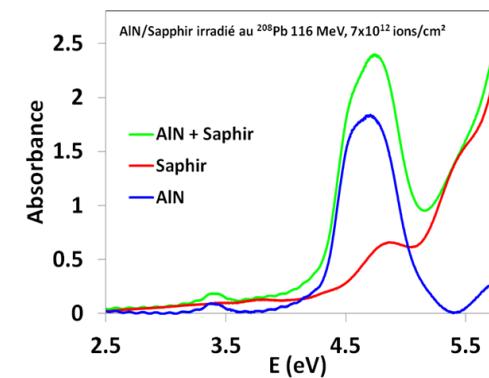
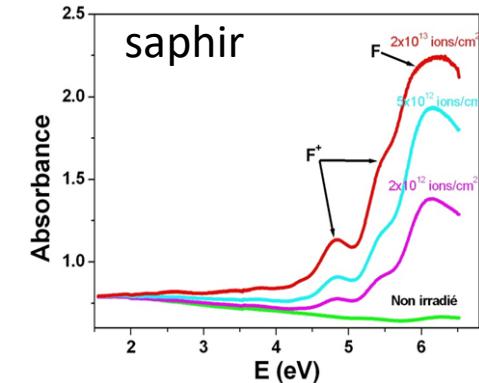
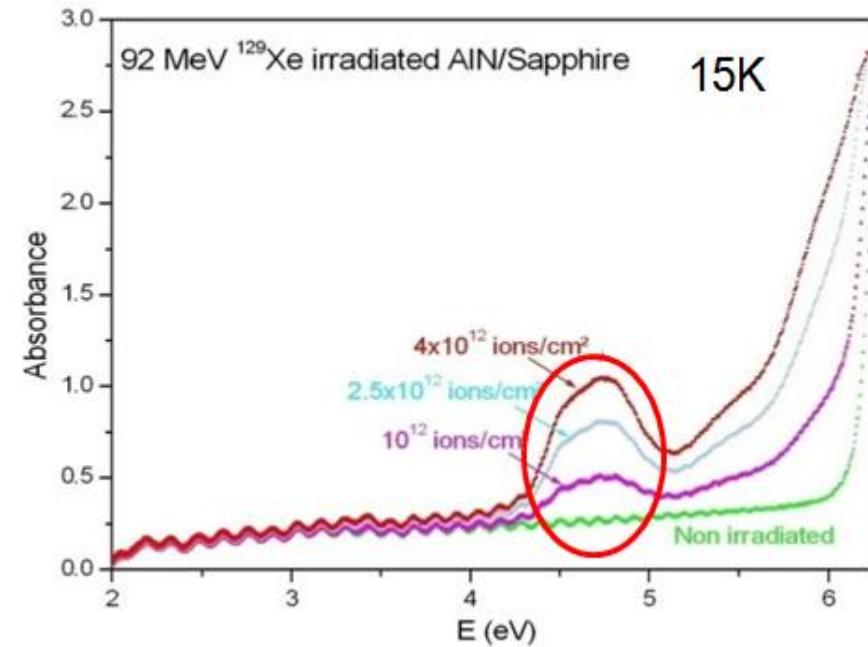
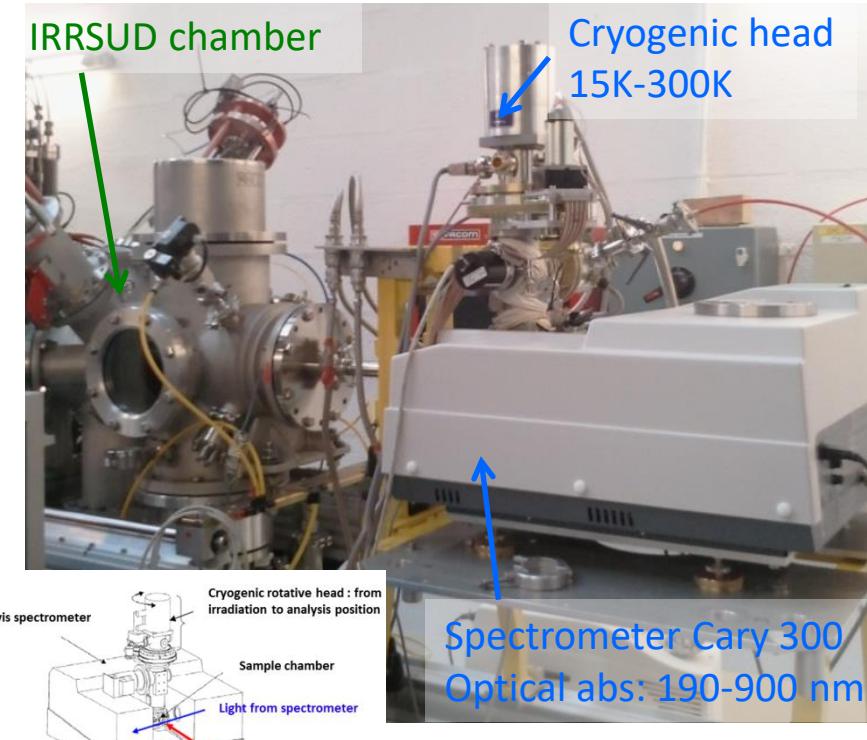
NIMB 272 (2012) 261a



