

Profs au CANNIL



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

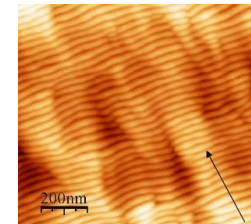
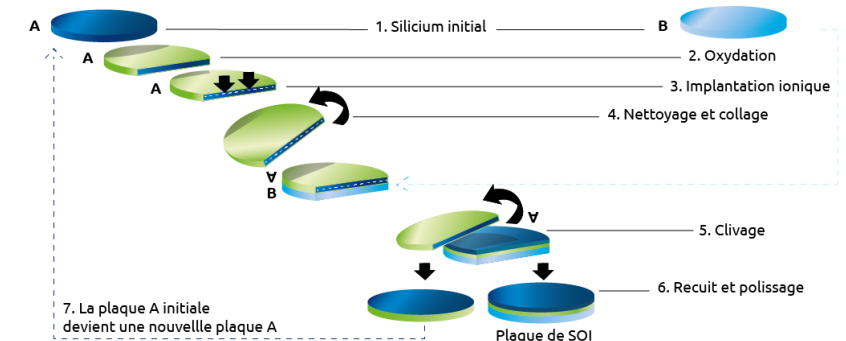
- Traitement de surface

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

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

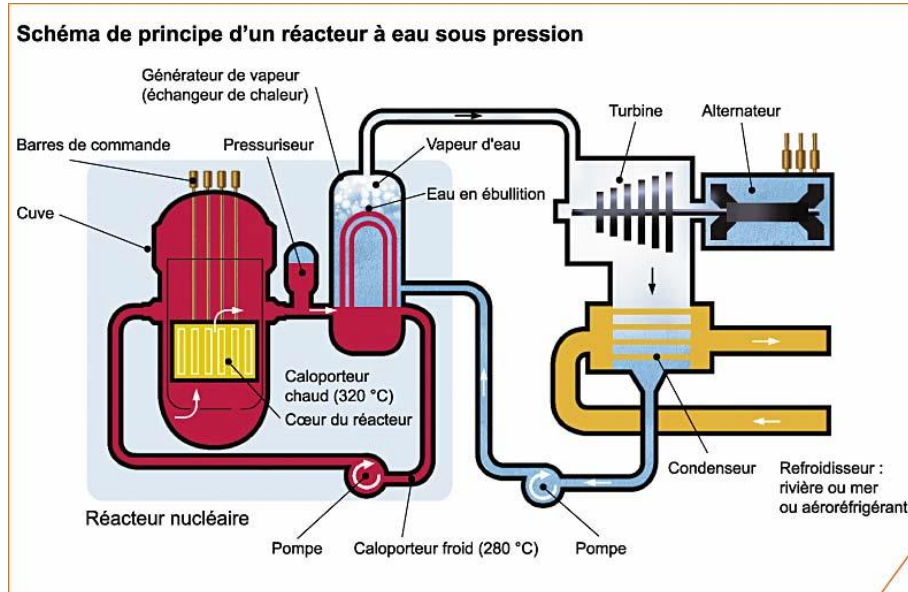
- Nanostructuration

.....

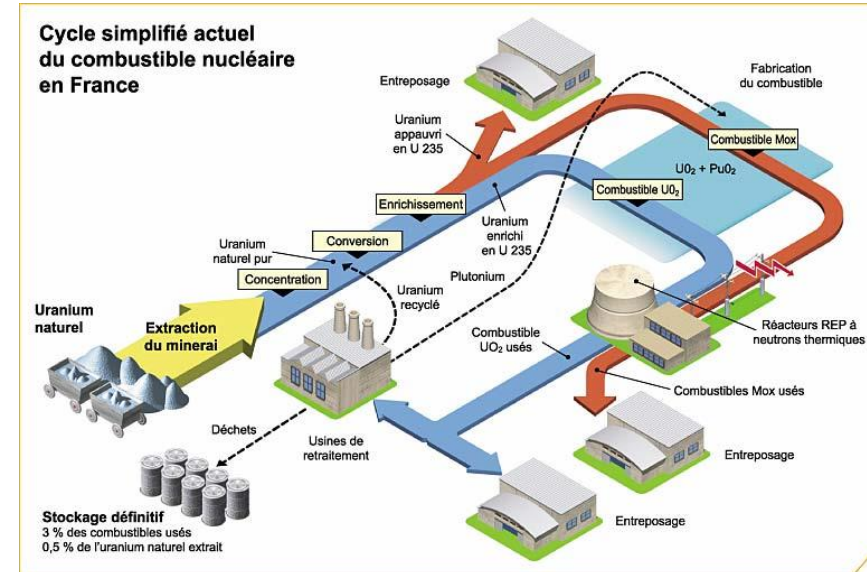


Composants soumis à des effets d'irradiation dans les réacteurs nucléaires/cycle du combustible

Profs au **CANIL**



- Le combustible
- Les matériaux de gainage
- Le caloporteur
- 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

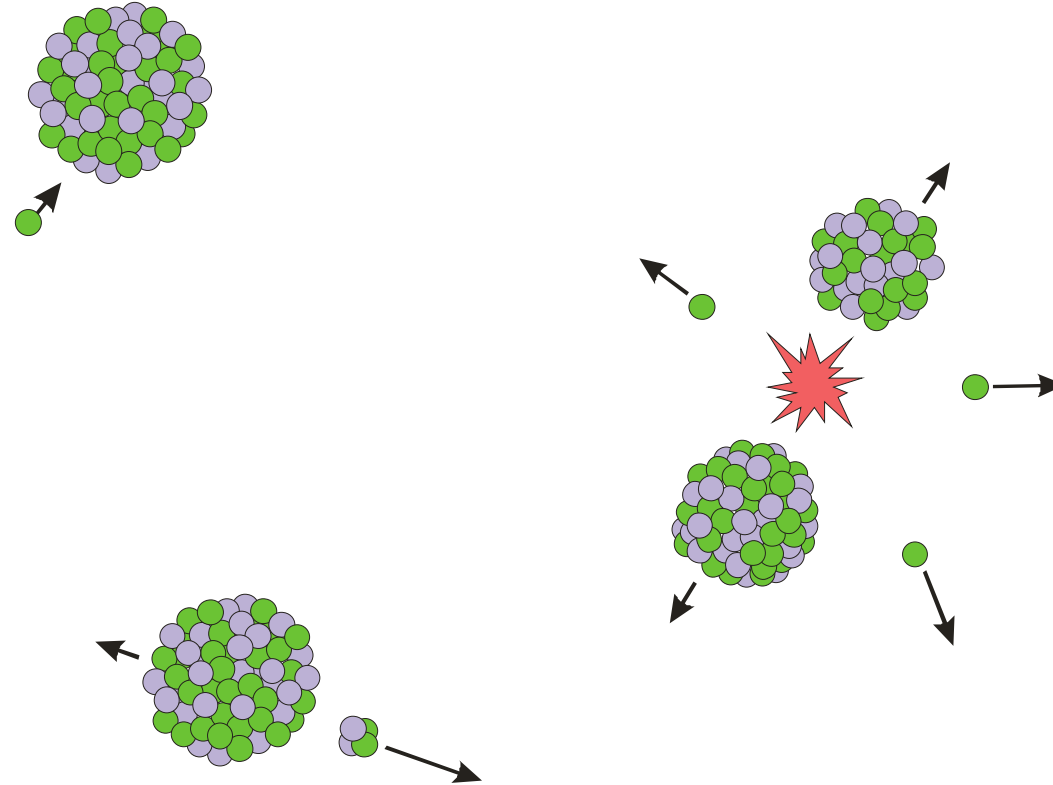
Ions

- Fragments de fission
- Alphas et noyaux de recul

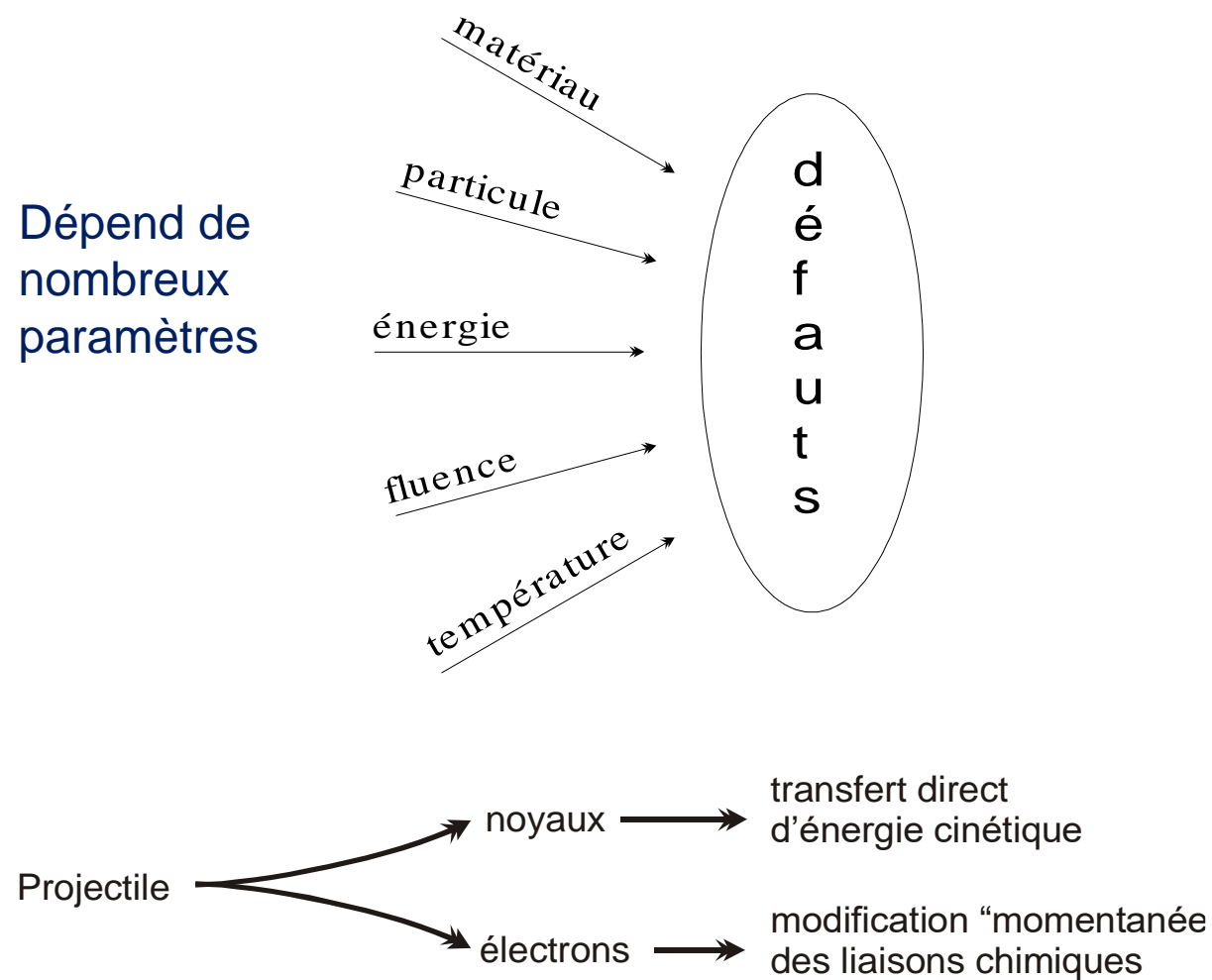
Electrons

Photons

- Gammas



Défauts créés par irradiation



Projectile	interaction avec les électrons	interaction avec les noyaux
X	oui	négligeable
γ	oui	négligeable indirect : <i>production d'électrons Compton de grande énergies.</i> 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

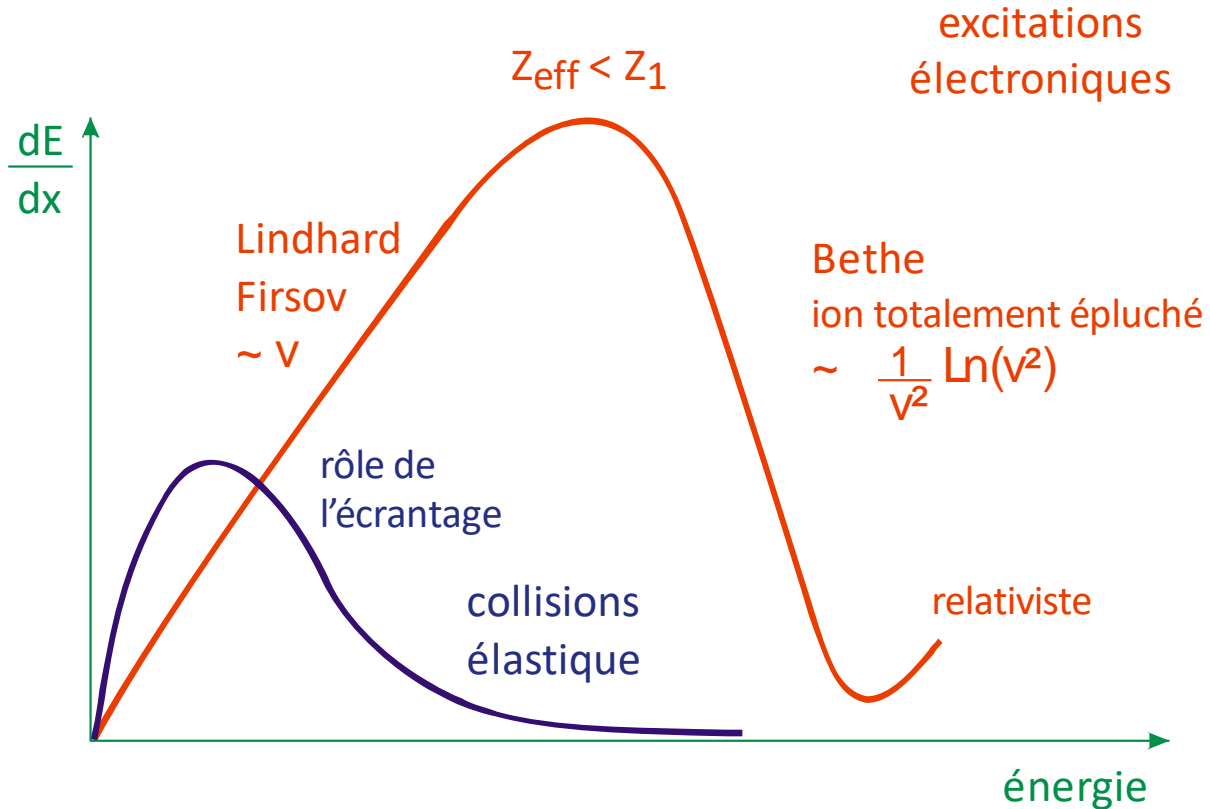
A retenir

A basse énergie:

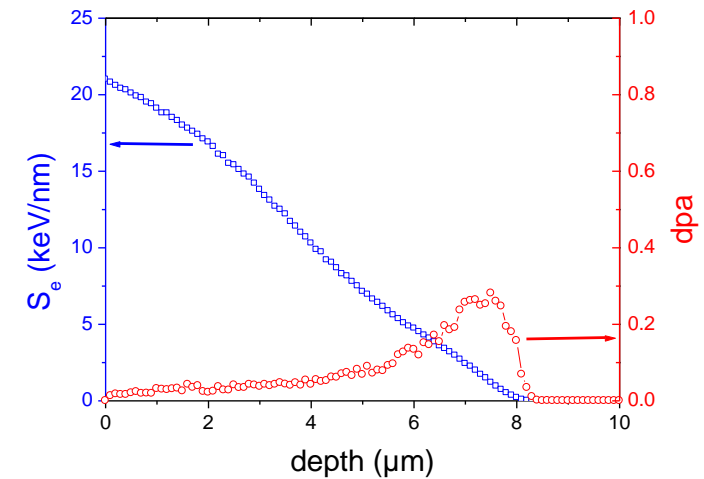
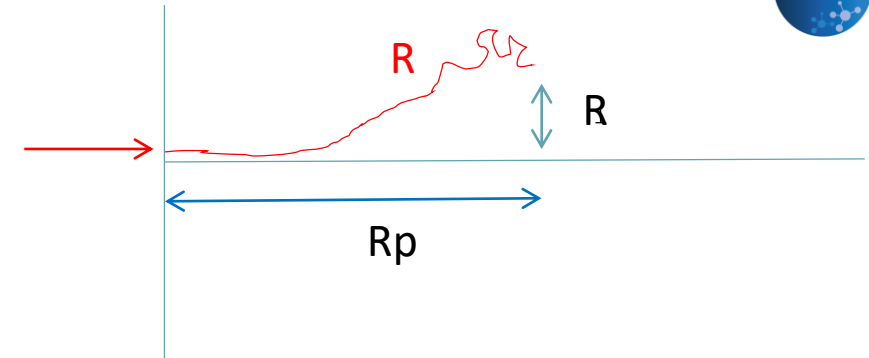
les collisions élastiques avec les noyaux dominant

A haute énergie

les excitations électroniques dominant



Profs au **CANIL**



Quelques définitions



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 lents ($>0.1\text{ MeV}$) 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 $\text{cm}^2 = \text{flux intégéré}$

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**



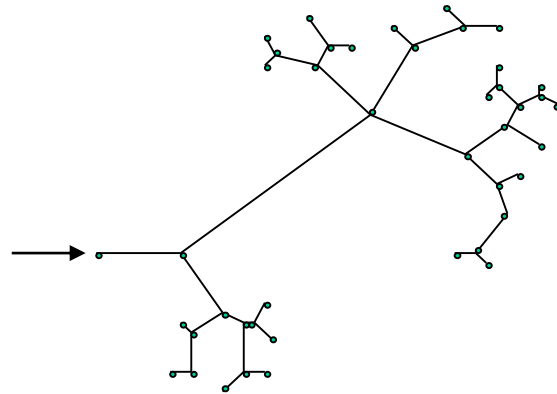
Collisions élastiques : transfert direct d'énergie au noyau