Les semi-conducteurs III-V: Formation de centres colorés

CASIMIR

Profs au **GANIL**



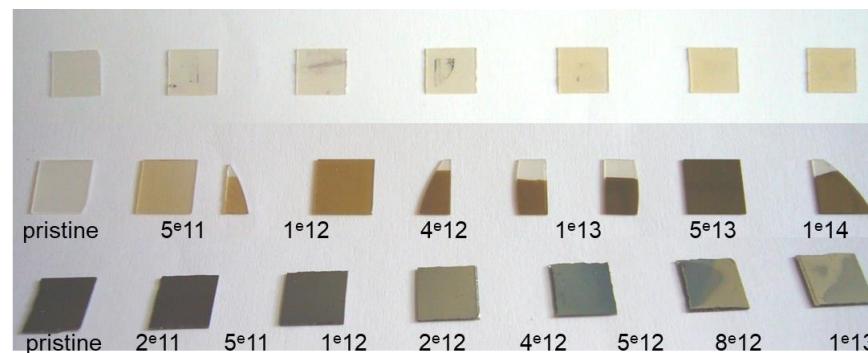
AlN

GaN

InN

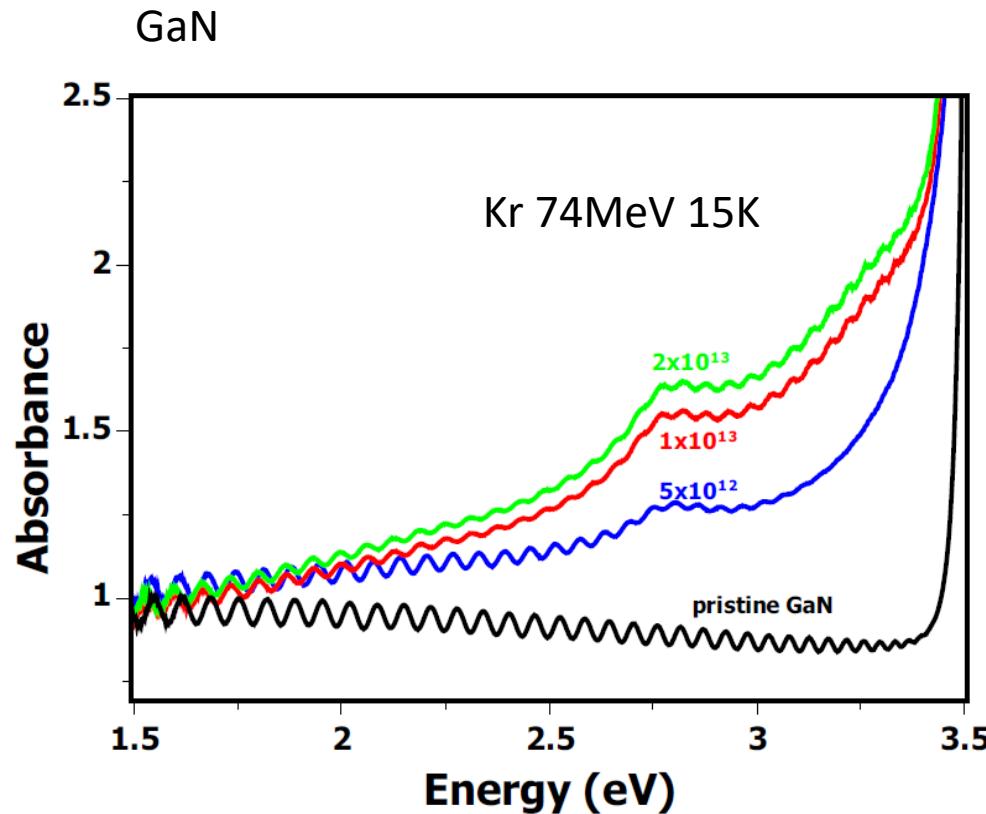
ions/cm²

ions/cm²

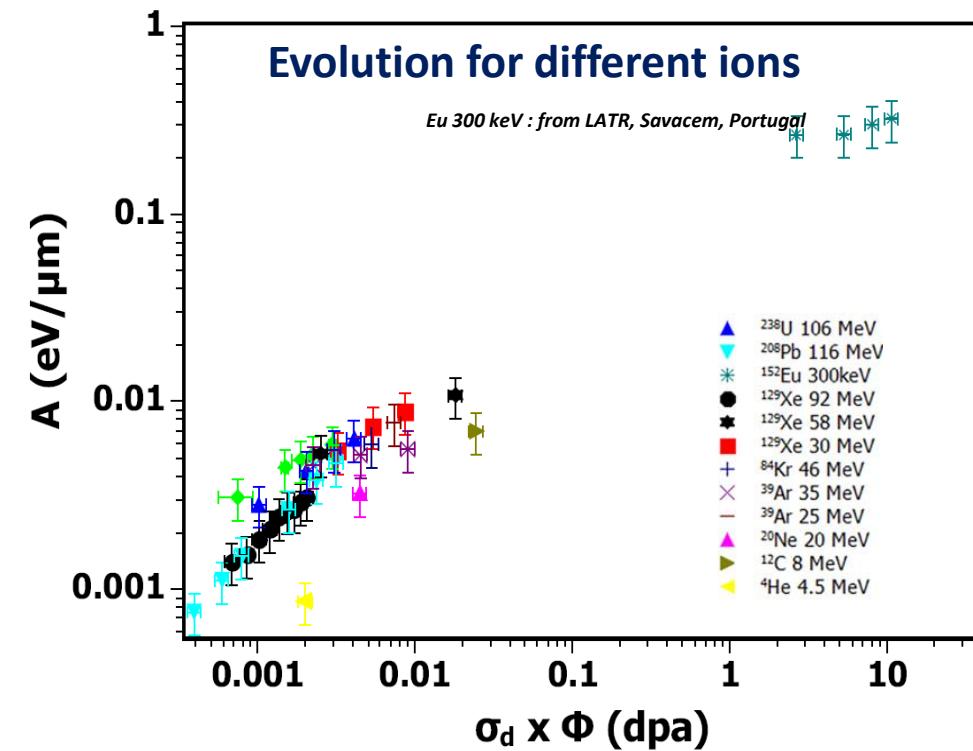


Les semi-conducteurs III-V Formation de centres colorés

Profs au **GANIL**



→ Bande d'absorption à 2.8 eV: lacunes de Ga



→ centres colorés créés par collision balistique

→ Effet du pouvoir d'arrêt nucléaire uniquement

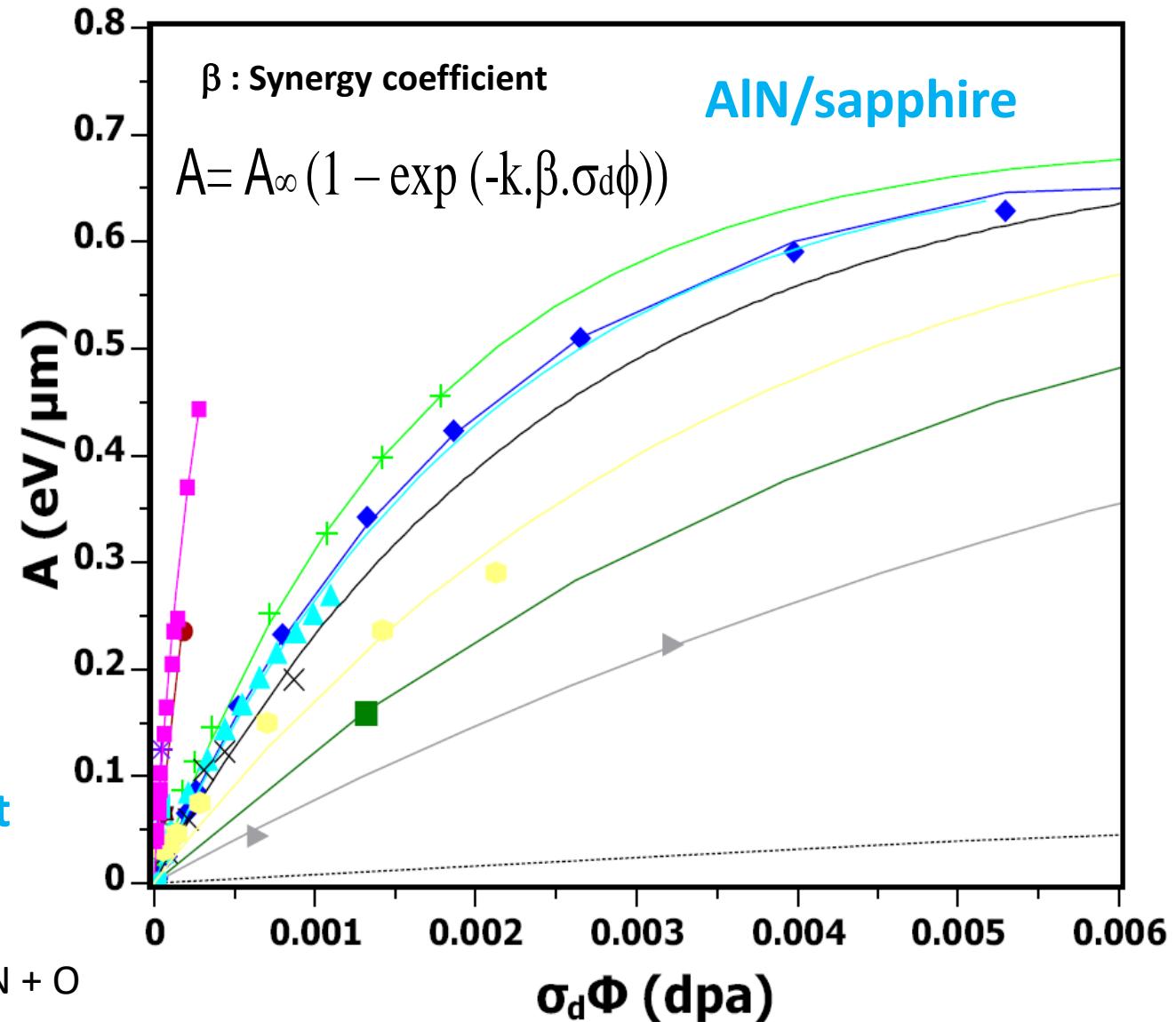
Les semi-conducteurs III-V Formation de centres colorés

- ▶ 14 MeV Xe 5.4 keV/nm
- 22 MeV U 6.0 keV/nm
- ×
- 74 MeV Kr 12.9 keV/nm
- 72 MeV Xe 15.8 keV/nm
- ▲ 92 MeV Xe 17.4 keV/nm
- ✚ 106 MeV U 18.9 keV/nm
- ◆ 116 MeV Pb 20.0 keV/nm
- 280 MeV Xe 22.8 keV/nm
- ★ 250 MeV Pb 27.9 keV/nm
- 880 MeV Pb 33.2 keV/nm
- ✳ 850 MeV Pb 33.2 keV/nm
- 900 MeV U 39.5 keV/nm

In-situ à 15K
Non proportionnel aux déplacements
balistique

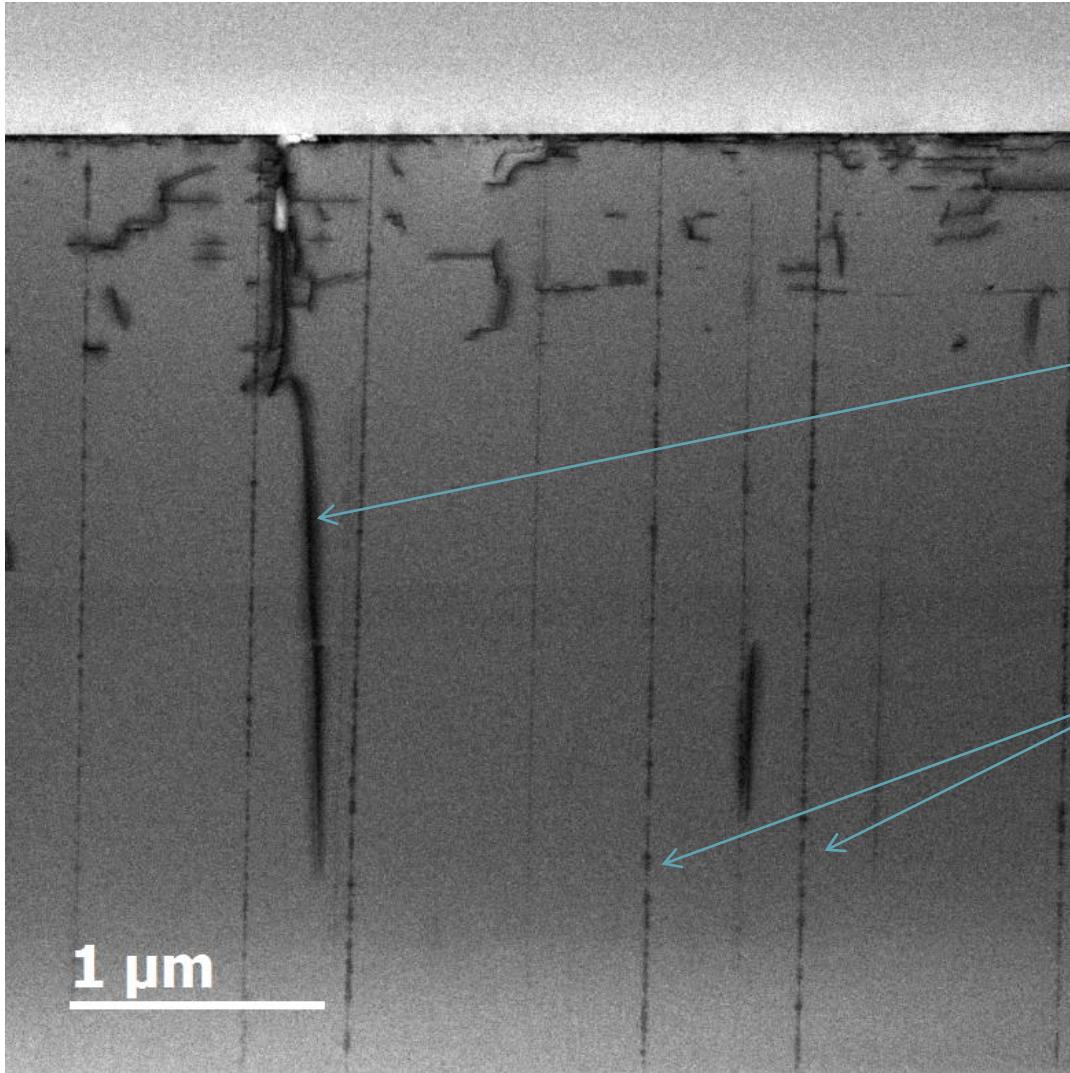
Synergie entre pouvoirs d'arrêts nucléaire et
électronique