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

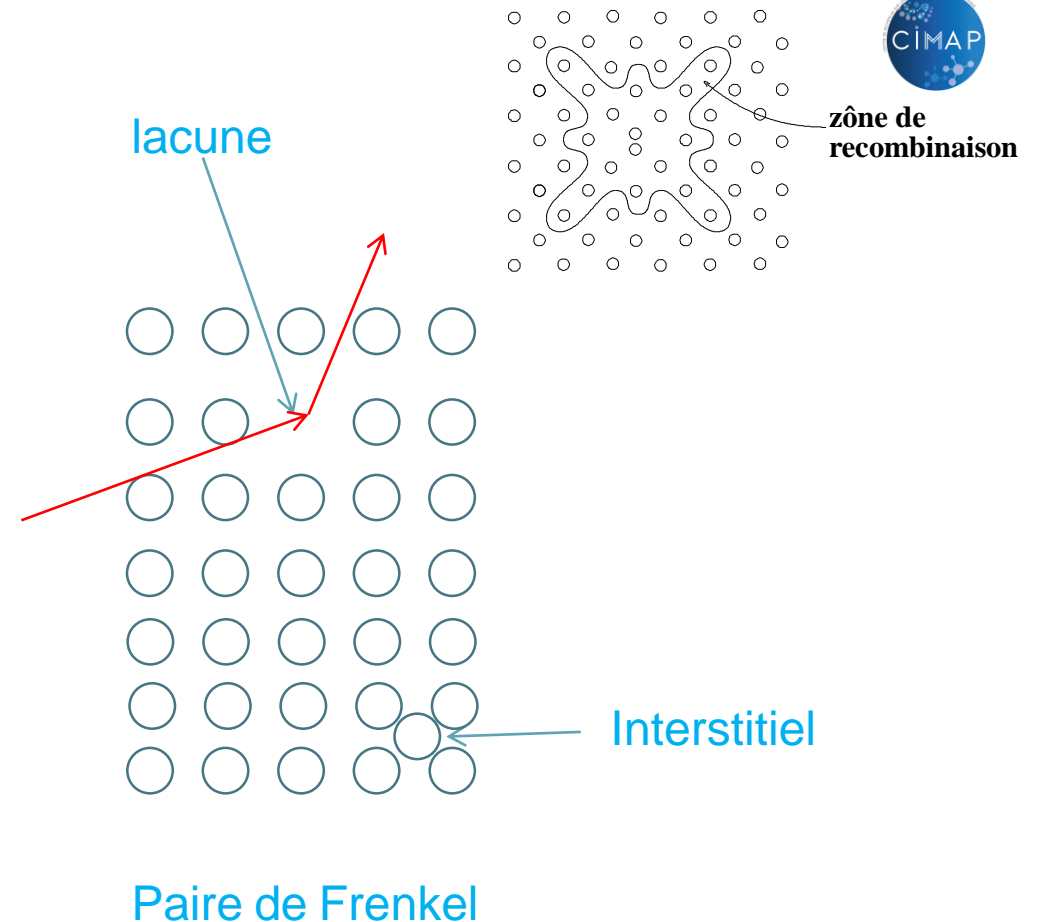
$T > T_{\text{seuil}}$ = déplacement

$T \gg T_{\text{seuil}}$ = 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 :

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

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

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

Norgett, Robinson et Torrens :

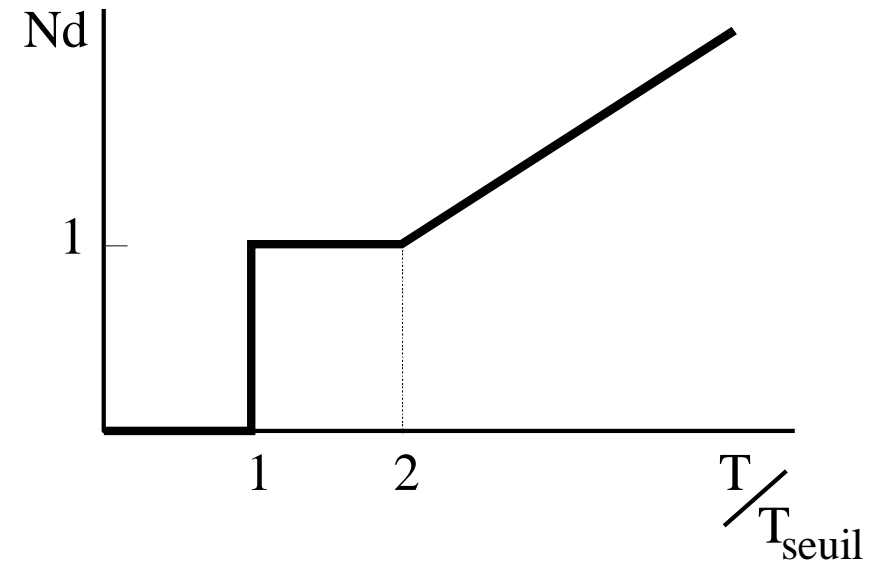
$$\bar{n}_{(T)} = \alpha \frac{T - E_{in}}{2T_{seuil}}$$

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

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

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

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



Dpa= déplacement par atome

= nombre moyen que chaque atome à été déplacé de son site.



Déplacement \neq défaut

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

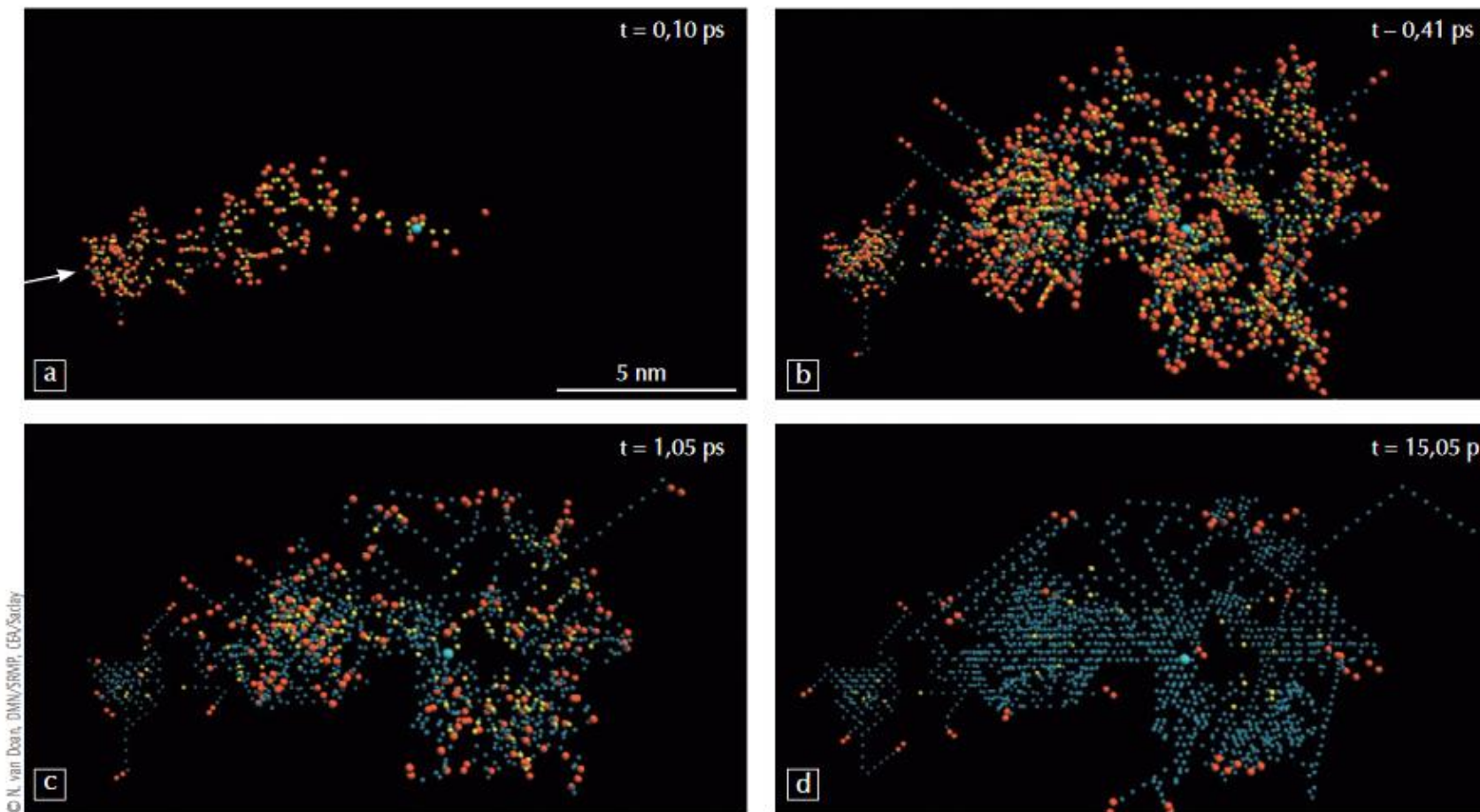
Il existe de nombreuses recombinaisons au sein des cascades de déplacement.

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 \neq défaut

Profs au **CANIL**

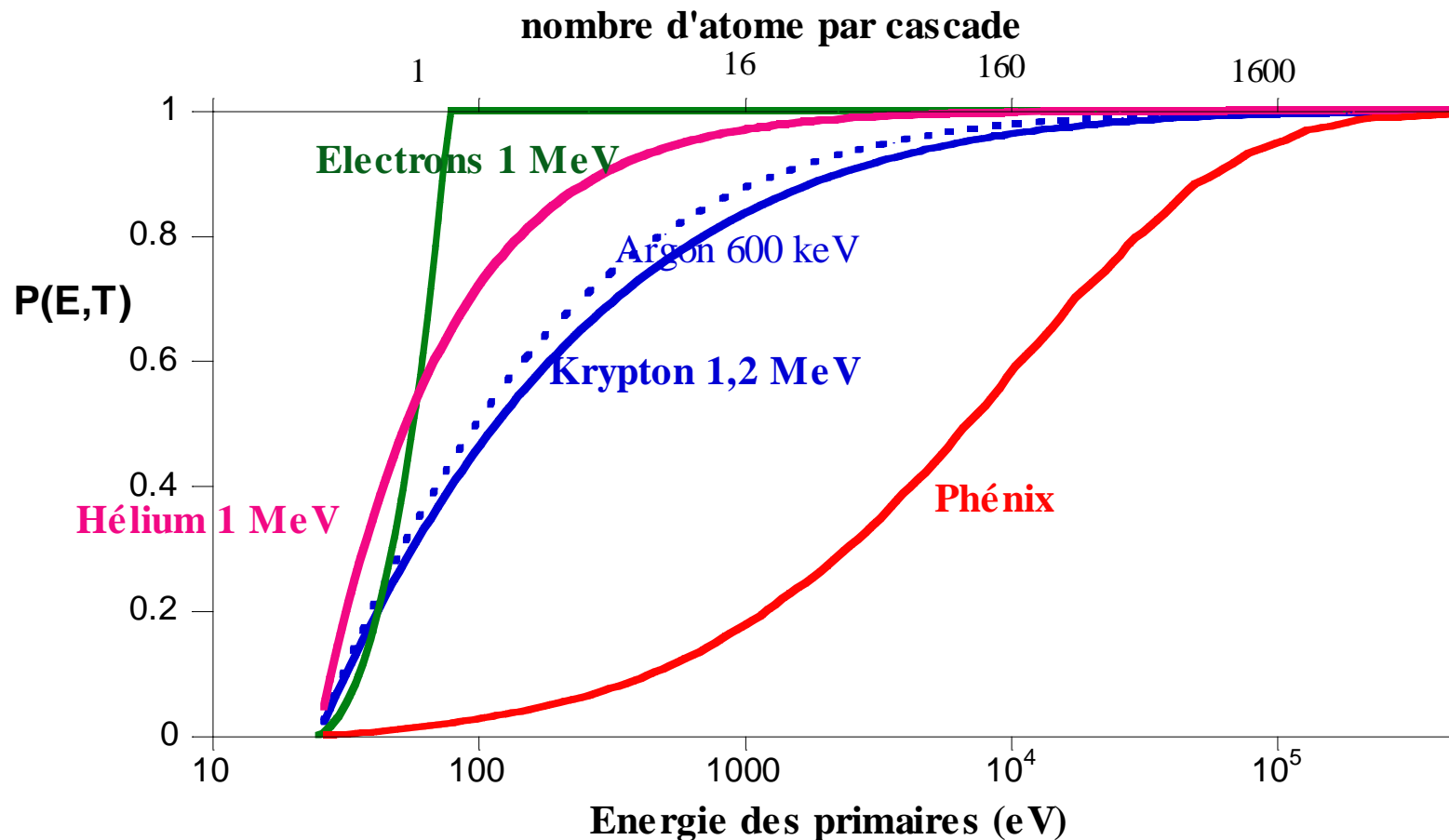


cascade de déplacements atomiques due à un PKA de 10 keV dans un alliage fer-1%cuivre, en fonction du temps en picosecondes.

Jaune= lacune, rouge= interstitiel, bleu= remplacement

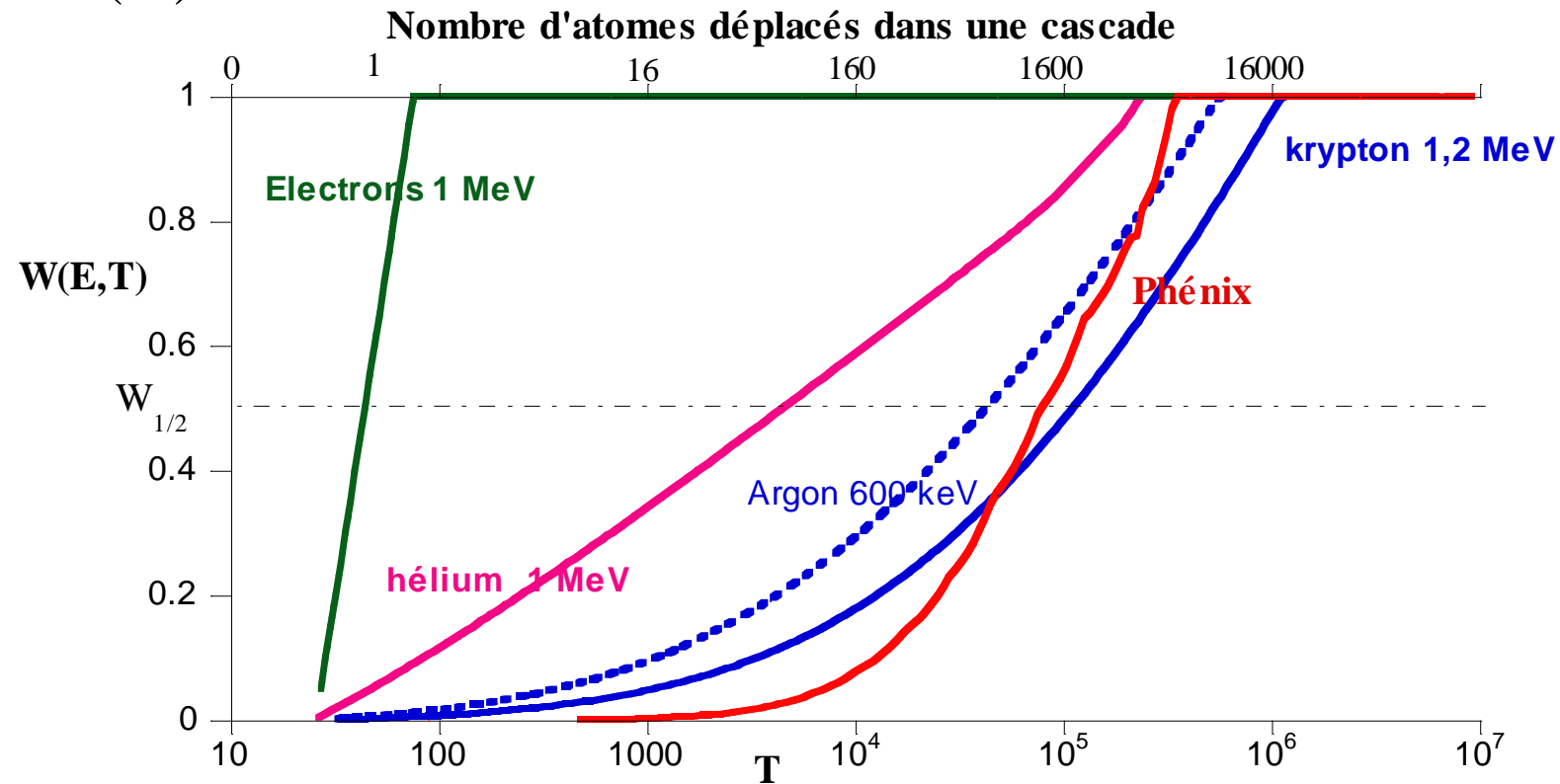
Pour les ions ni sphères dures ni interaction coulombienne ne reproduisent le spectre de primaires car il y a excitations électroniques non négligeables: utilisation de logiciel de simulation DIANE ou SRIM par exemple

Profs au **CANIL**



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

Profs au **CANIL**



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 (\sim 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

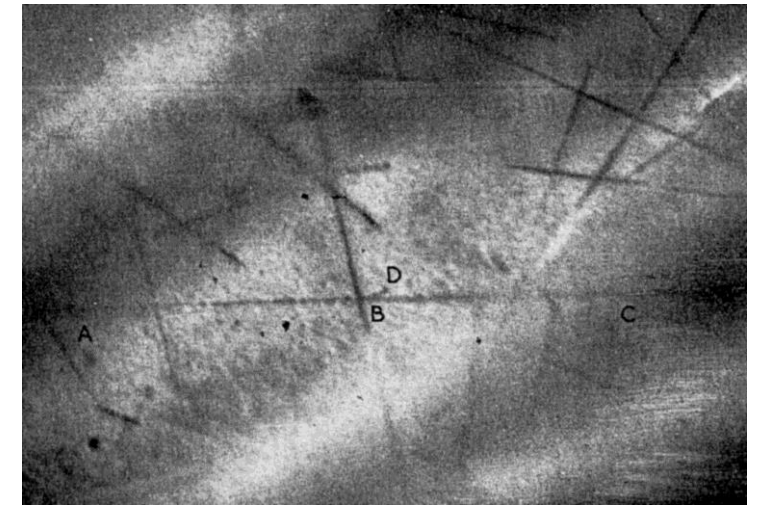
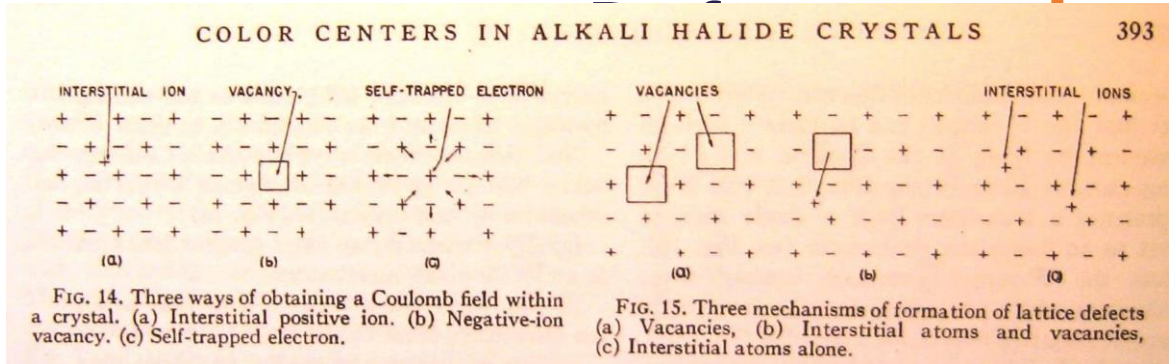
- Modification « momentanée » de la liaison chimique
- Conséquences dépendent des matériaux:
 - Métaux: liaison métallique = mer d'électrons. Tout trou d'un niveau profond est immédiatement rempli par un électron => pas de défauts – échauffement
 - Isolants: covalent = brisure de liaison - ionique =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

Excitation électronique cas des forts pouvoirs 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:

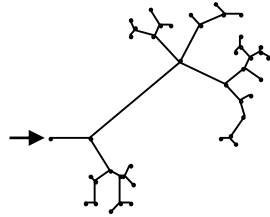
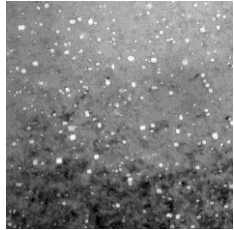
Y. Ngono, TP infrarouge

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

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

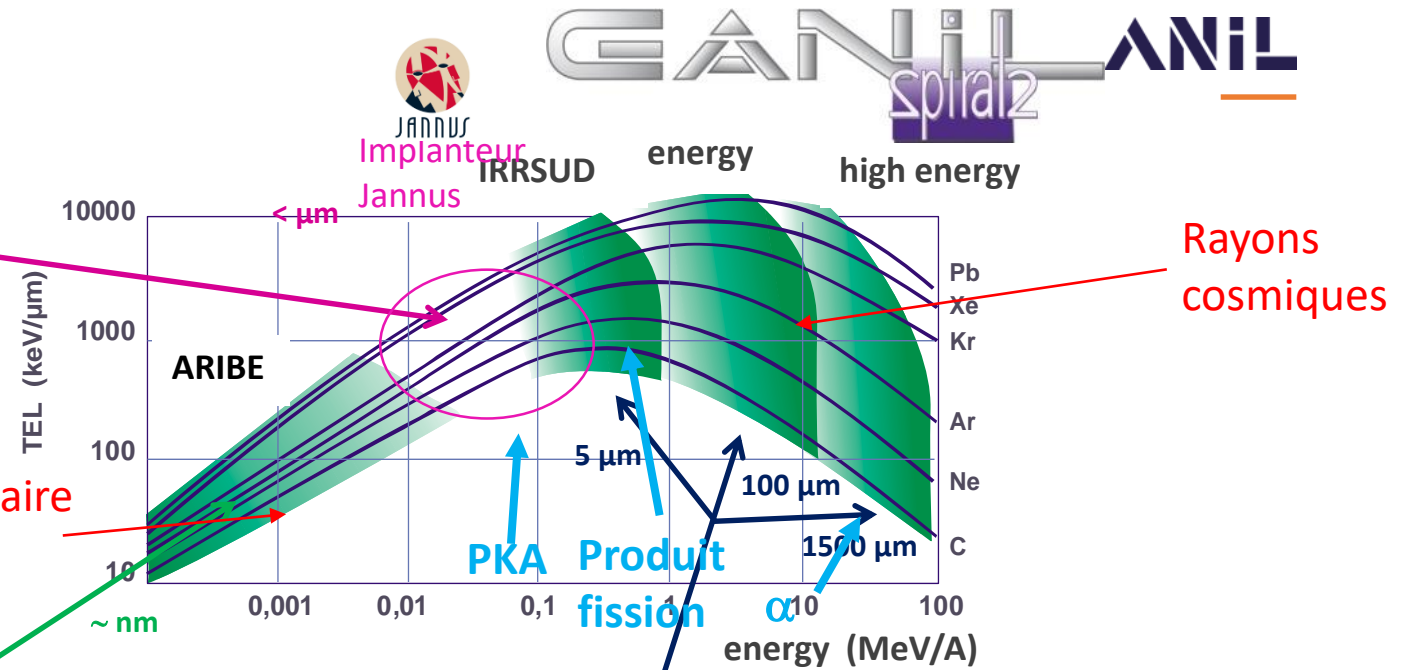
Les gammes d'énergies au GANIL

Perte d'énergie nucléaire



Paires de Frenkel, cascades de déplacements

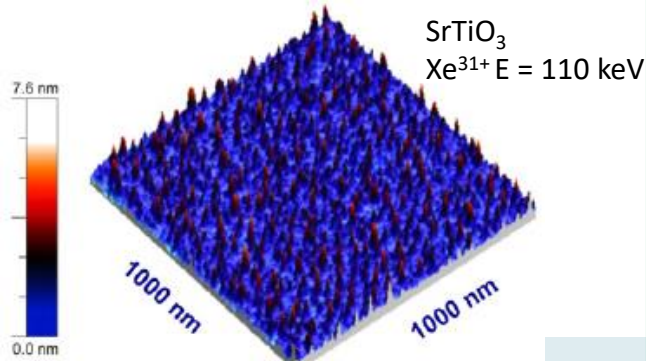
>> Cavités, bulles, boucles dislocation, segregation, precipitation, amorphisation, transitions de phase



Energie potentielle

Capture, emission, pulvérisation

>> formation de nanostructure



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

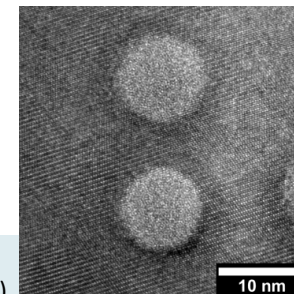
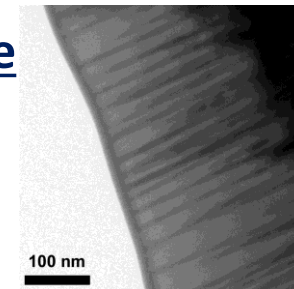
Aumayr et al, JPCPM 23-393001(2011)

Perte d'énergie électronique

Formation de défauts par radiolyse

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

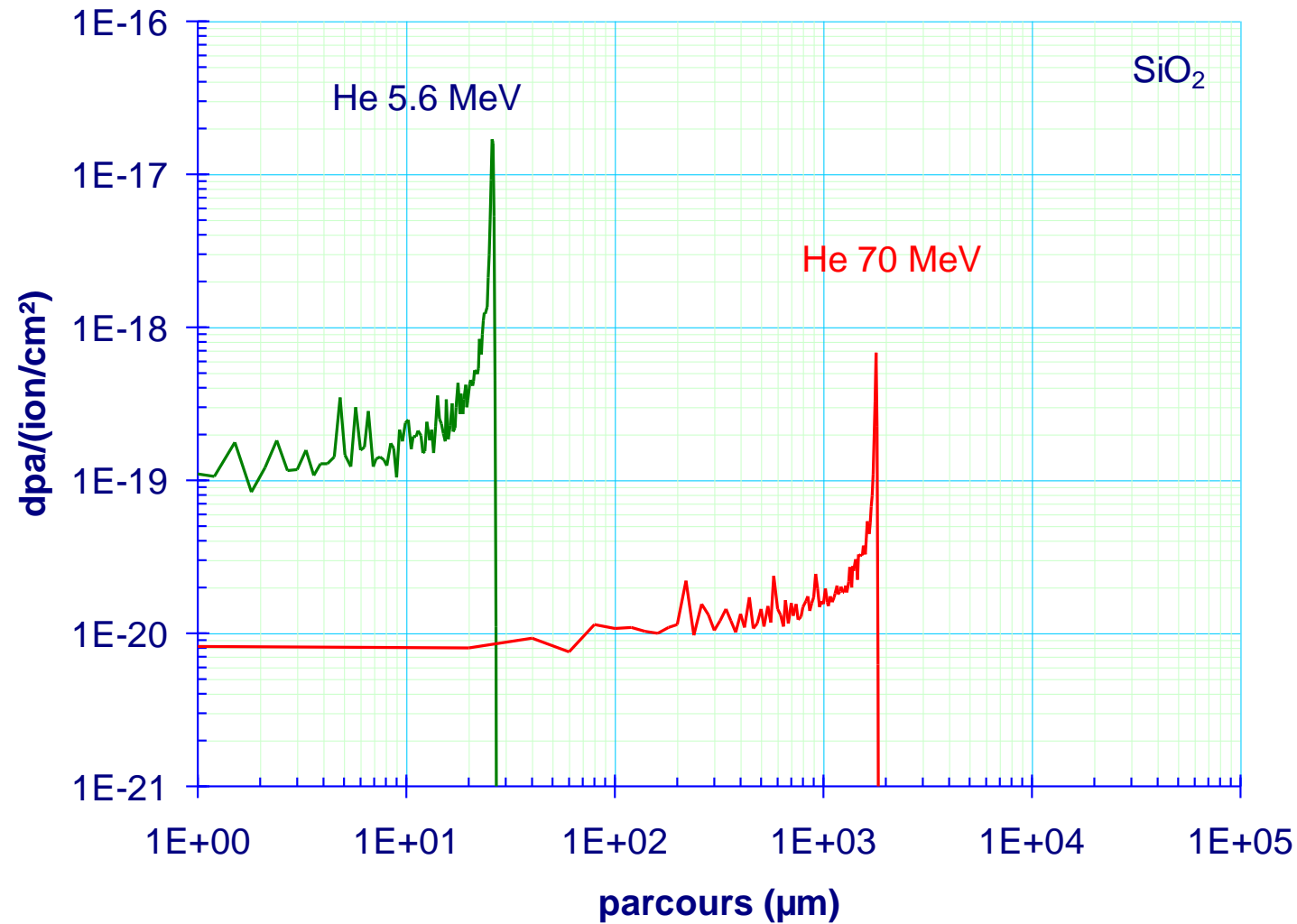
>> Formation de trace, amorphisation, transition de phase, nanostructure en surface



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

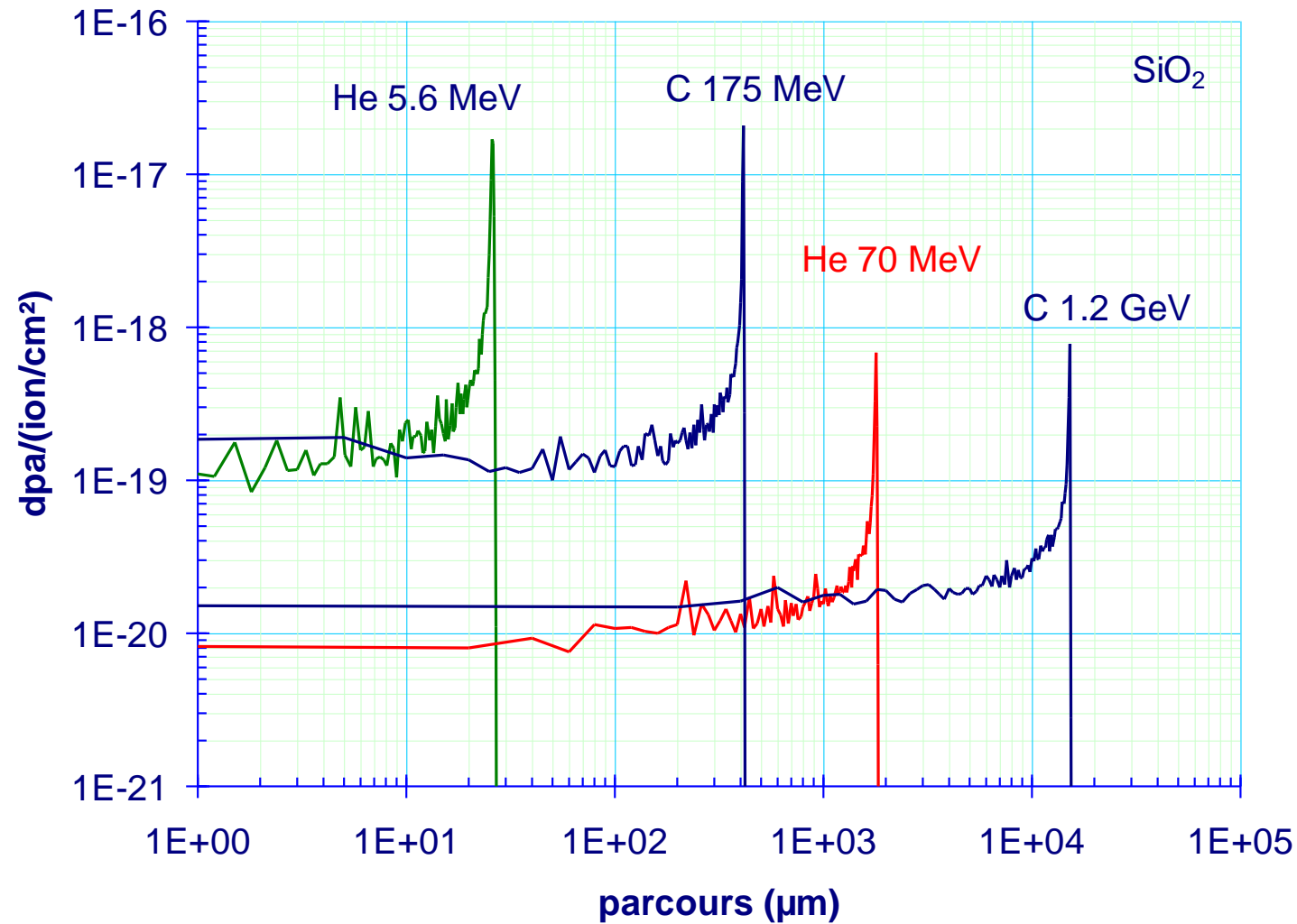
Le GANIL pour simuler les alpha Collisions élastiques : dpa