Plusieurs ordre de grandeur: Défaut complexe lacune N + O
Sall, EPL 102, 26002 (2013)

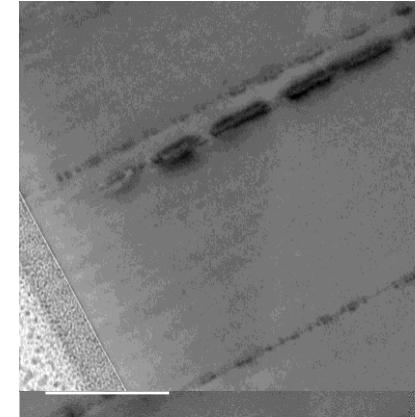


Les semi-conducteurs III-V Traces

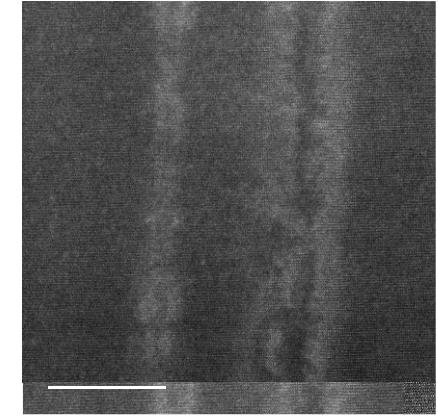
Profs au **GANIL**



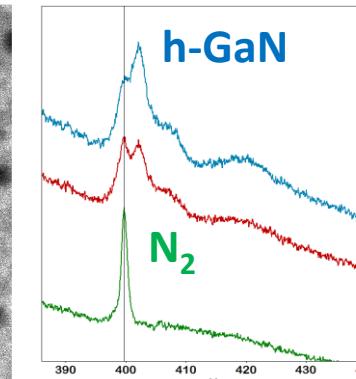
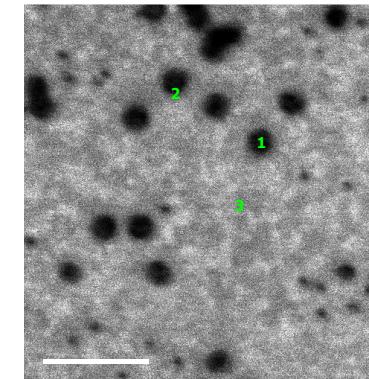
GaN irradié avec ^{238}U 1,4 GeV Se= 60 KeV/nm



Champ de déformation
autour des traces en MET



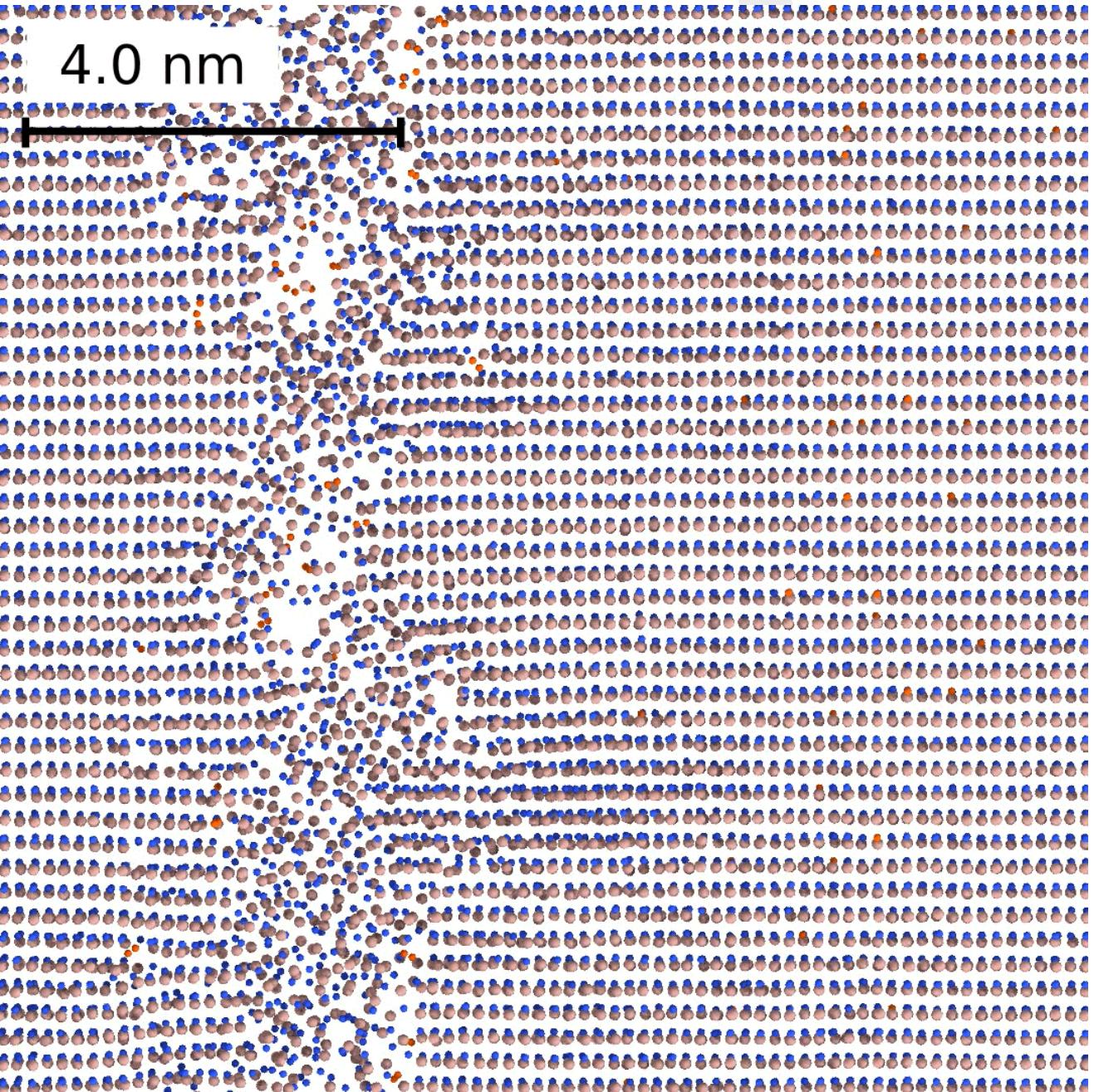
Contraste en STEM=
fluctuation de composition ?



Les semi-conducteurs III-V Traces recouvrements



M.C. Sequeira, K. Lorenz, H. Vazquez, F. Djurabekova, K. Nordlund

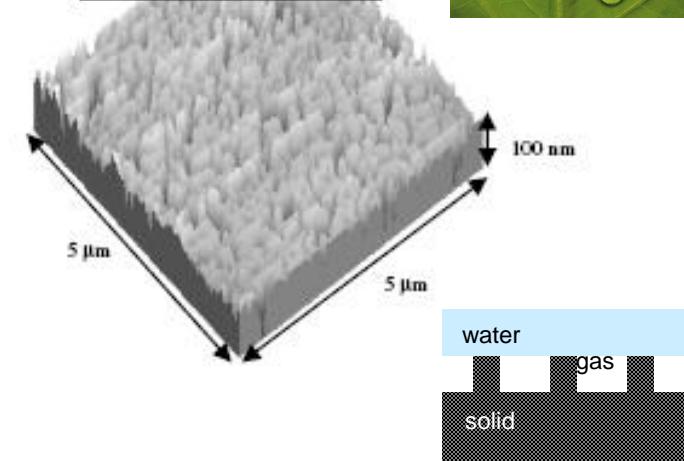
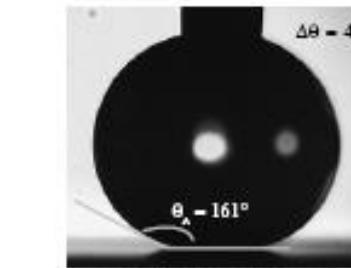
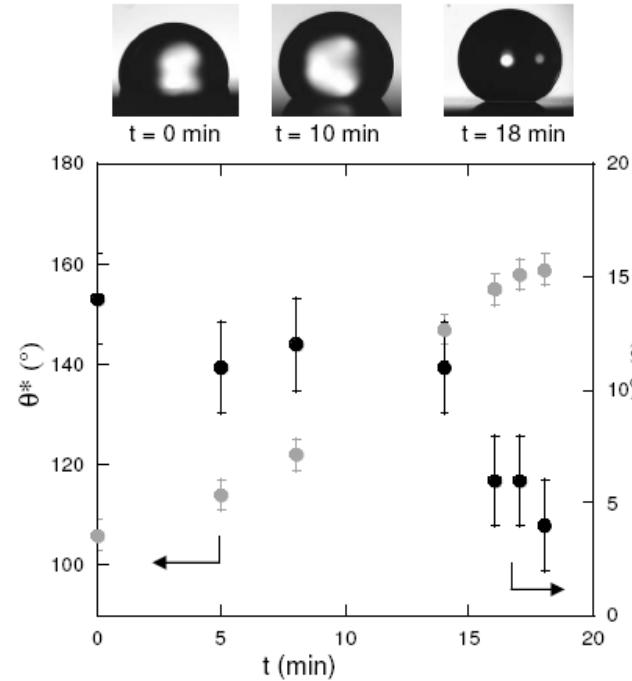
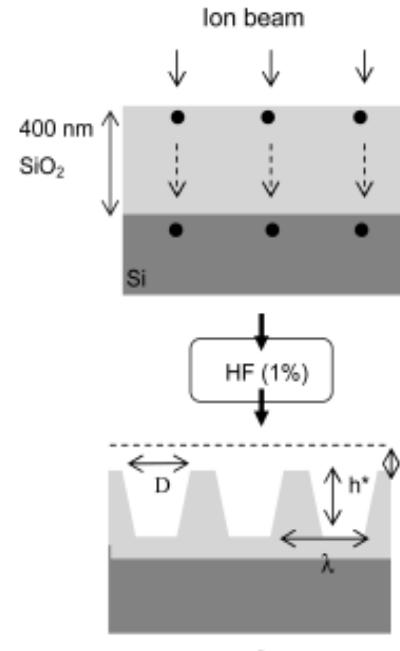


Effet feuille de lotus

Profs au **GANIL**



Collaboration LPMCN (Lyon) – CIMAP



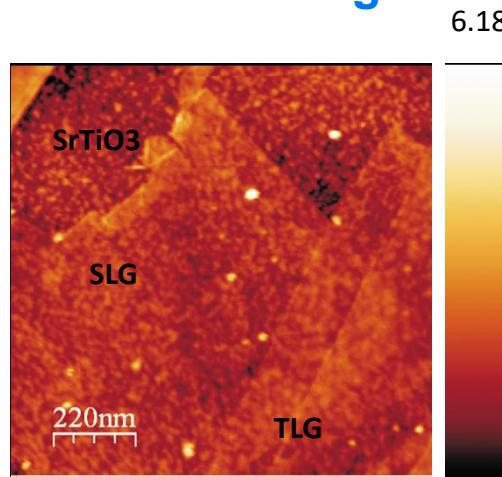
Obtention d'une surface **superhydrophobe** !

Vertical vibration of liquid drops on nano-structured surfaces
S.M.M. Ramos,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 3143–3147

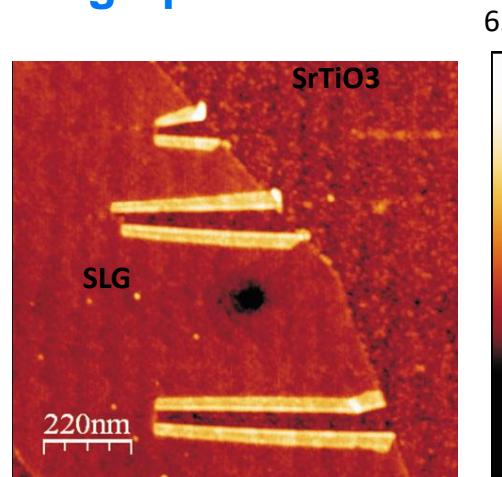
Nanodesign of superhydrophobic surfaces
S. M. M. Ramos, B. Canut and A. Benyagoub
J. Appl. Phys. 106, 024305 (2009)

Irradiation en incidence rasante

Origami avec le graphène



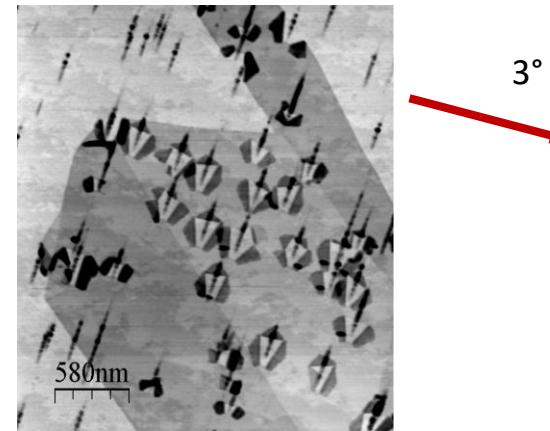
Formation de protusion dans le SrTiO₃ sans dommage dans le graphène



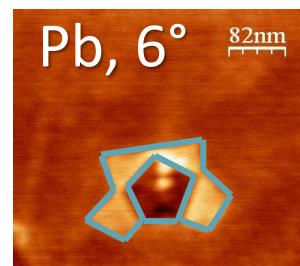
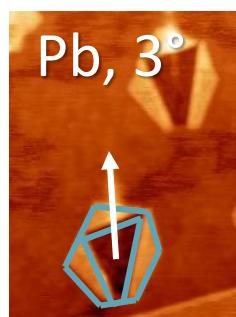
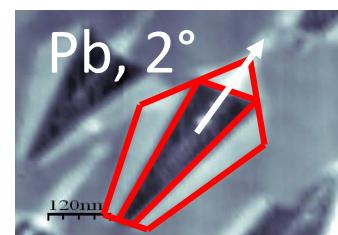
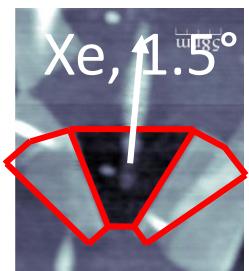
Découpe et pliage le long du passage de l'ion

1°

Red arrow pointing to the AFM image



Ouverture « en origami »
Pliage du graphène selon orientation graphène
100% ion sur monocouche
<100% sur multi-épaisseur



Ref: Akcoltekin et al Appl. Phys. Lett. 98 (10)(2011)