Profs au **GANIL**



Le GANIL pour simuler les alpha Collisions élastiques : dpa

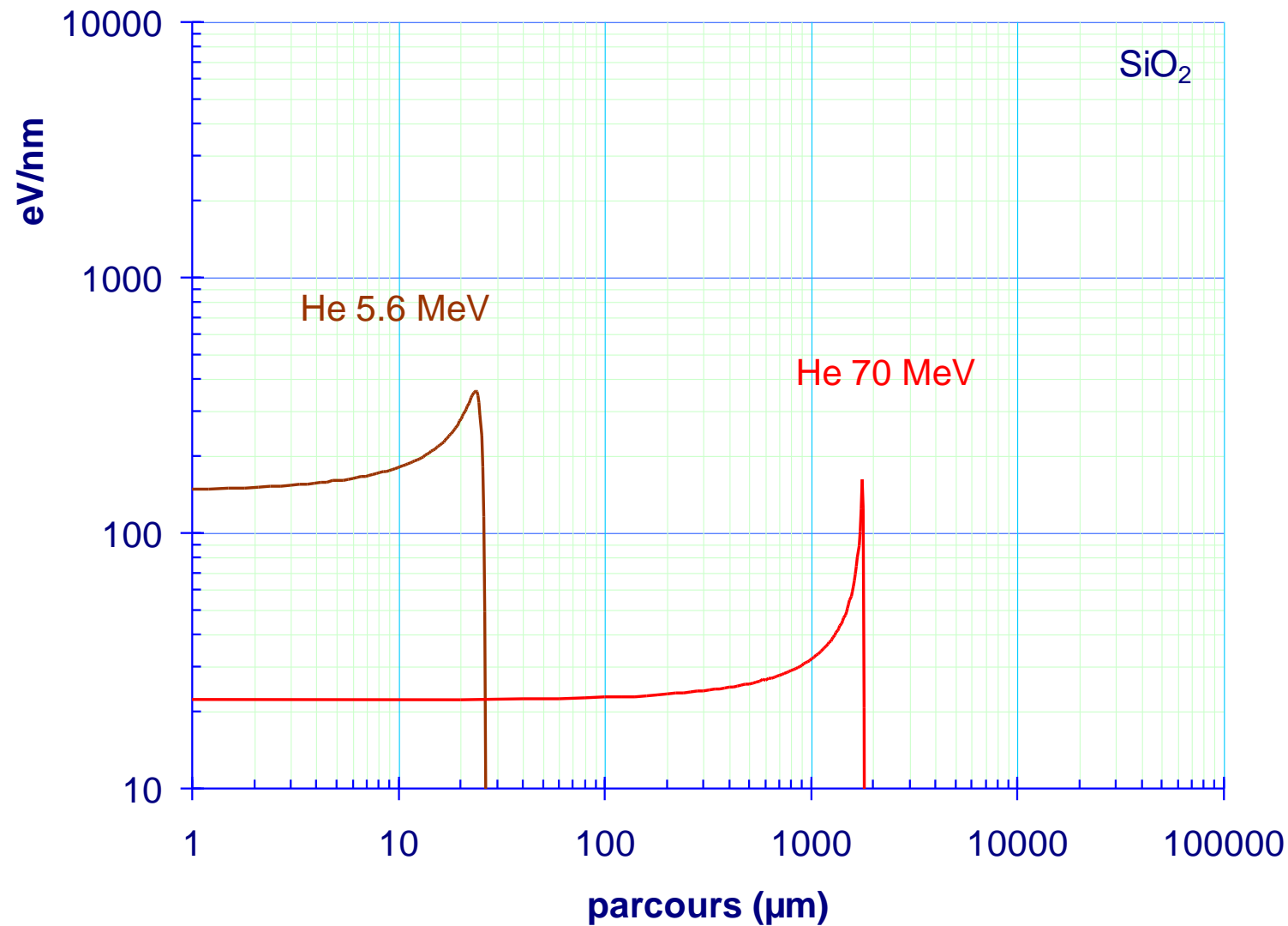
Profs au **GANIL**



Le GANIL pour simuler les alpha

Excitation électronique

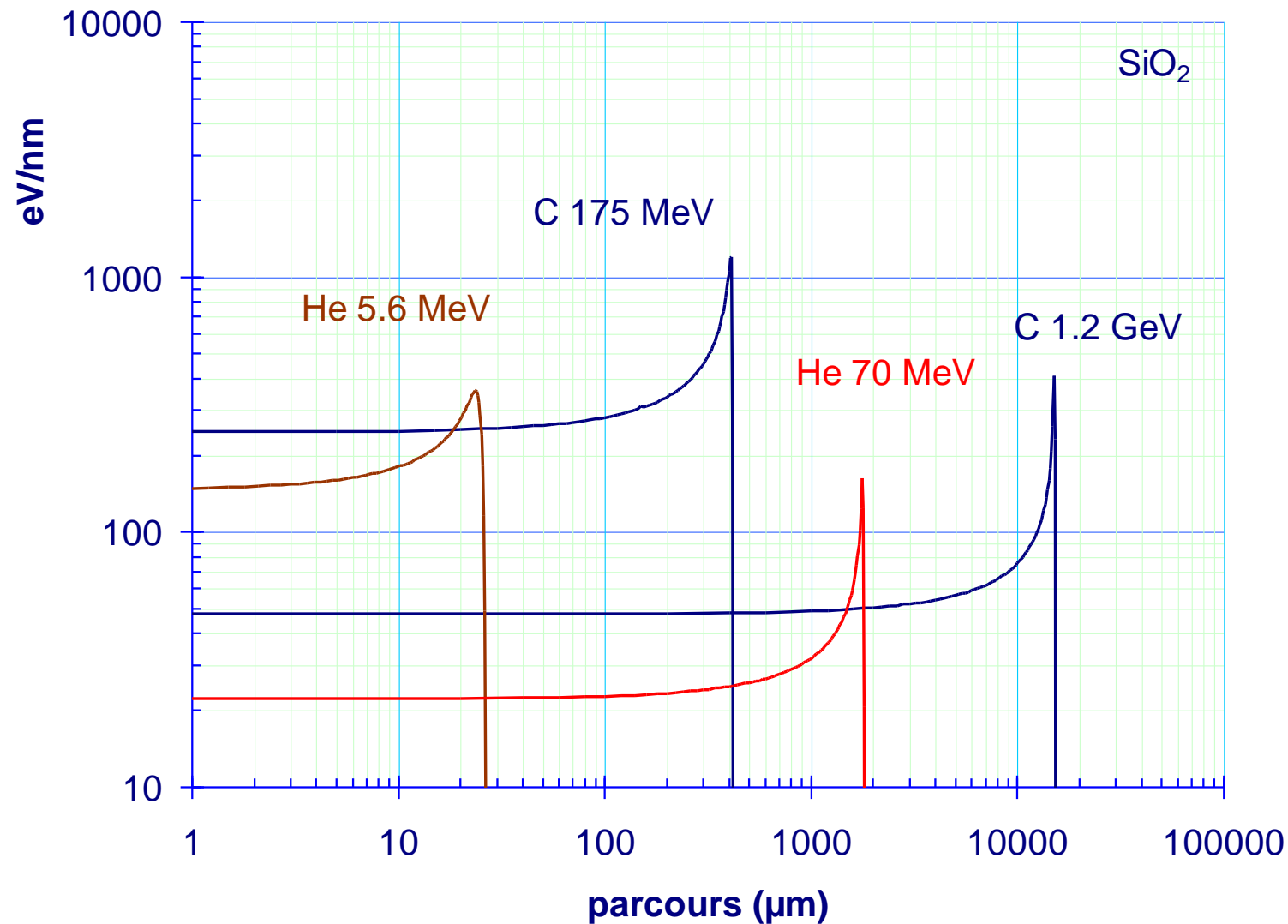
Profs au GANIL



Le GANIL pour simuler les alpha

Excitation électronique

Profs au **GANIL**

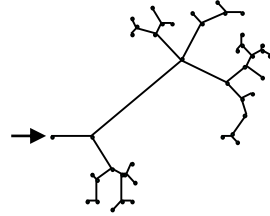
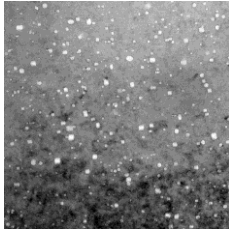


Les gammes d'énergies au GANIL

Profs au GANIL

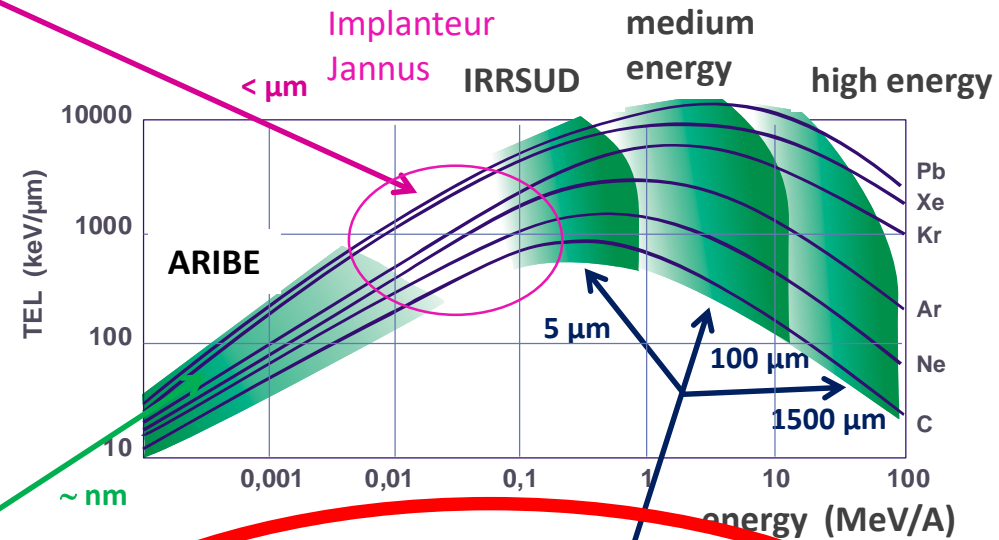


Perte d'énergie nucléaire



Paaires de Frenkel, cascades de déplacements

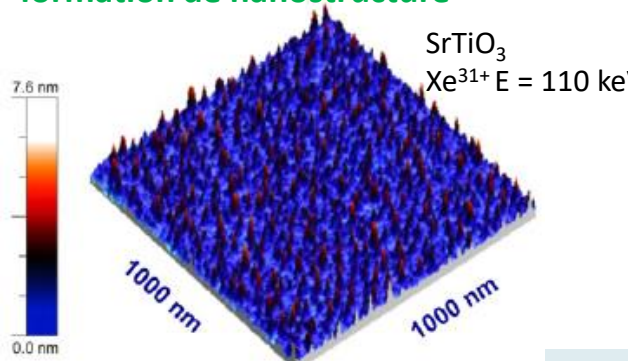
>> Cavités, bulles, boucles dislocation, segregation, precipitation, amorphisation, transitions de phase



Energie potentielle

Capture, emission, pulvérisation

>> formation de nanostructure



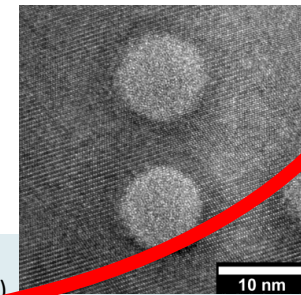
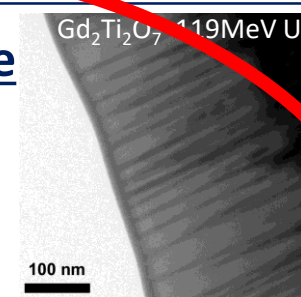
El Said et al, NIMB 269-1234(2011)
Aumayr et al, JPCPM 23-393001(2011)

Perte d'énergie électronique

Formation de défauts par radiolyse

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

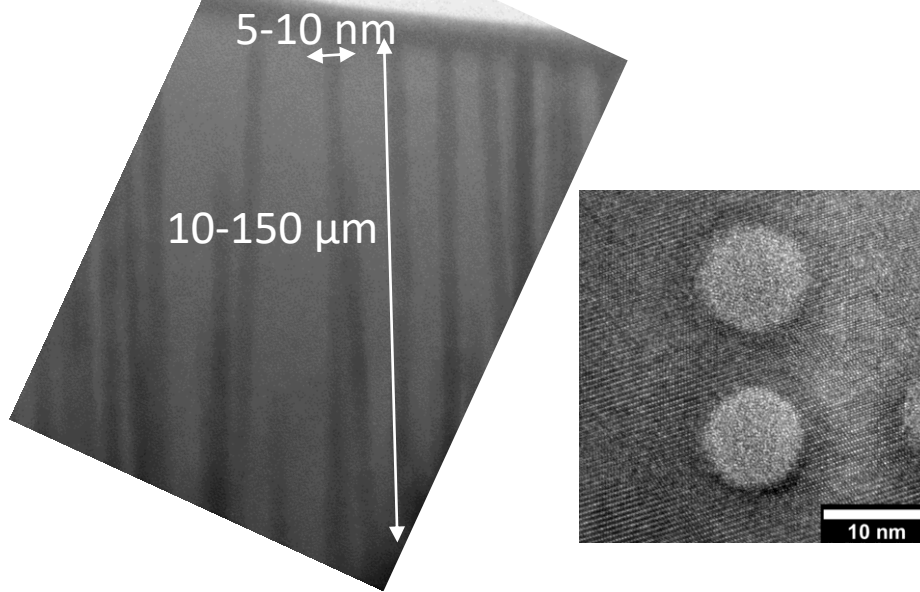
>> Formation de trace, amorphisation, transition de phase, nanostructure en surface