Ochedowski et al Nature communications (2014) 4913

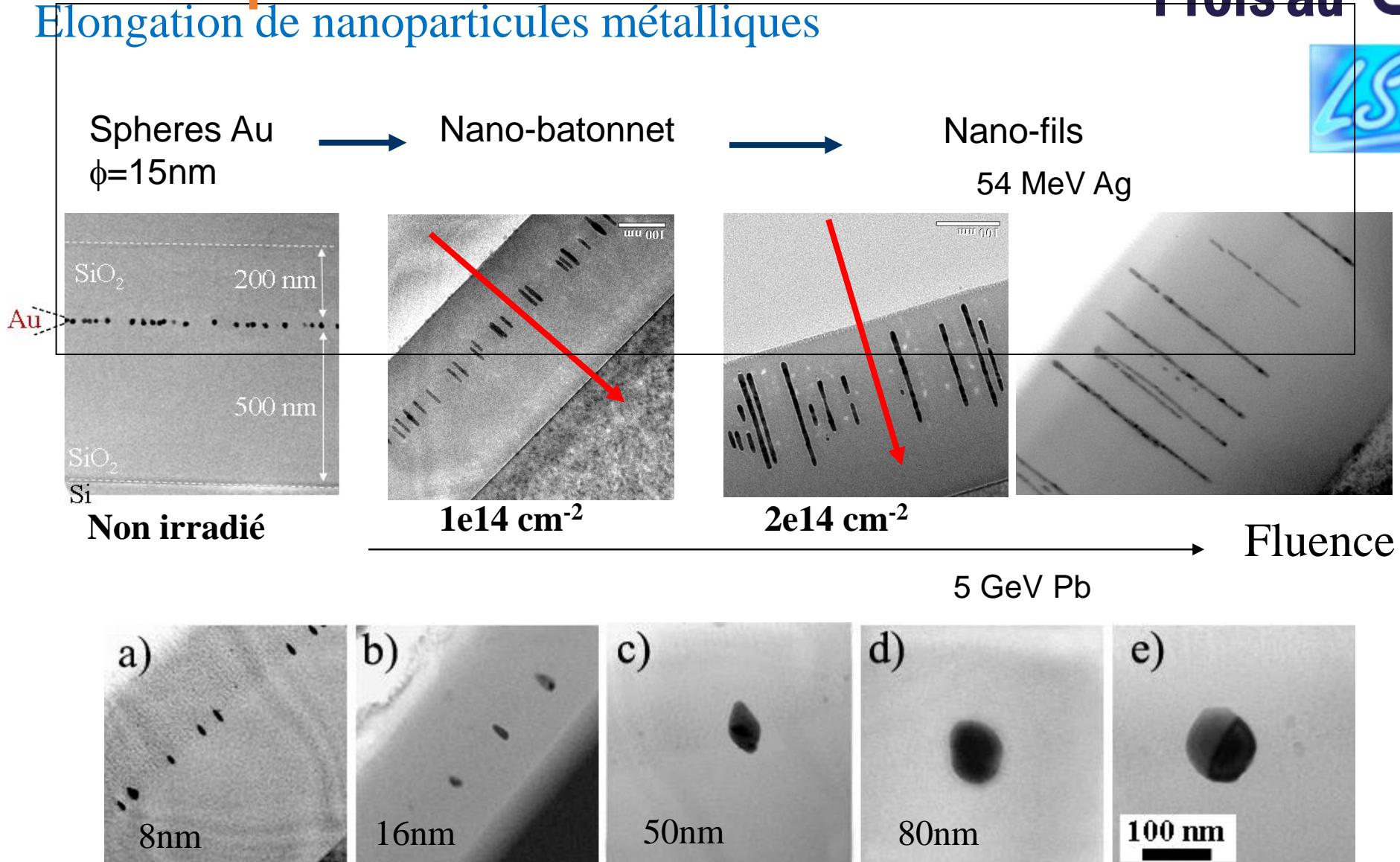
Prof au **CANIL**



Mise en forme par faisceau d'ions

Elongation de nanoparticules métalliques

Profs au **GANIL**



Profs au GANIL

Merci pour votre attention



Simulation irradiation neutronique par des ions Profs au **GANIL**



Difficile de reproduire le spectre de primaire

- Choix le plus favorable :
 - Ions lourds à quelques MeV

Débit de dose

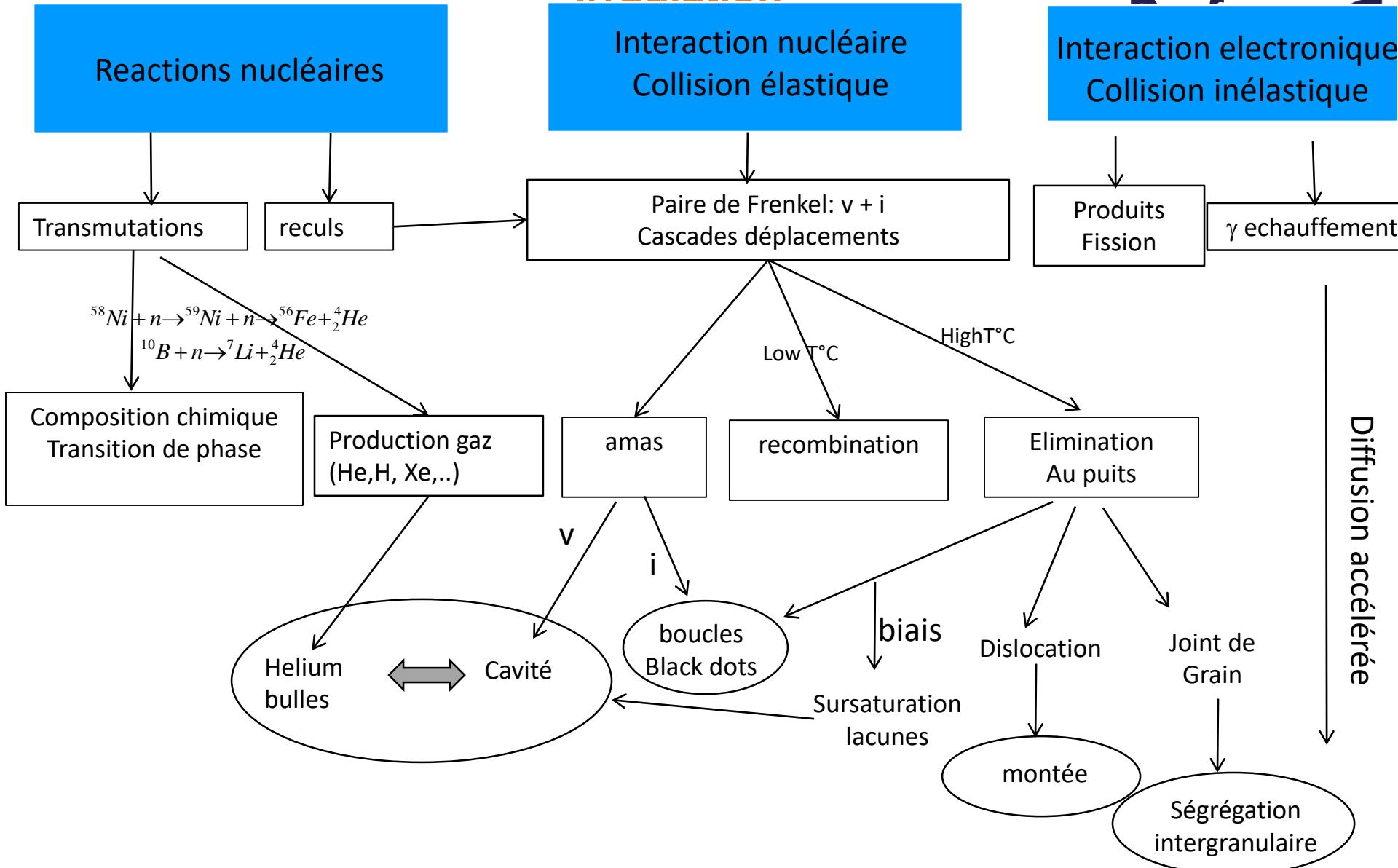
Réactions nucléaires

Simulation très imparfaite mais

- permet de découpler irradiation – transmutation
- permet de comprendre le rôle des cascades

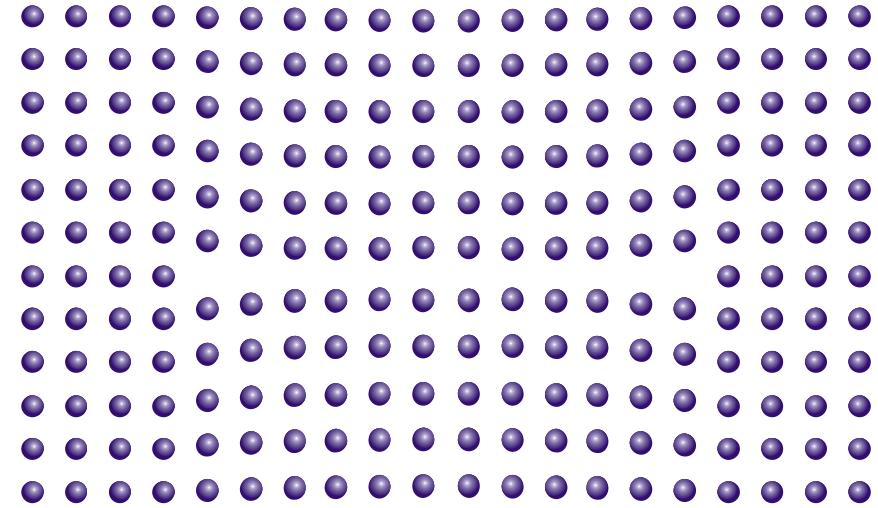
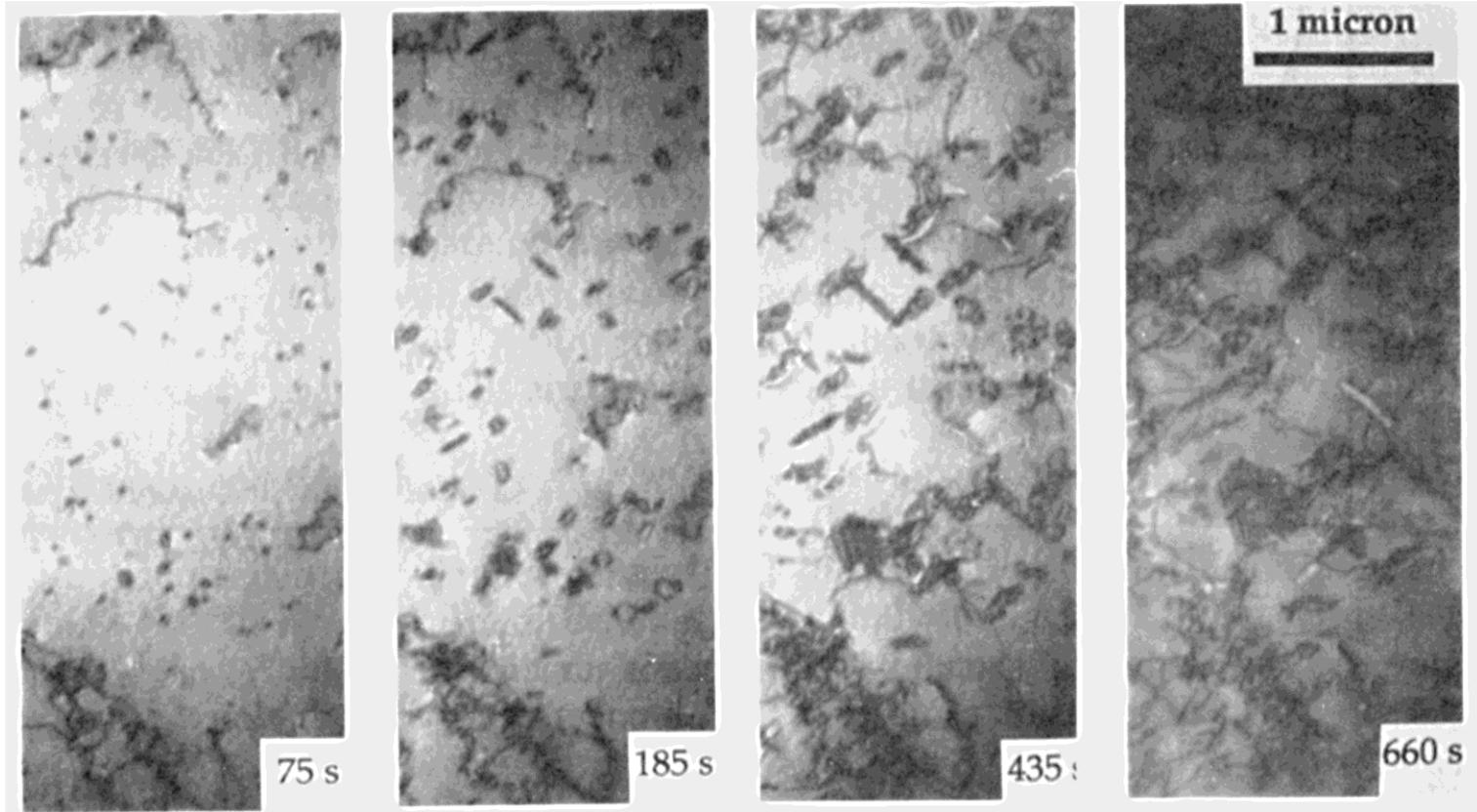
Simule parfaitement les α et les reculs α