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

Spécificité des ions lourds rapides

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

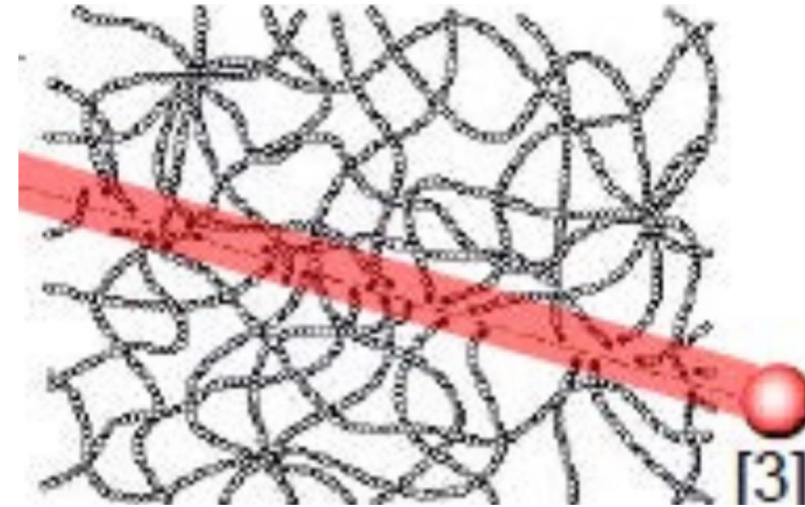


Existence d'un seuil en pouvoir d'arrêt

Effet de vitesse

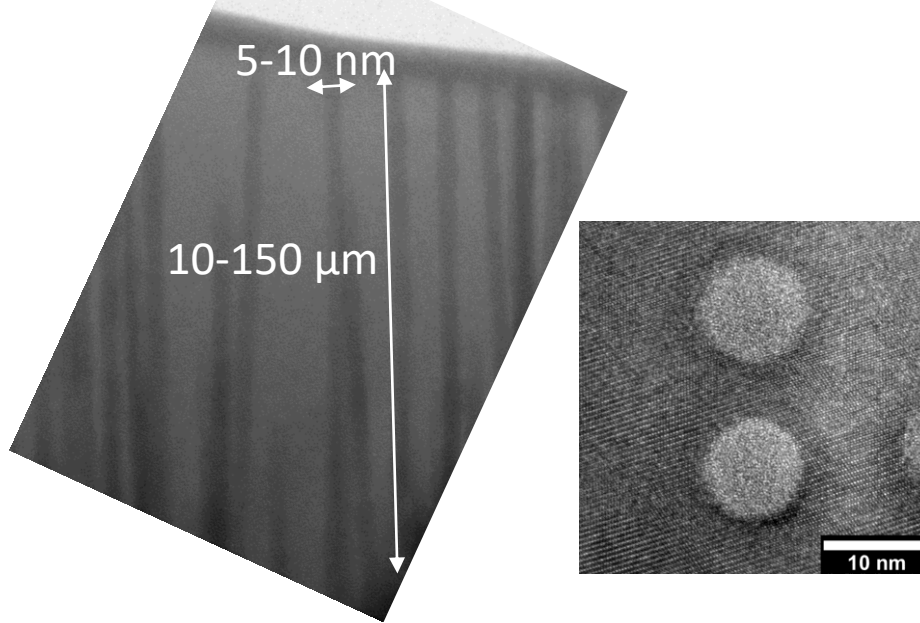
Profs au **CANIL**

Polymère: Matériau radiolysable



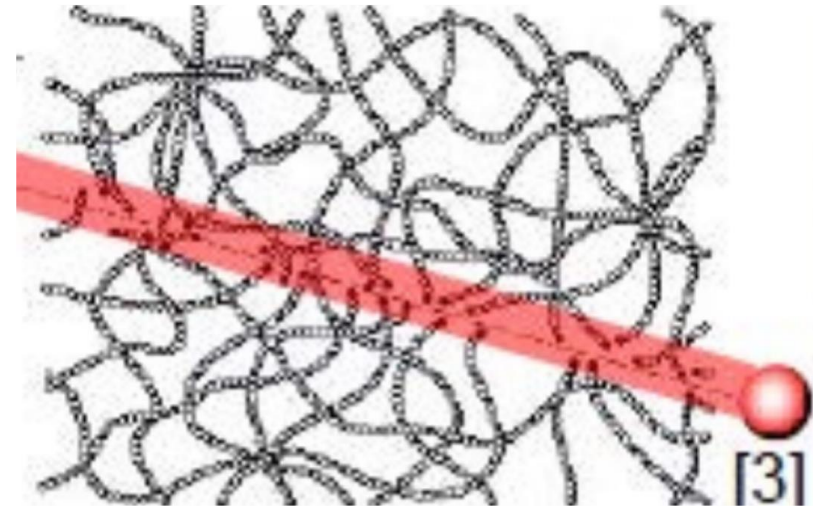
Spécificité des ions lourds rapides

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

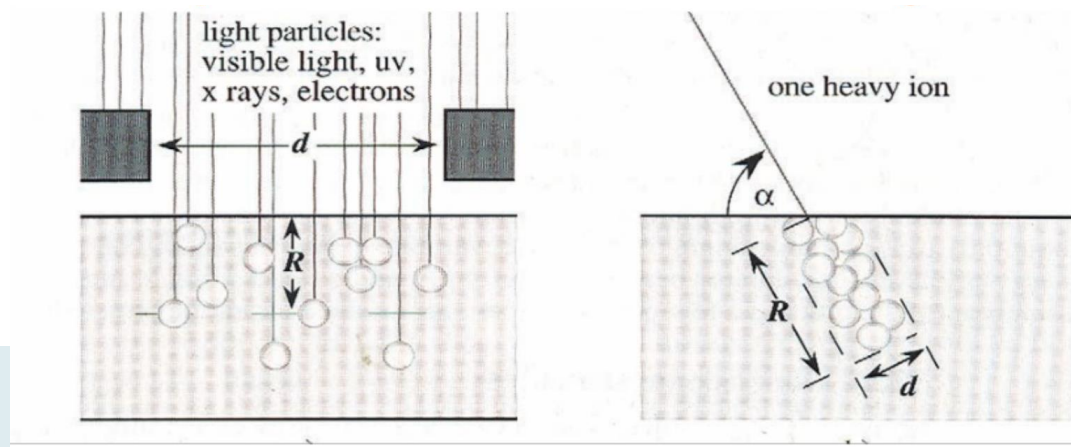


Profs au **CANIL**

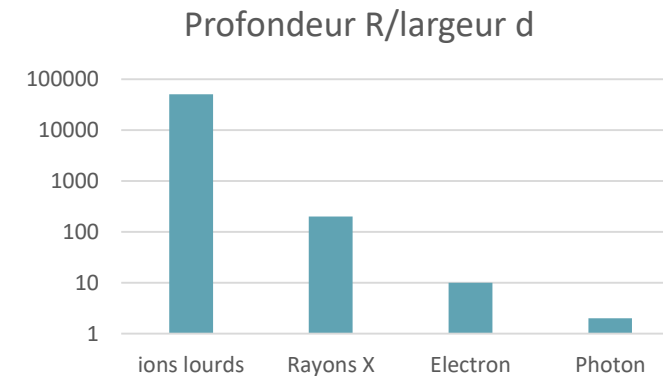
Polymère: Matériau radiolysable



Effet accumulation de particules Effet d'un ion unique



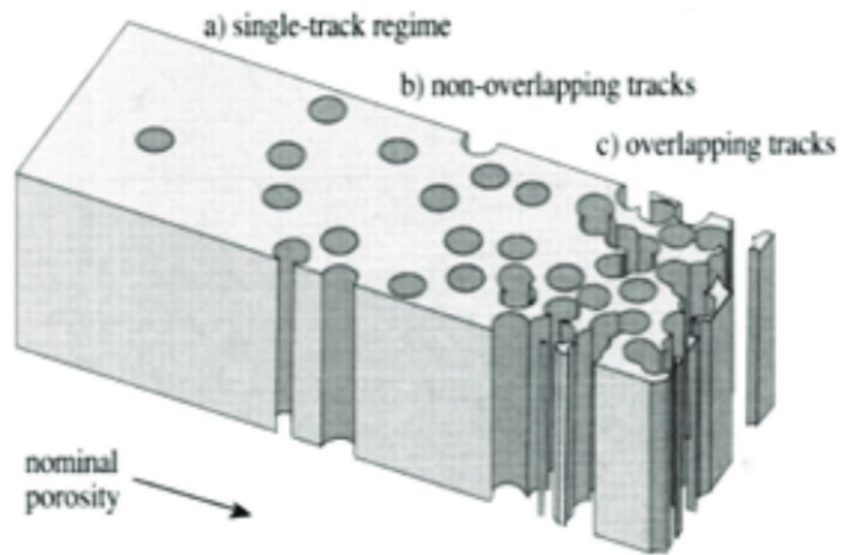
Rapport d'aspect



Spécificité des ions lourds rapides

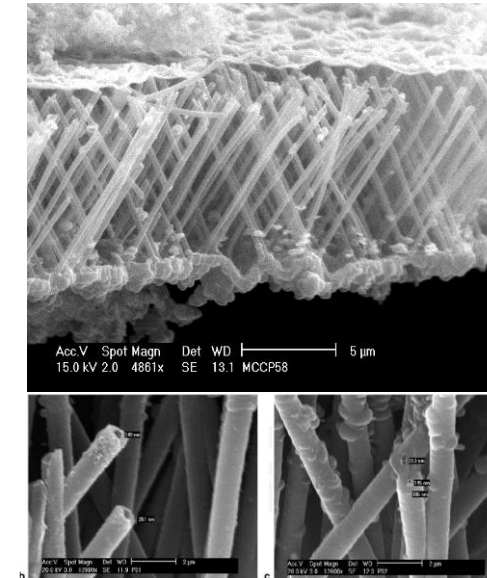
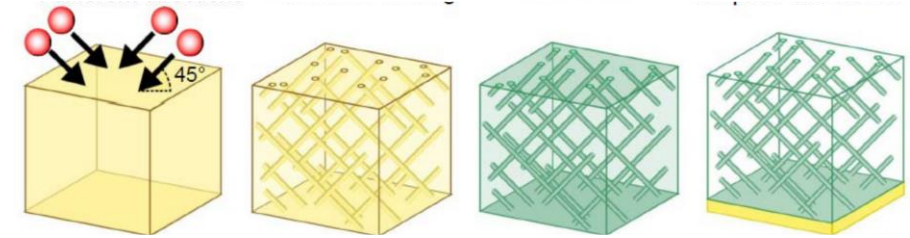
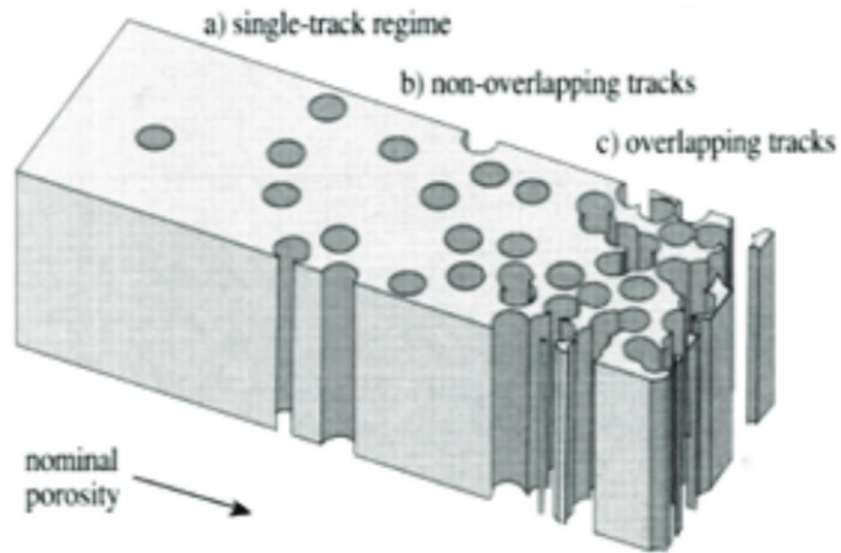
Fluence ajustable,
du mono-trou au recouvrement de traces

Profs au **CANIL**



Spécificité des ions lourds rapides

Fluence ajustable,
du mono-trou au recouvrement de traces



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

Profs au **CANIL**

Angle d'incidence ajustable



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*

Matériau
organique

- *Modification de la rugosité de surface*

- *Ingénierie de défauts*

- *Mise en forme par faisceau d'ion / Nanostructuration*

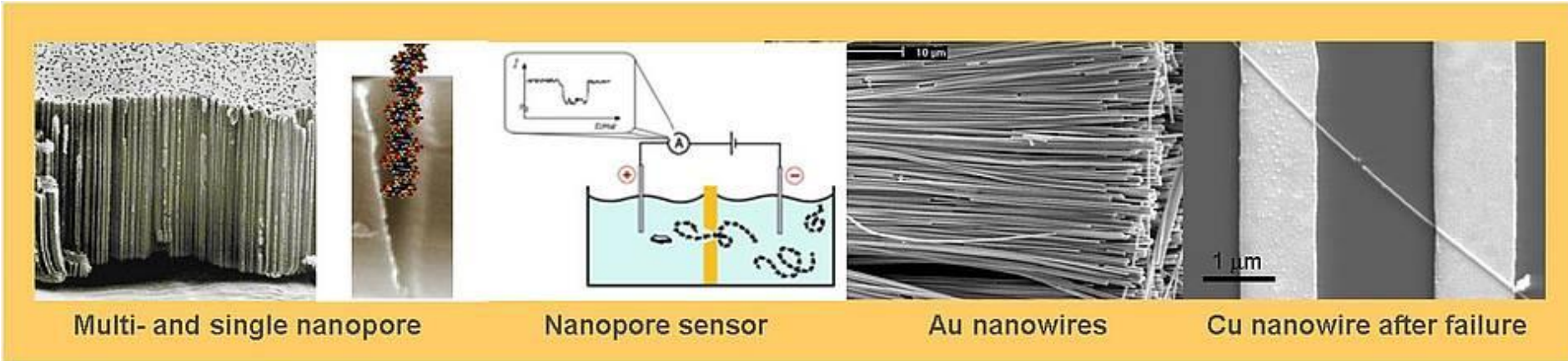
- *Transition de phases*

Matériau
inorganique

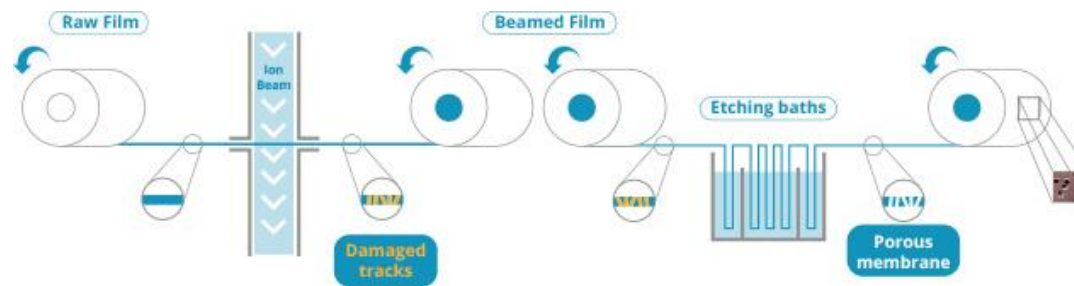
Ion Track Technology

Recherches fondamentales

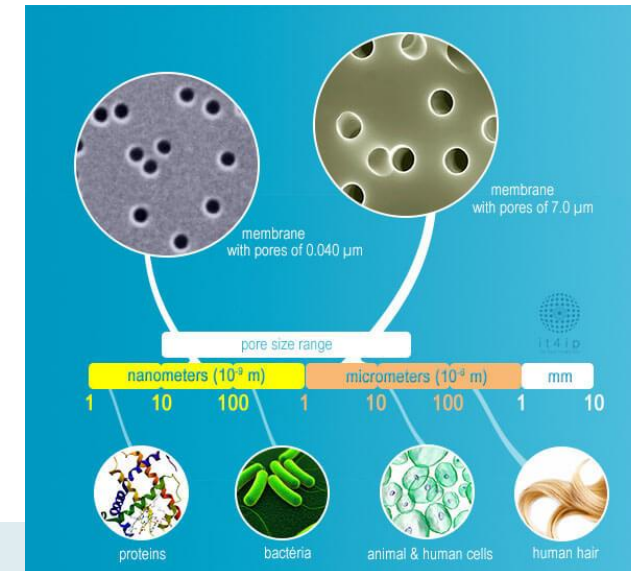
Profs au **CANIL**



www.gsi.de

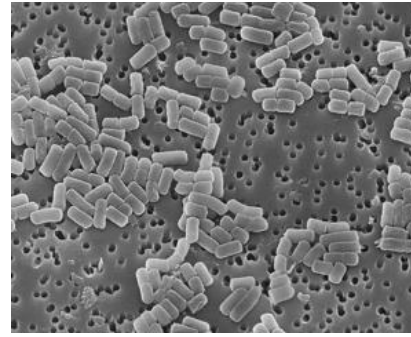
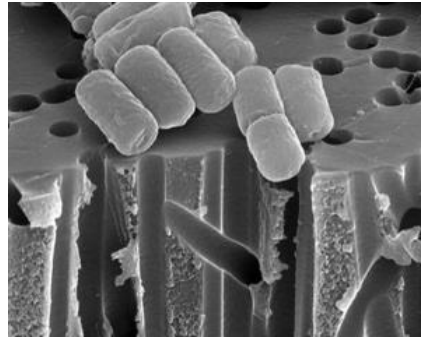


Applications
industrielles



Ion Track Technology

Utilisation comme Filtre

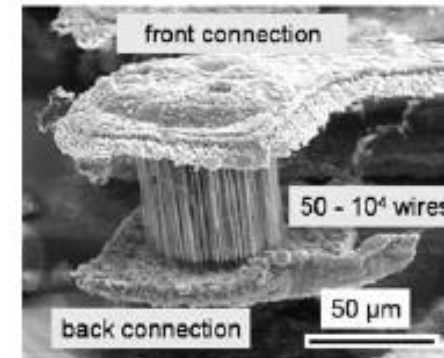
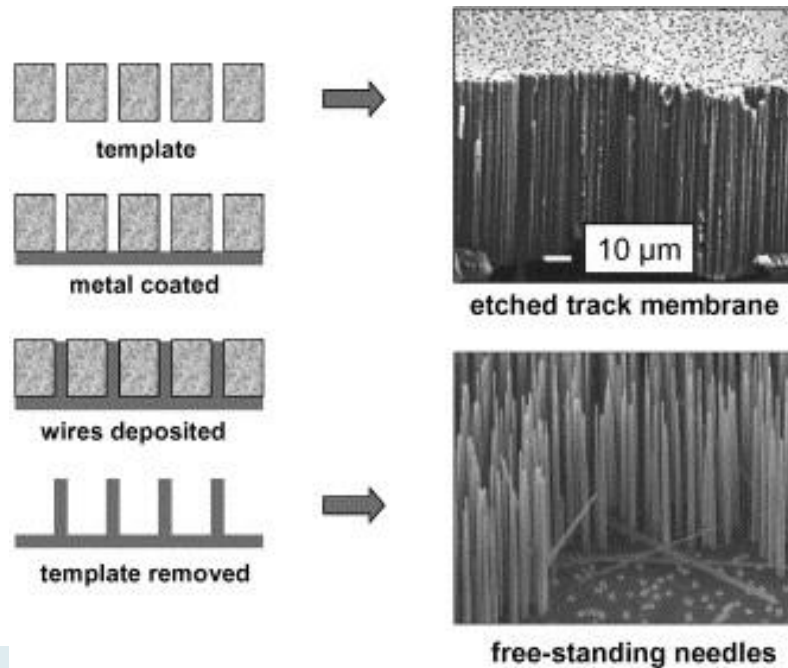


it4ip
ION TRACK TECHNOLOGY

Bactéries sur un filtre de 0,4 μm de diamètre



Utilisation comme Matrice



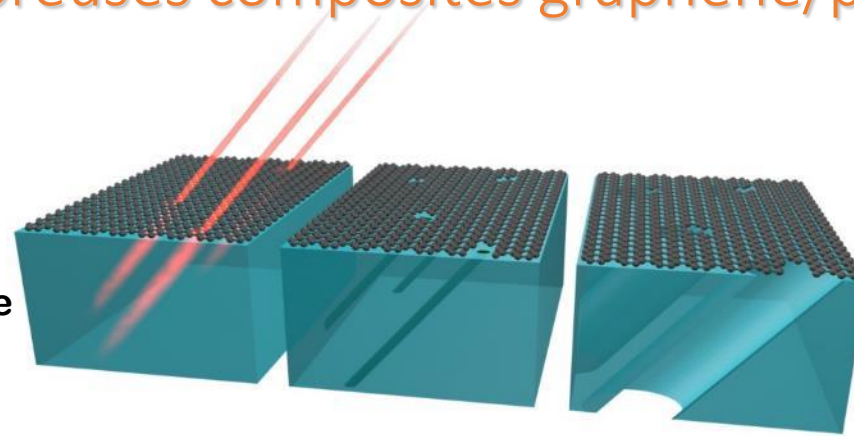
Autres exemples

Profs au **CANiL**



Fabrication de membranes nanoporeuses composites graphène/polymère

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

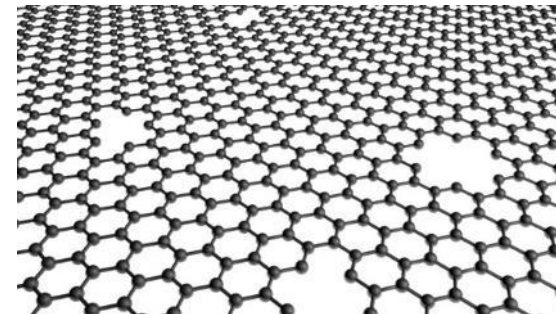
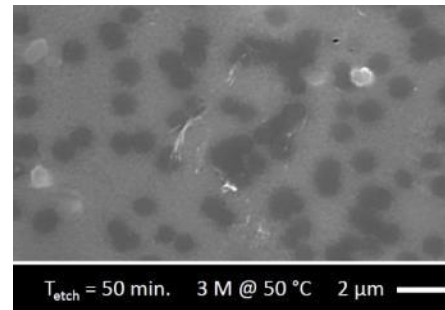


Application:
Désalement de l'eau de mer

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



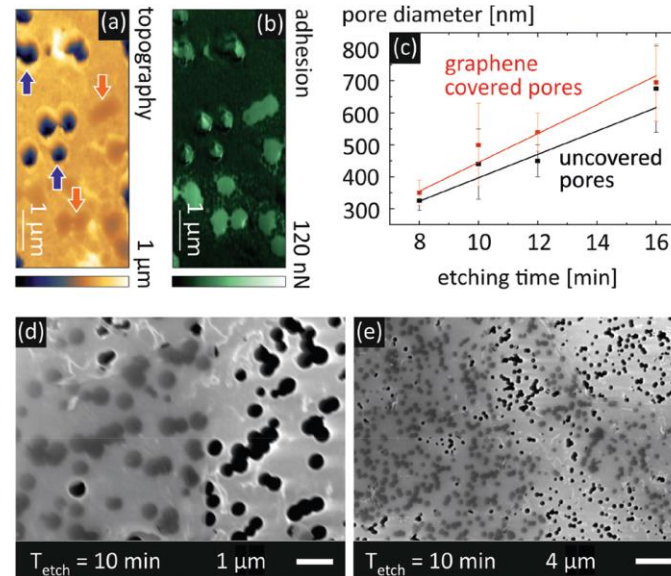
Autres exemples

Fabrication de membranes nanoporeuses composites graphène/polymère

Profs au **CANIL**

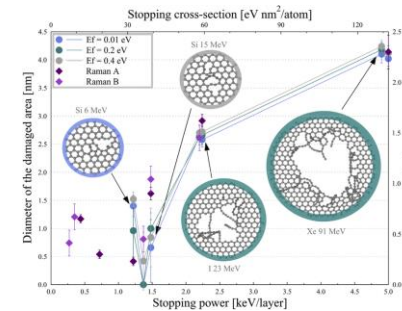


Expérience



Simulation

Diamètre des pores en fonction du pouvoir d'arrêt



Collaboration:

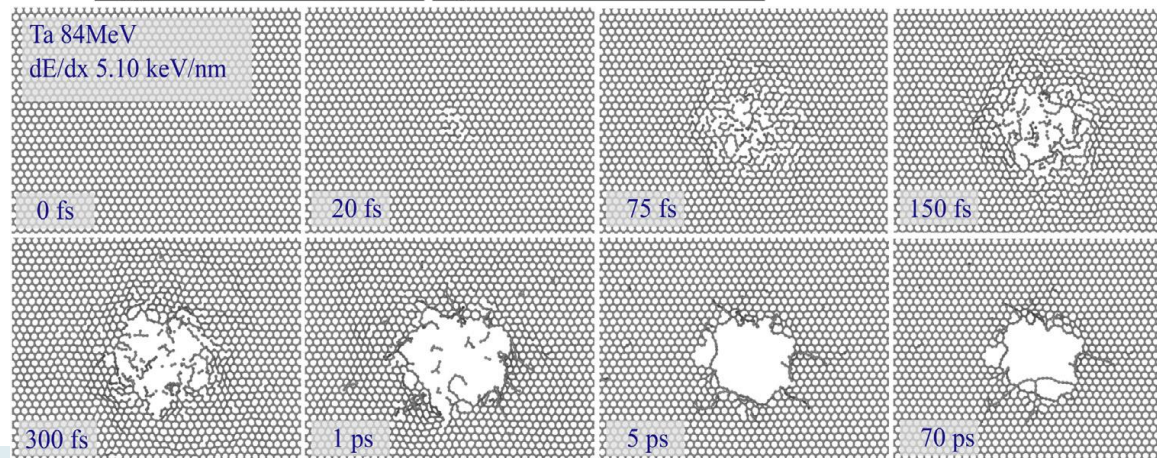
Universities of
Helsinki and Aalto, Finland
Nottingham, UK
Duisburg-Essen, Germany
Wien, Austria
Science and Technology MISiS,
Russian Federation

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

Application:

Désalement de l'eau de mer
Projet NU TEGRAM
flagship Graphene

Diamètre des pores en fonction du temps

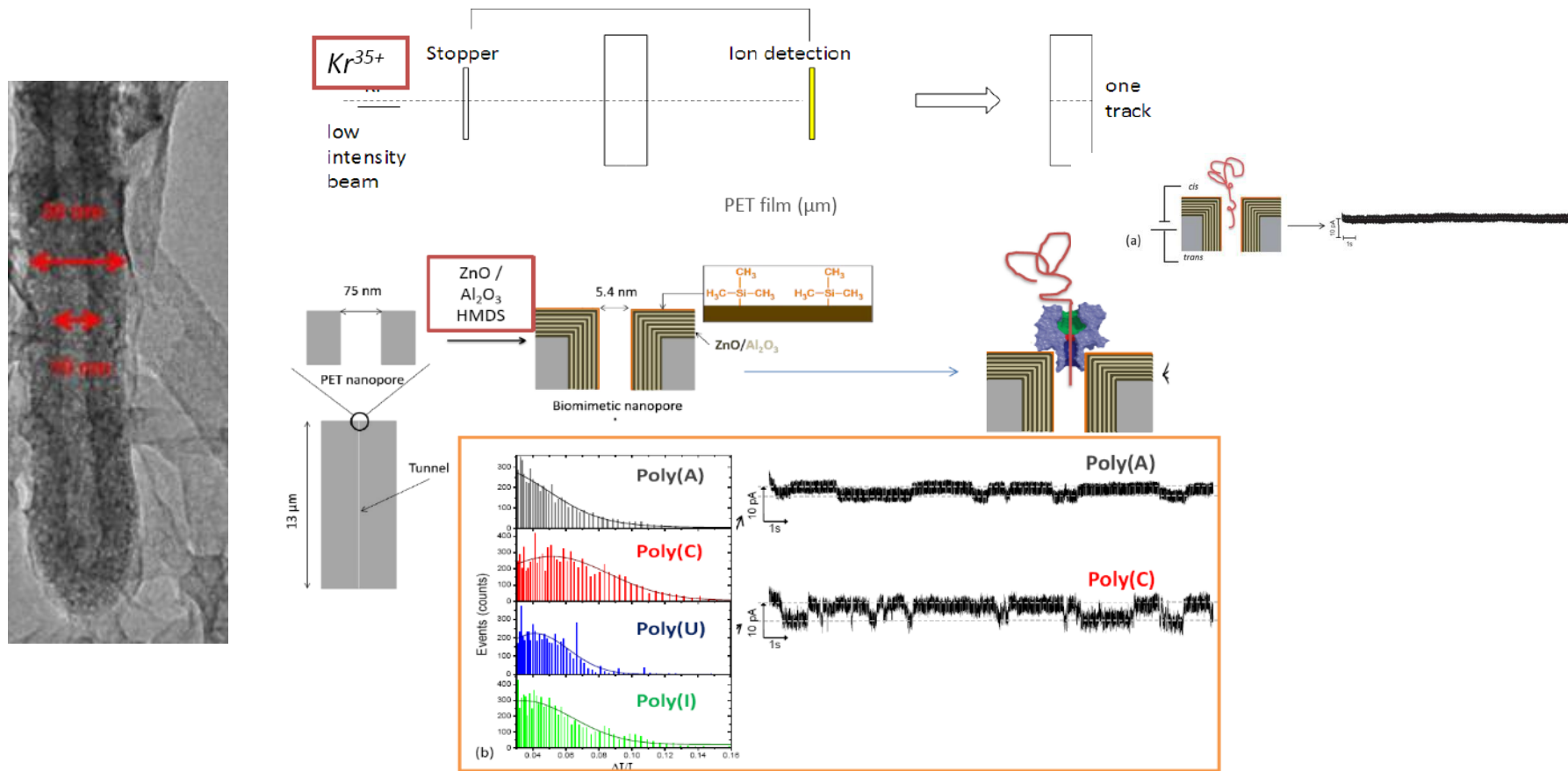


H. Vázquez *et al.*
Carbon 114 (2017) 511

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

Autres exemples

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



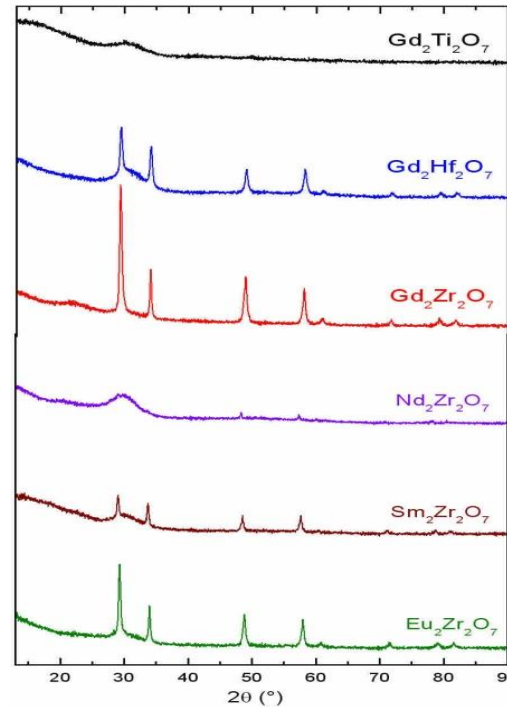
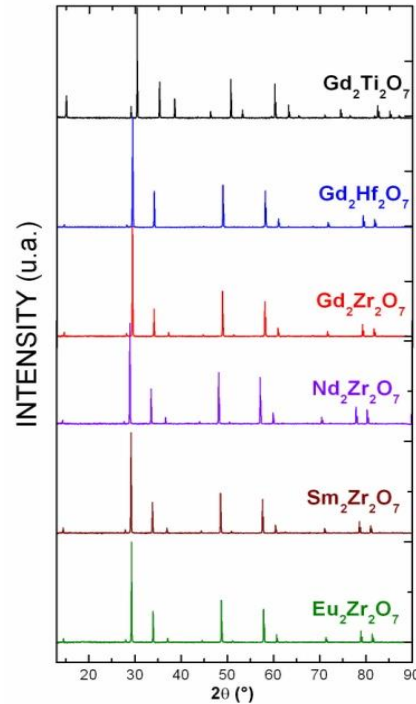
Amorphisation ou transtion de phase

Matrice de transmutation: Pyrochlores $A_2B_2O_7$

Collaboration LEMHE- ICMMO et CSNSM, Gaël Sattonay

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

Profs au **CANIL**



→ Amorphe

→ Fluorine + Amorphe

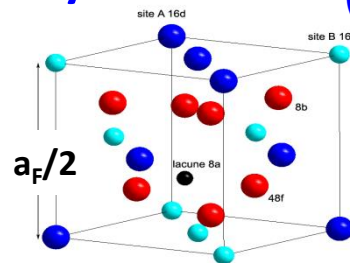
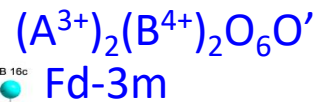
→ Fluorine

→ Amorphe

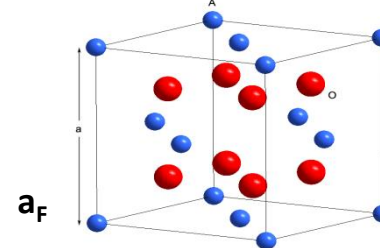
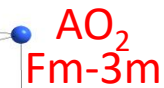
→ Fluorine + Amorphe

→ Fluorine + Amorphe

Pyrochlore

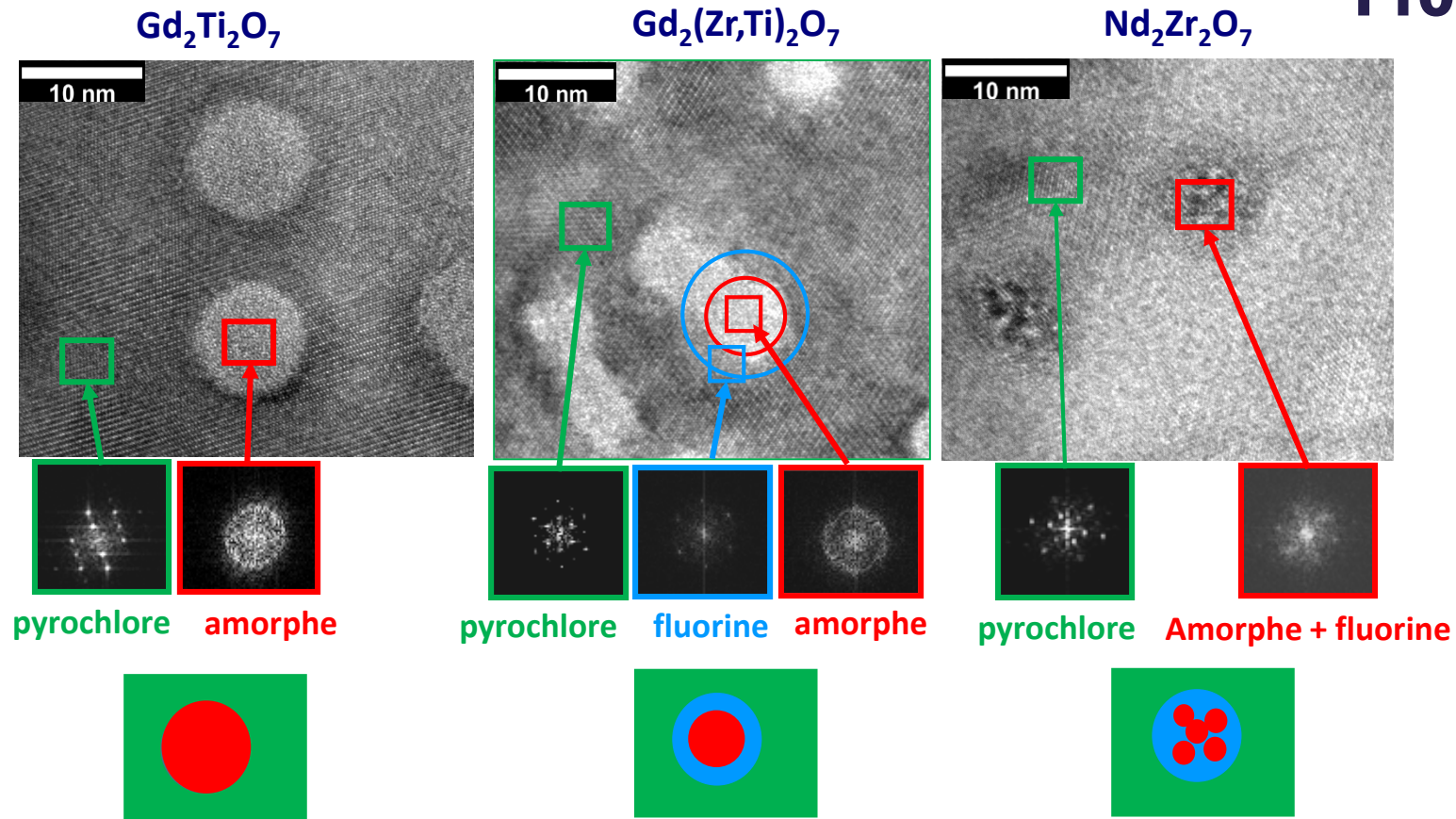


Fluorine

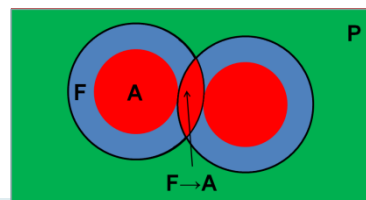


Amorphisation ou transtion de phase

Profs au **CANIL**



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

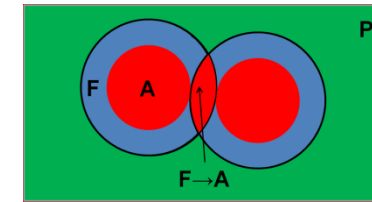
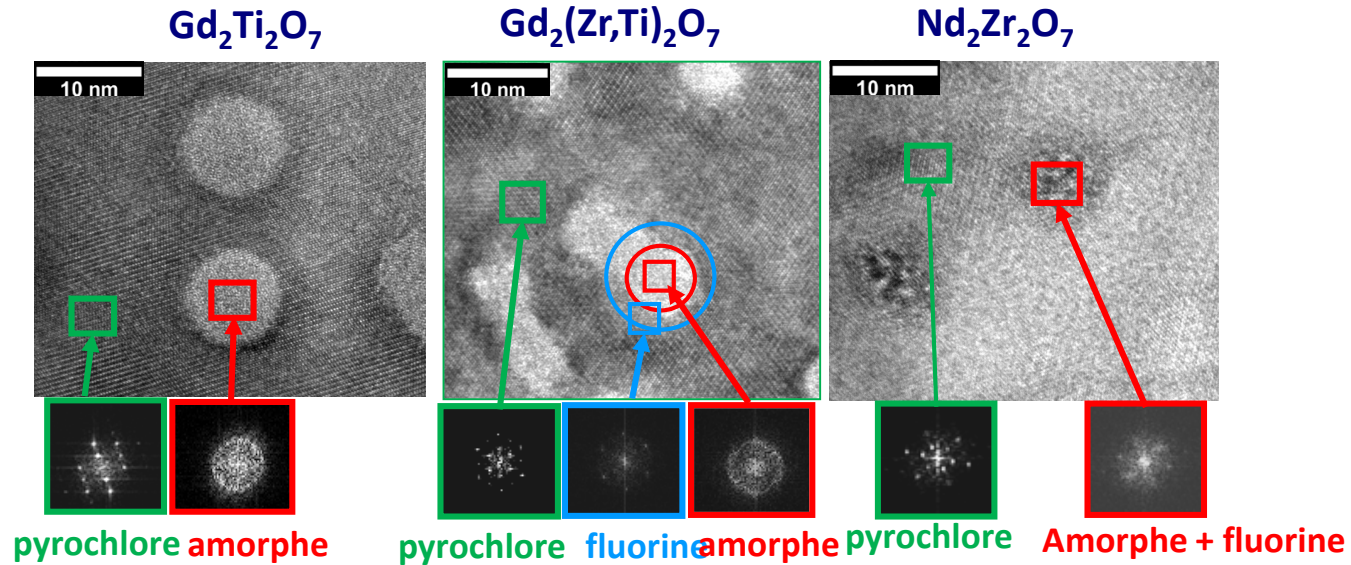


Modèle de recouvrement de traces hétérogènes

Acta Materialia **60** (2012) 22

Amorphisation ou transtion de phase

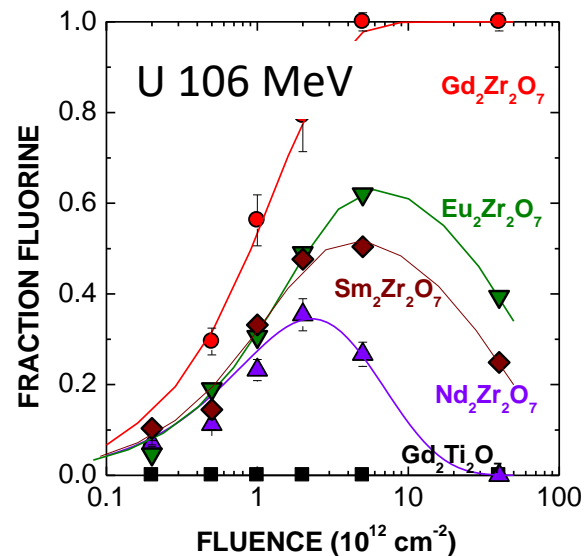
Profs au **CANIL**



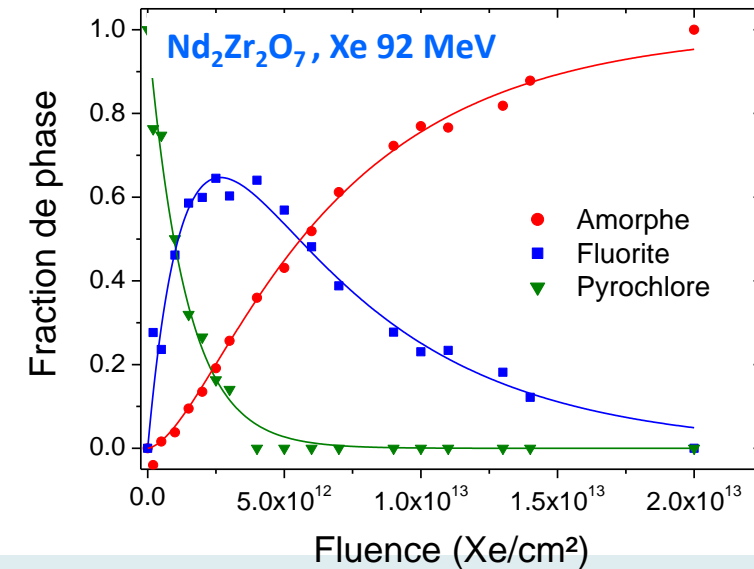
$\sigma_{P \rightarrow F}$

$\sigma_{P \rightarrow A}$

$\sigma_{F \rightarrow A}$



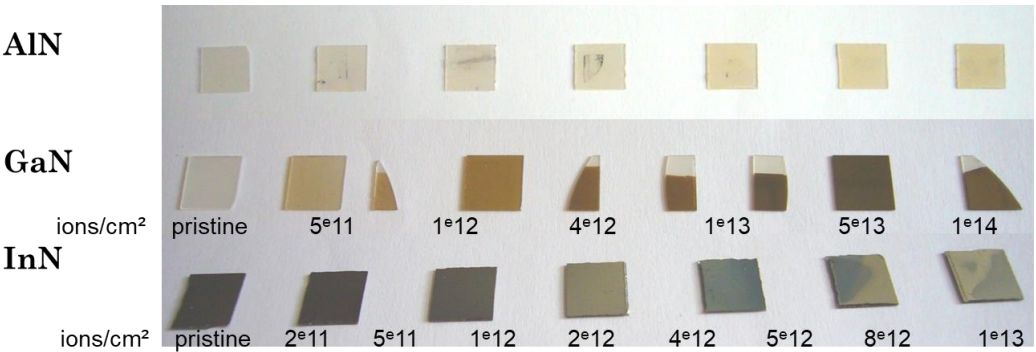
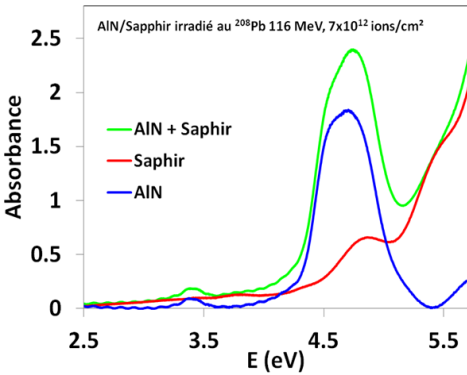
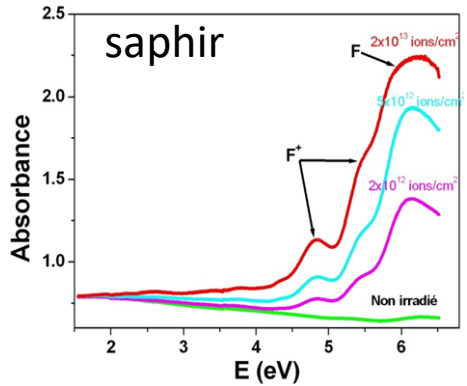
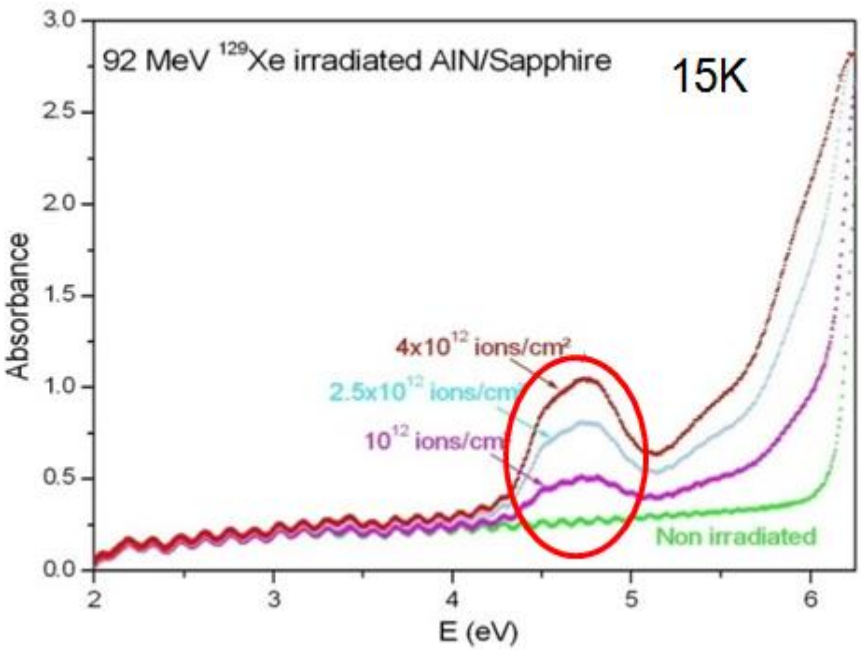
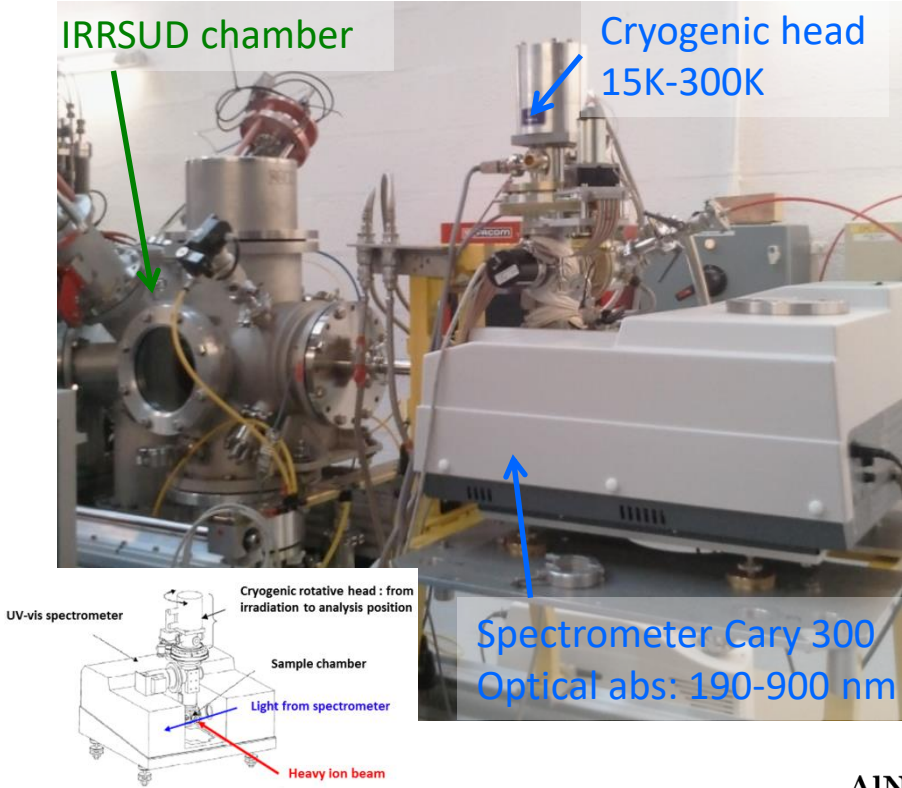
NIMB 272 (2012) 261a



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

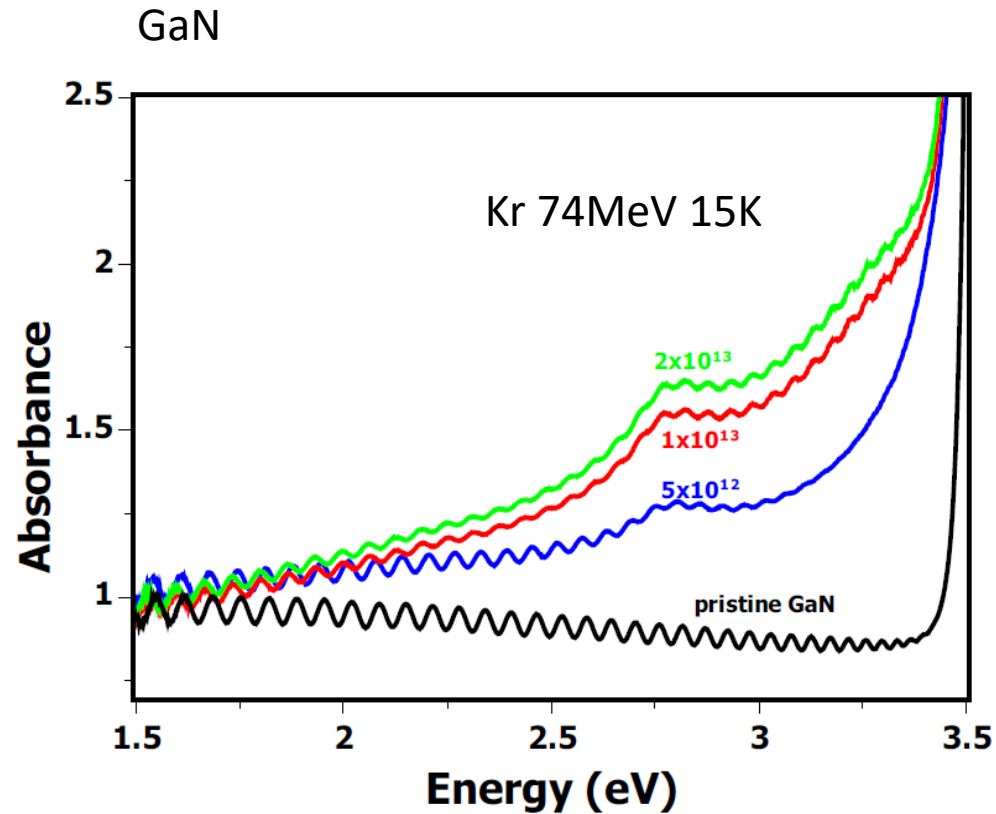
CASIMIR

Profs au **GANIL**

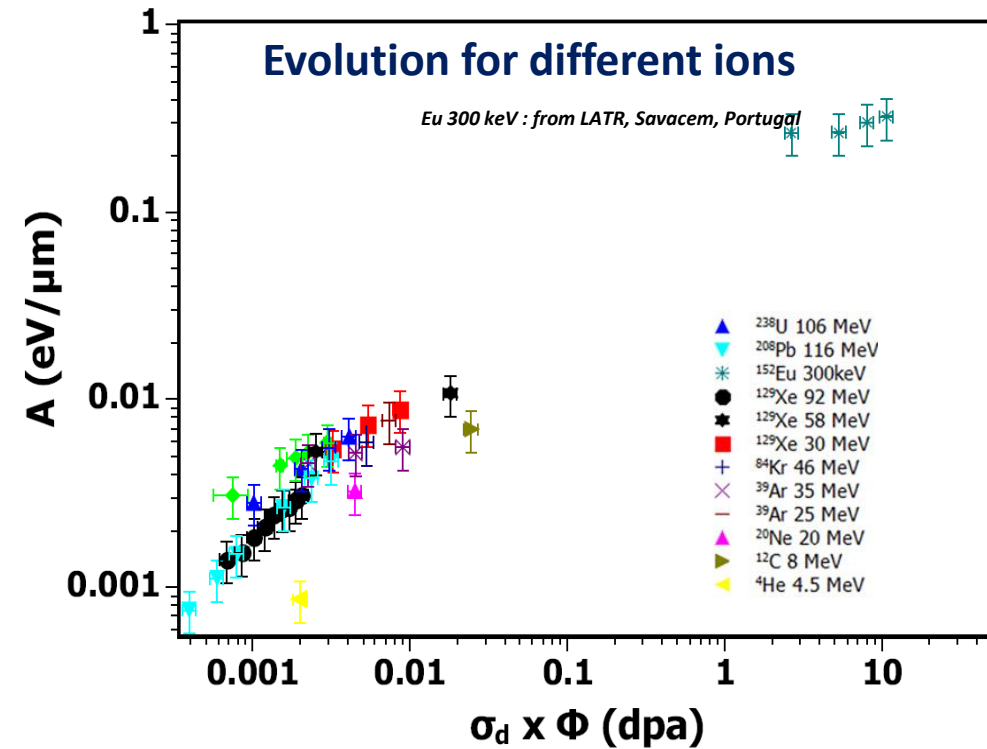


Les semi-conducteurs III-V Formation de centres colorés

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

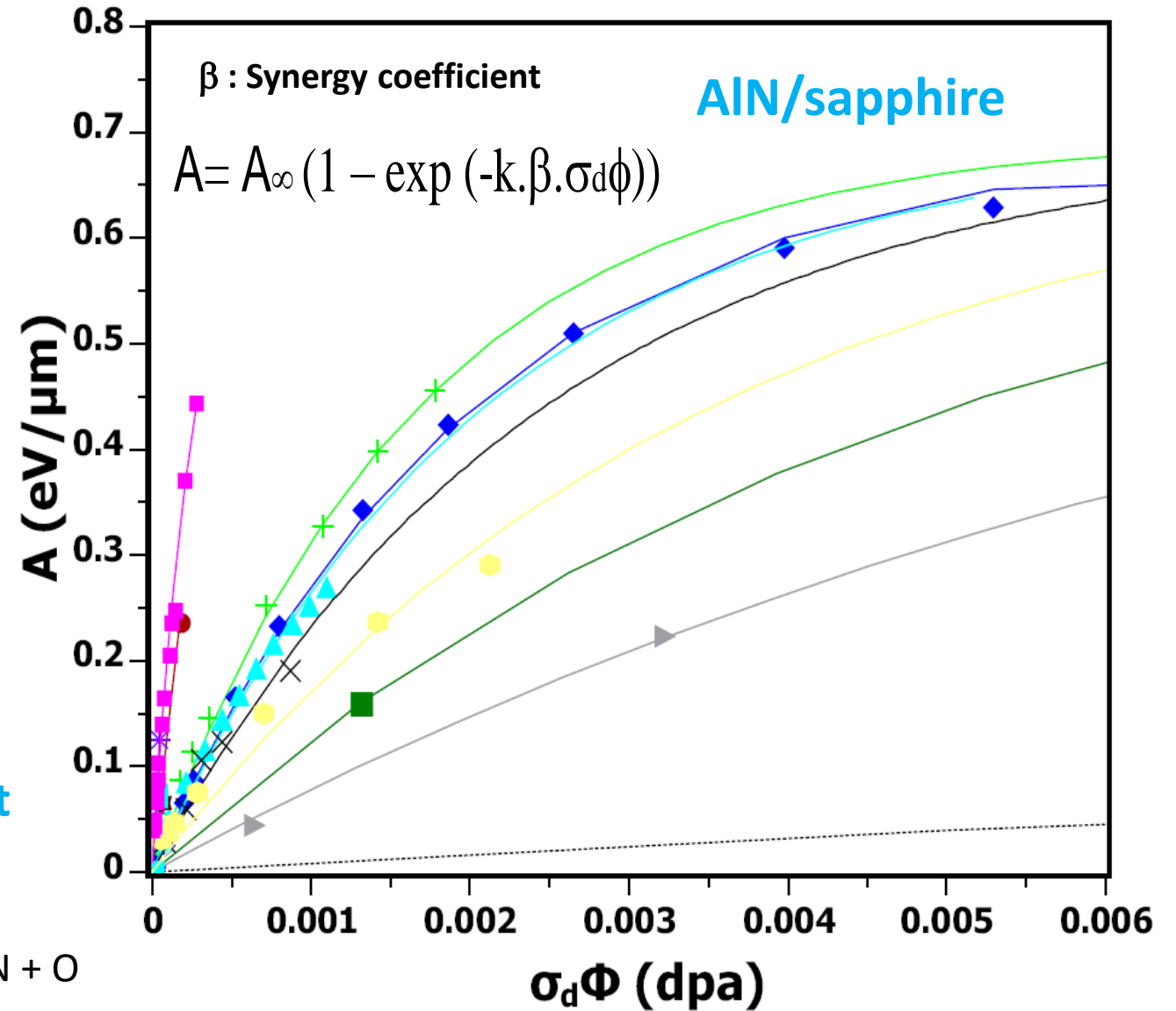
►	14 MeV Xe 5.4 keV/nm
■	22 MeV U 6.0 keV/nm
×	74 MeV Kr 12.9 keV/nm
●	72 MeV Xe 15.8 keV/nm
▲	92 MeV Xe 17.4 keV/nm
+	106 MeV U 18.9 keV/nm
◆	116 MeV Pb 20.0 keV/nm
●	280 MeV Xe 22.8 keV/nm
★	250 MeV Pb 27.9 keV/nm
■	880 MeV Pb 33.2 keV/nm
*	850 MeV Pb 33.2 keV/nm
■	900 MeV U 39.5 keV/nm

In-situ à 15K

Non proportionnel aux déplacements
balistique

Synergie entre pouvoirs d'arrêts nucléaire et
électronique

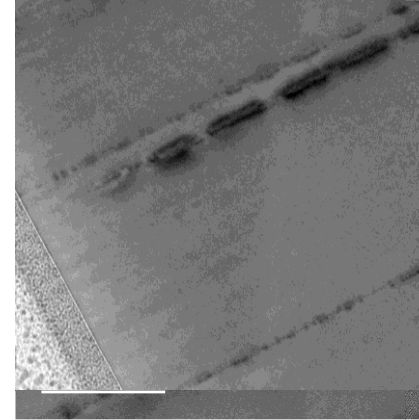
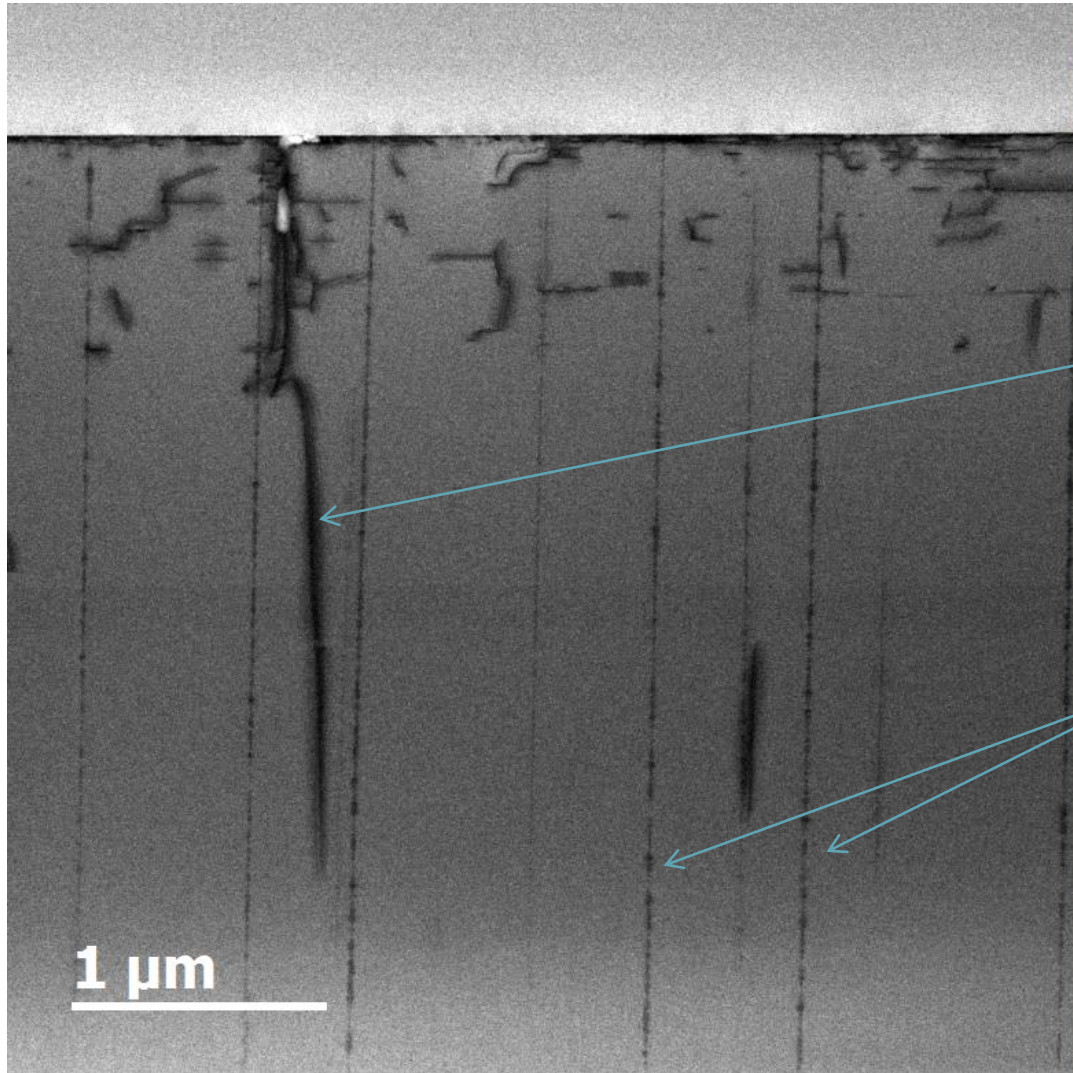
Plusieurs ordre de grandeur: Défaut complexe lacune N + O
Sall, EPL 102, 26002 (2013)



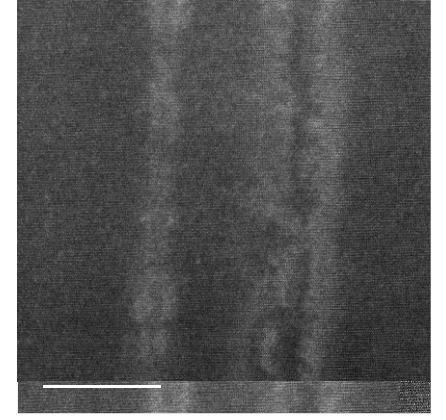
Les semi-conducteurs III-V Traces

Profs au **GANIL**

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

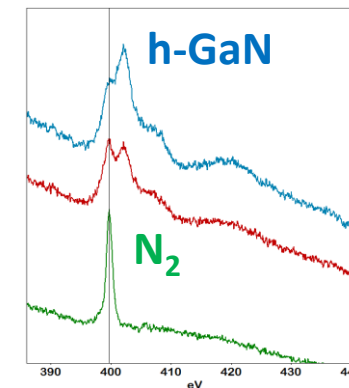
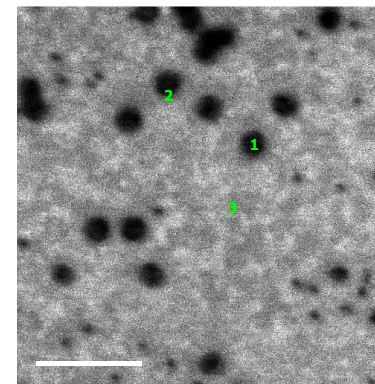


Champ de déformation
autour des traces en MET



Contraste en STEM=
fluctuation de composition ?