Evolutions microstructurales des matériaux métalliques sous irradiation



Boucle de dislocation

Profs au **GANIL**



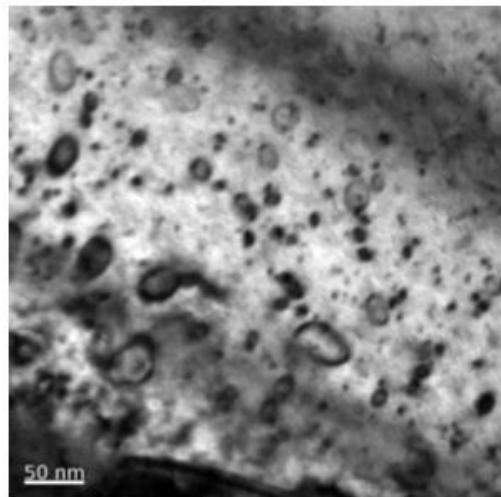
Boucle de
dislocation
lacunaire

Evolution des dislocations

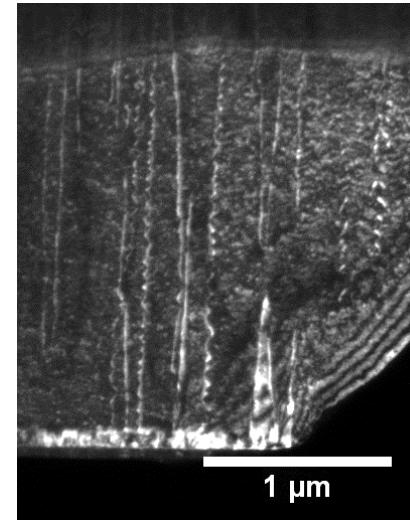
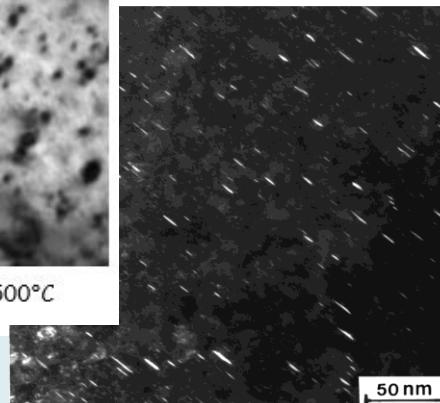
Profs au **GANIL**



- Modification de la microstructure de dislocation initiale : Montée des dislocation par incorporation de défauts ponctuels -> déplacement dislo = déformation
Augmentation de la taille des segment donc augmentation densité dislo
Forte fluence: Elimination des dislocations initiales
- Création de boucles de dislocations lacunaires ou interstitielles => durcissement, croissance, fluage



Zy-4 irradié aux ions Zr⁺; 0.5 dpa à 500°C

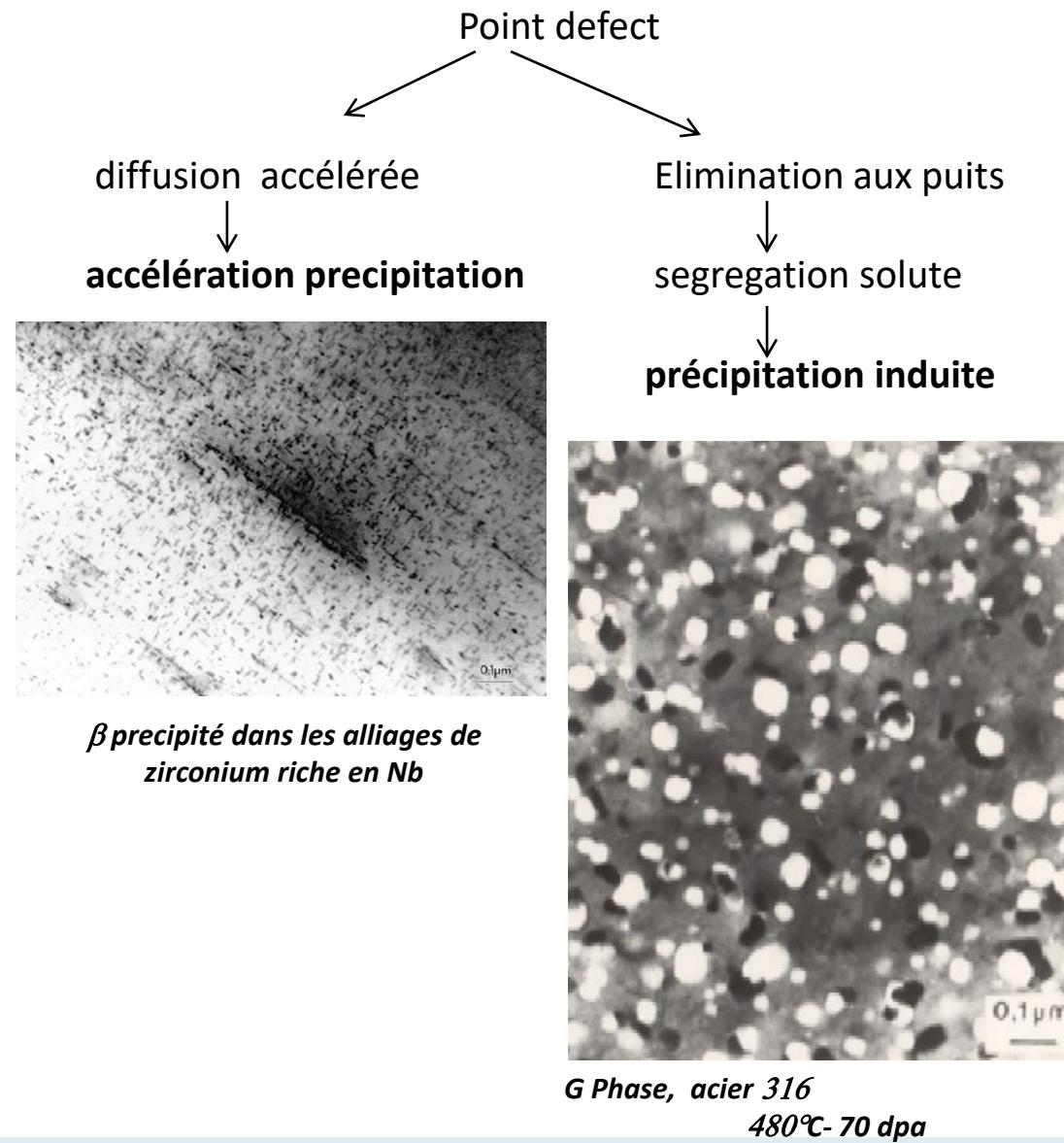


AlN structure hexagonale

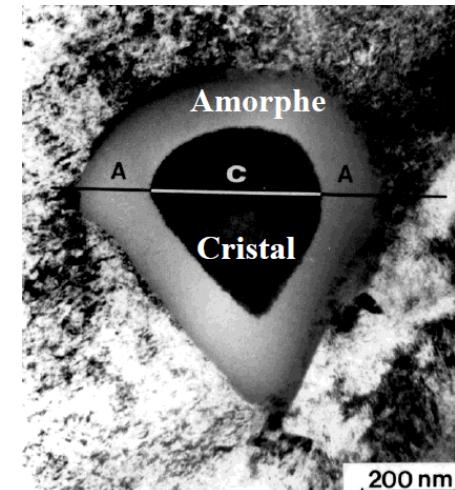
Xe 92 MeV

Croissance des boucles de dislocations
⇒ Interaction entre boucles
⇒ Création d'un nouveau réseau de dislocations

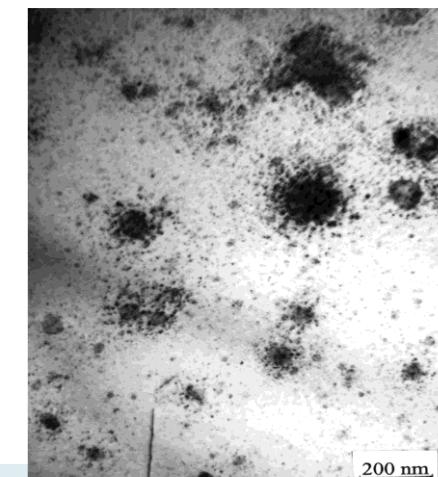
Evolution de la précipitation



Profs au **GANIL**
Modification de la précipitation initiale



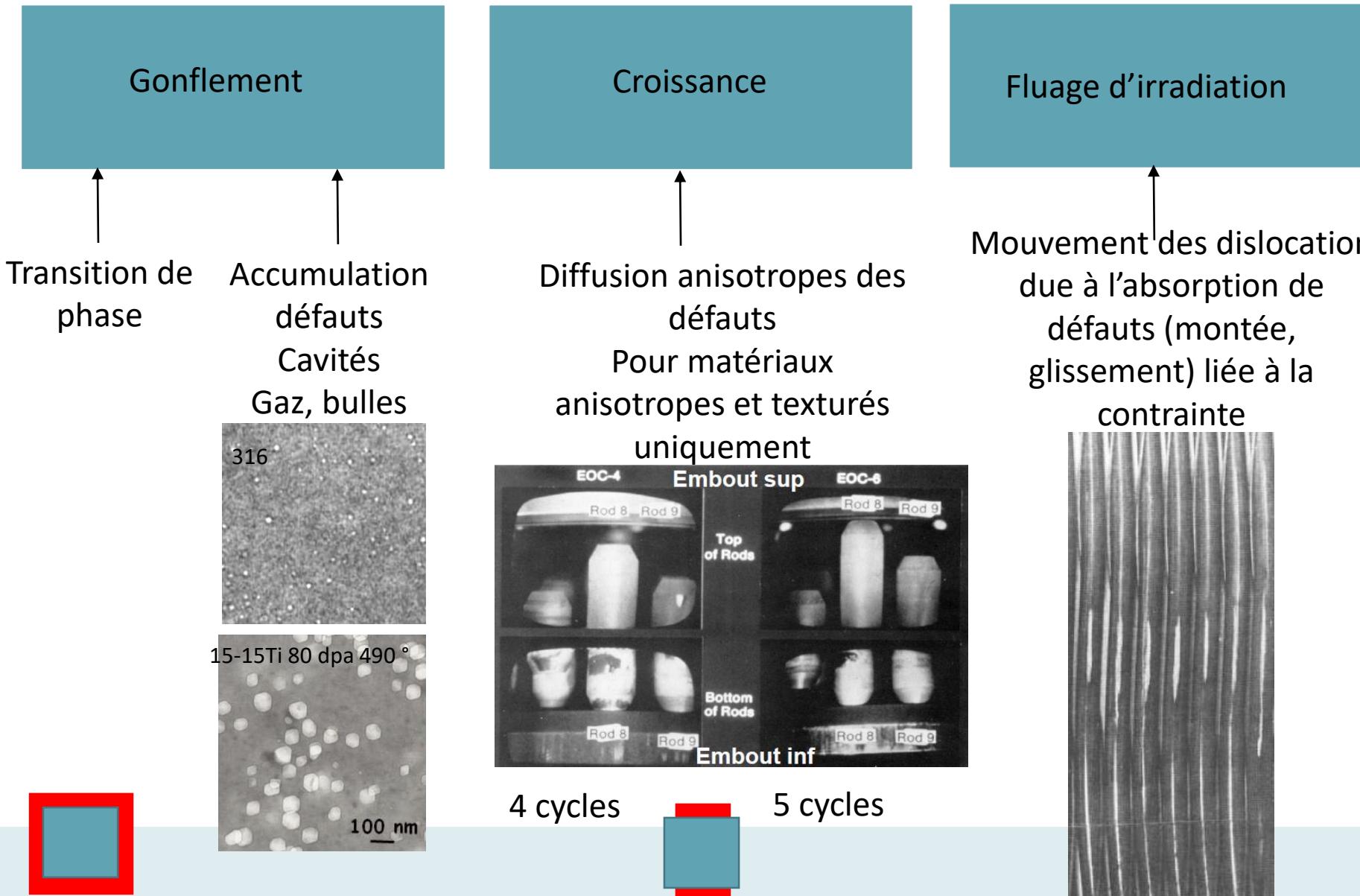
Laves phases $(Fe,Cr)_2Zr$ in Zr-4
Dissolution, amorphisation



Dissolution, reprecipitation in Oxide Dispersion Strengthened ferritic steels DY

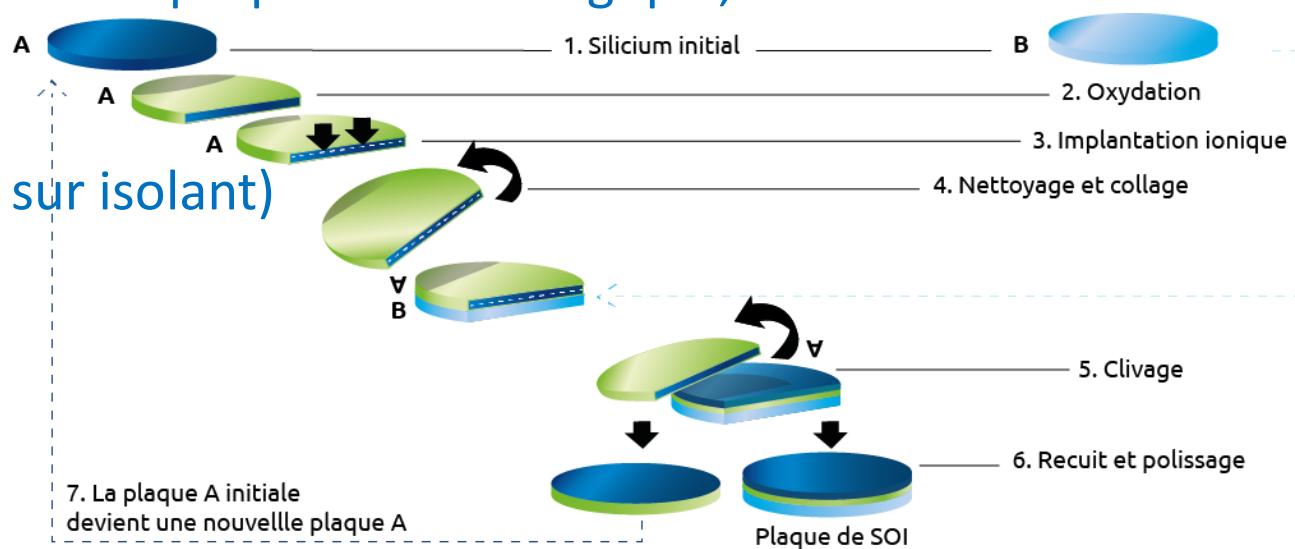
Changements dimensionnels

Profs au CANIL



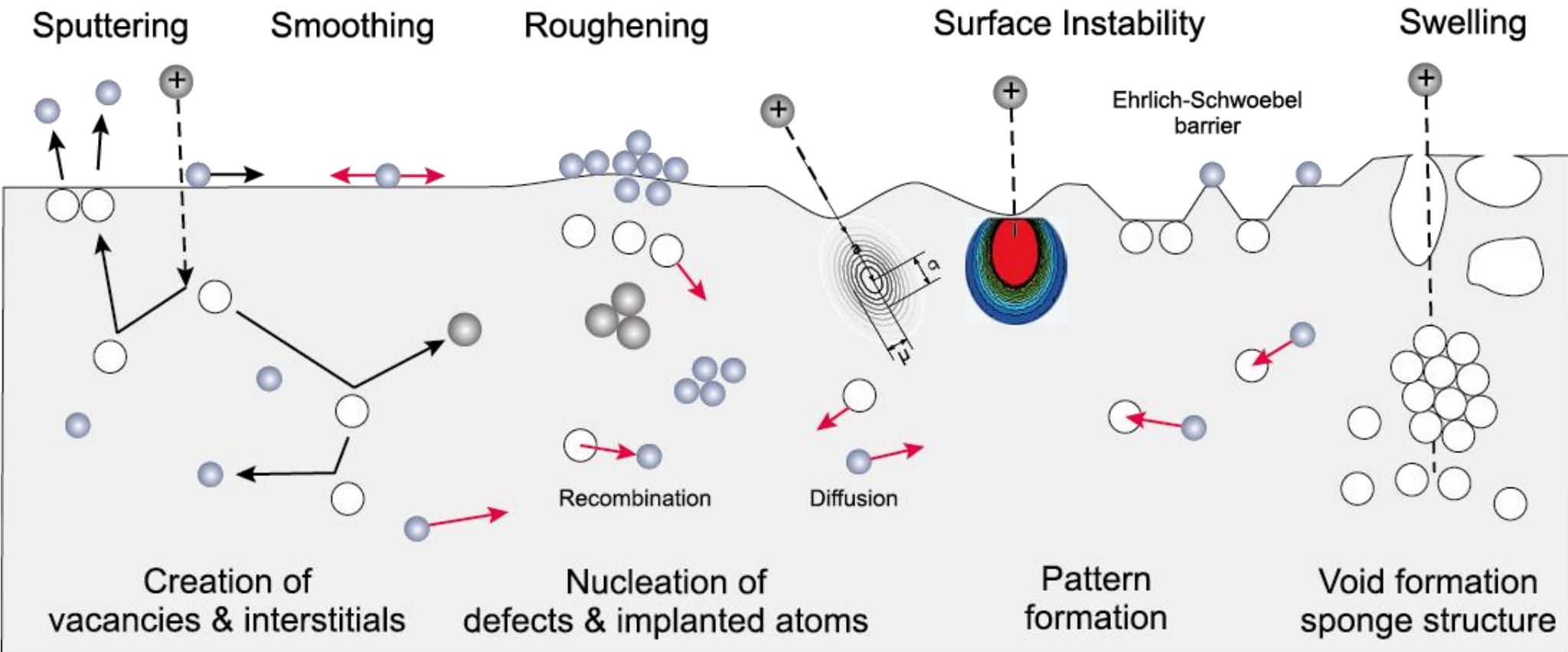
Principales applications

- Simulation des irradiations par des neutrons et/ou dans l'espace
- Dopage / Dopage localisé
Industrie des semi-conducteurs
- Traitement de surface
durcissement, amélioration des propriétés tribologique, limitation de la corrosion
- Procédé de smart-cut (silicium sur isolant)
- Nanostructuration de surface



Les ions de basse énergie

Profs au **GANIL**



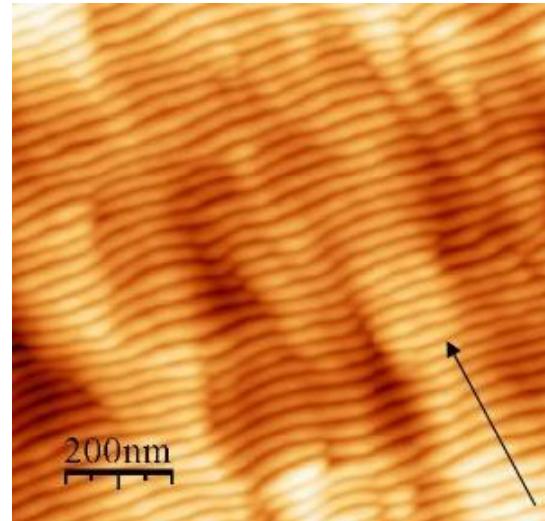
HZDR
HELMHOLTZ
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

Les ions de basses énergies: Implantation-Pulvérisation

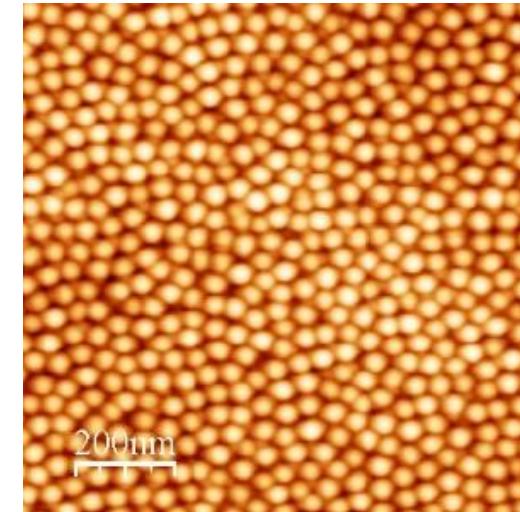
Fois au **CANIL**

Formation de nanobosses,
ondulation de surface dont la
période et l'angle dépende de
l'angle d'incidence de l'ion

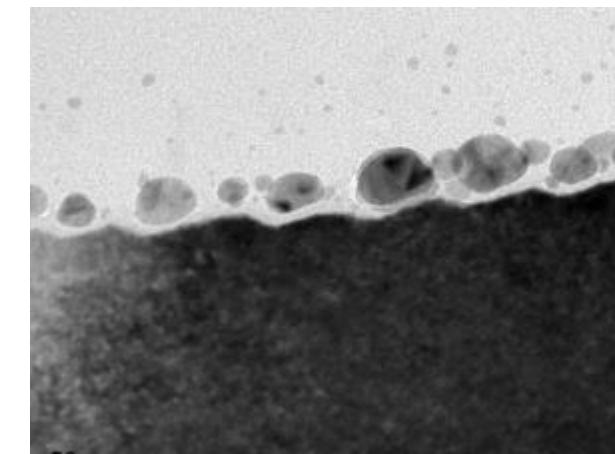
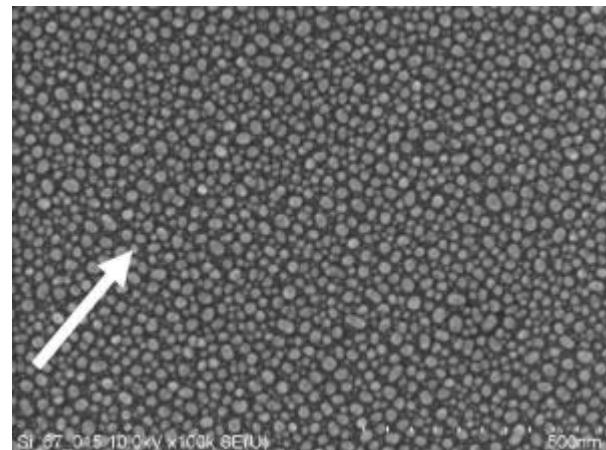
Si 500 eV Ar⁺ 67°



GaSb 500 eV Ar⁺ 90°



Application: alignement de
nanoparticules sur les
ondulations



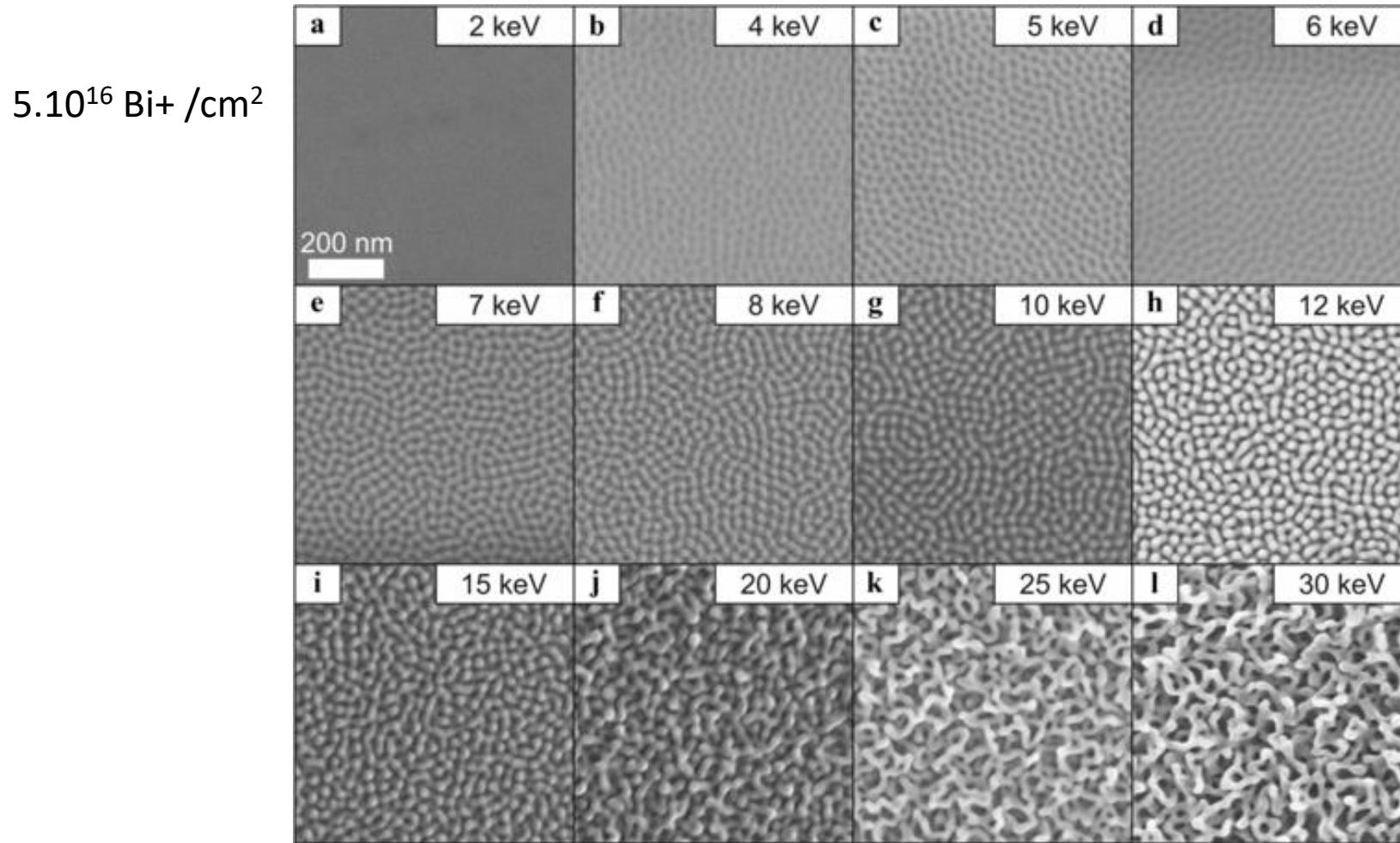
HZDR

 HELMHOLTZ
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

Les ions de basses énergies: Implantation-Pulvérisation

Présenté au CEA/ANIL

Evolution de la surface de Ge en fonction de l'énergie des ions



R. Böttger et al Applied Physics A 113 (2013) 53