Trace d'ion

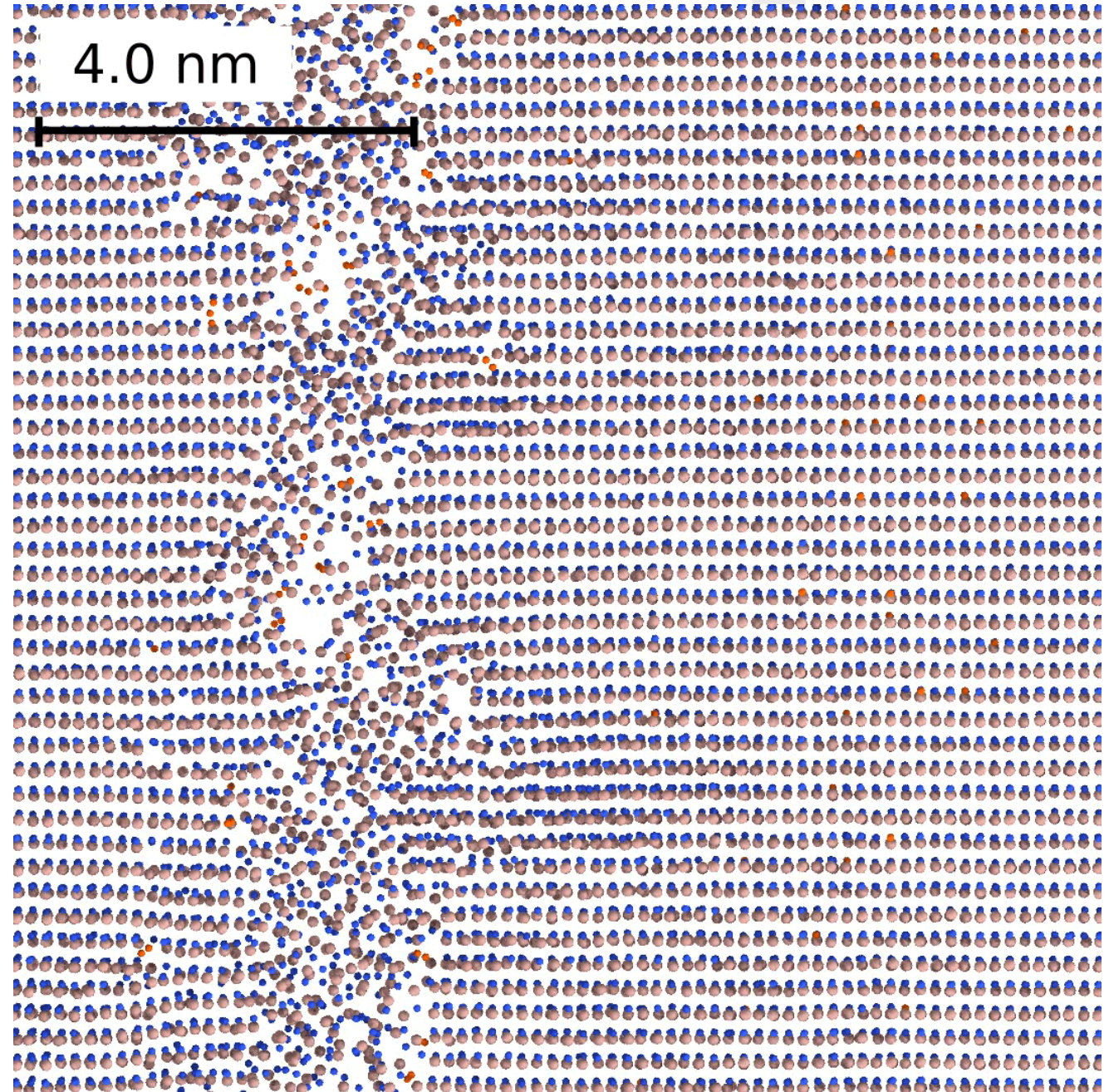


Les semi-conducteurs III-V Traces

recouvrements



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

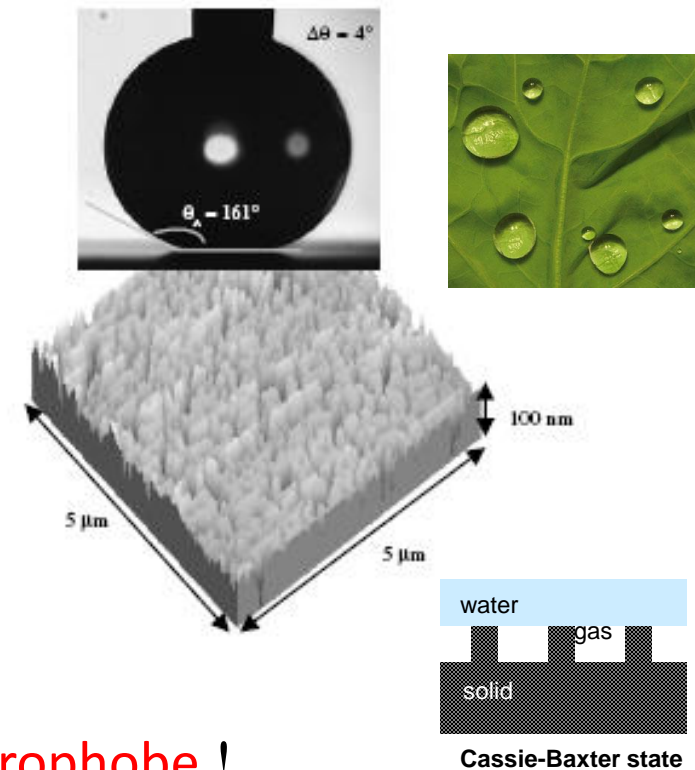
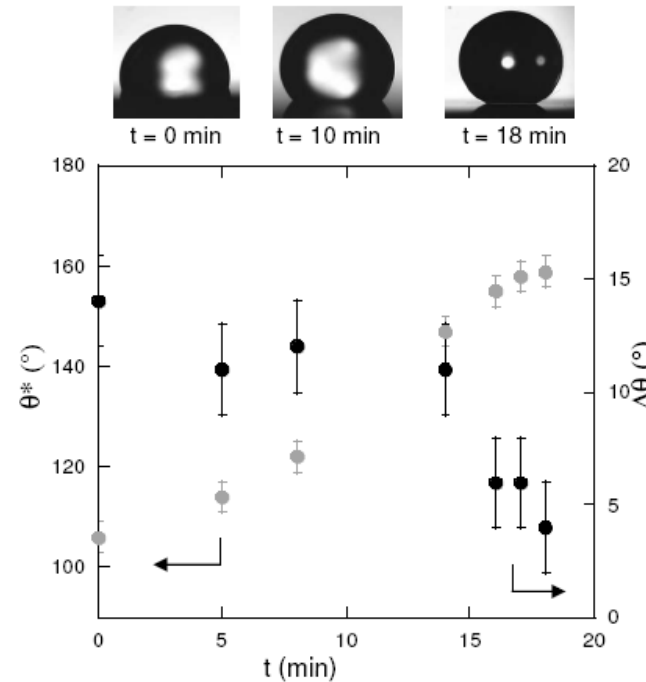
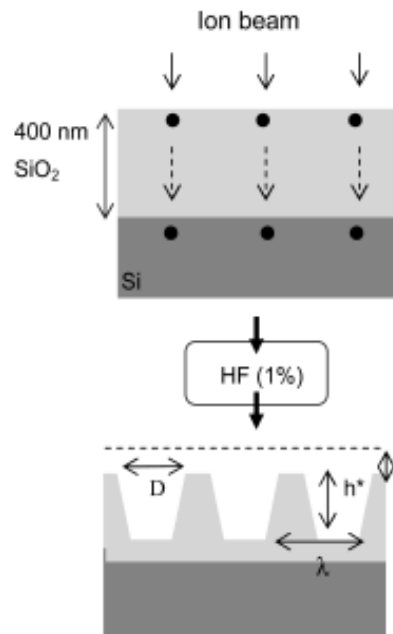


Effet feuille de lotus

Profs au **CANIL**



Collaboration LPMCN (Lyon) – CIMAP



Obtention d'une surface **superhydrophobe** !

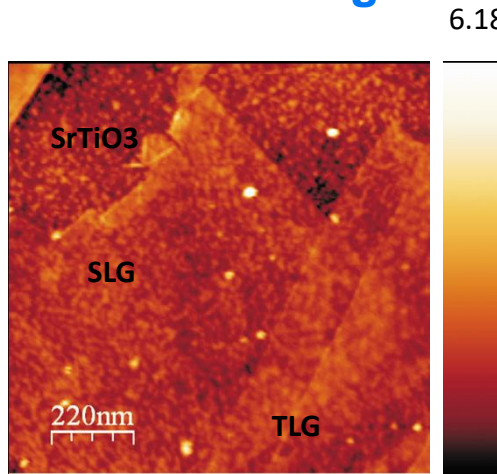
Vertical vibration of liquid drops on nano-structured surfaces
S.M.M. Ramos,
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 3143–3147

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

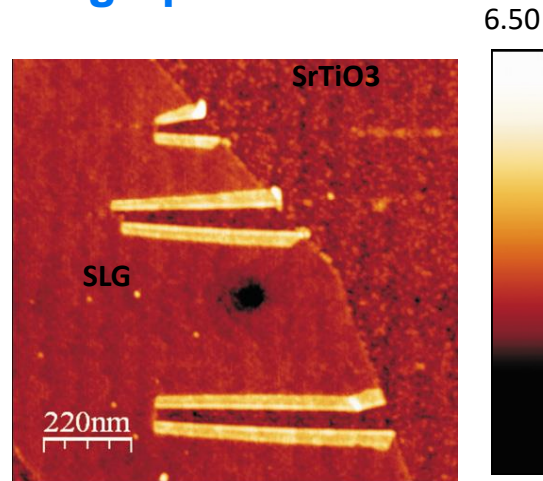
Irradiation en incidence rasante

Origami avec le graphène

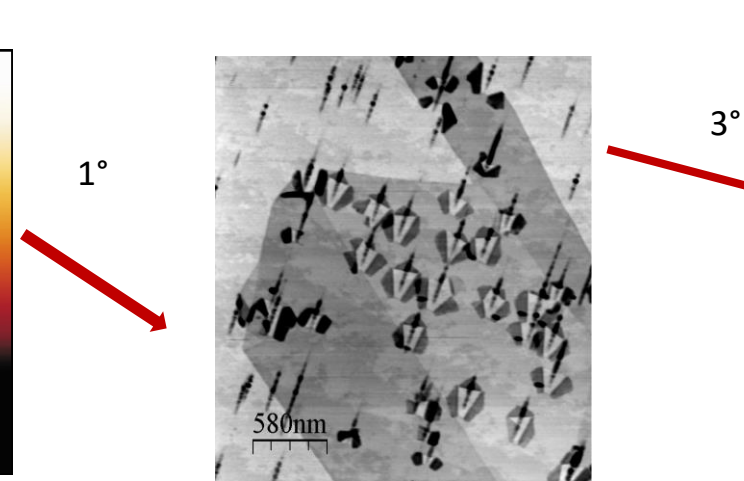
Profs au **CANIL**



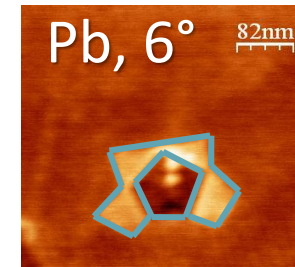
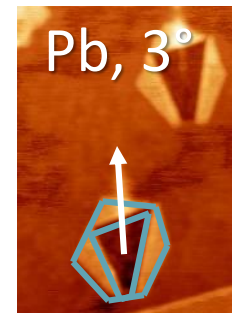
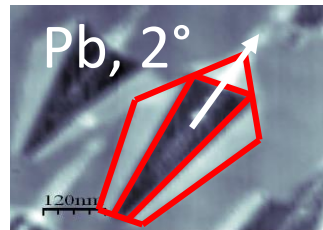
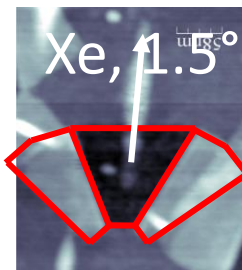
Formation de protusion
dans le SrTiO_3 sans
dommage dans le
graphène



Découpe et pliage le long du
passage de l'ion



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



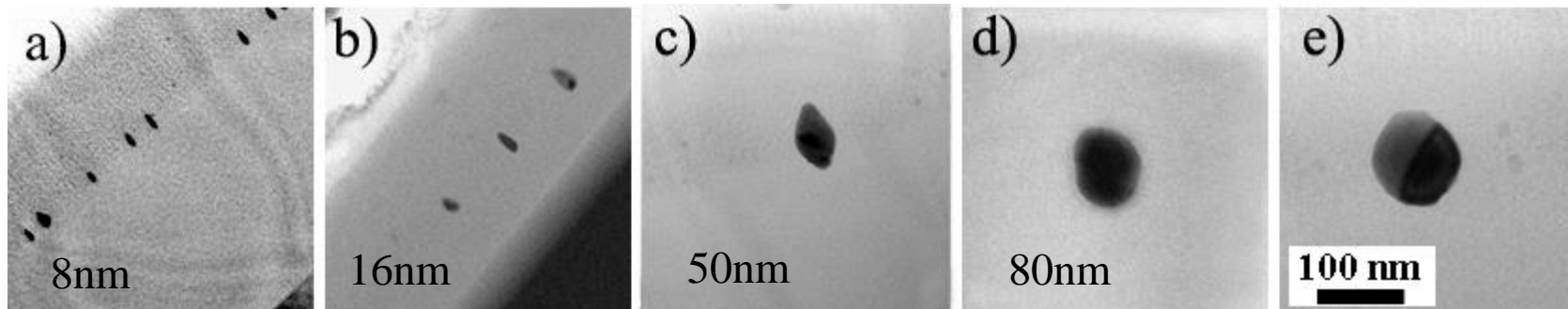
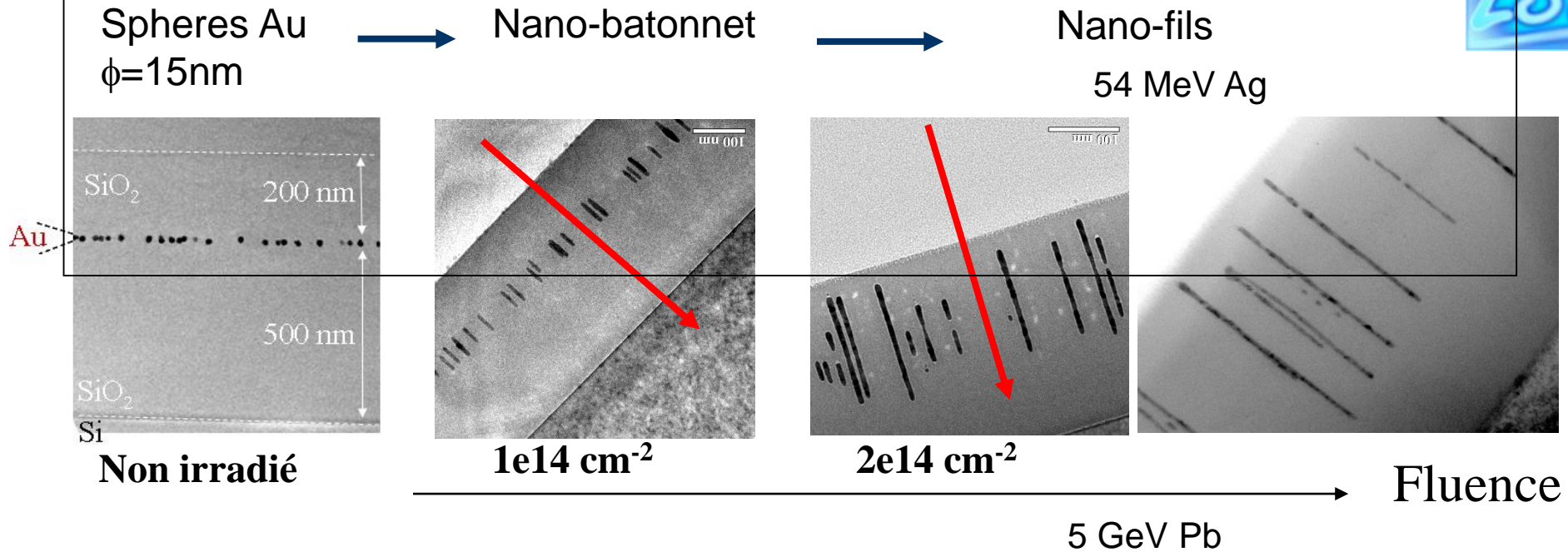
Ref: Akcoltekin et al *Appl. Phys. Lett.* 98 (10)(2011)

Ochedowski et al Nature communications (2014) 4913

Mise en forme par faisceau d'ions

Elongation de nanoparticules métalliques

Profs au **CANIL**



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

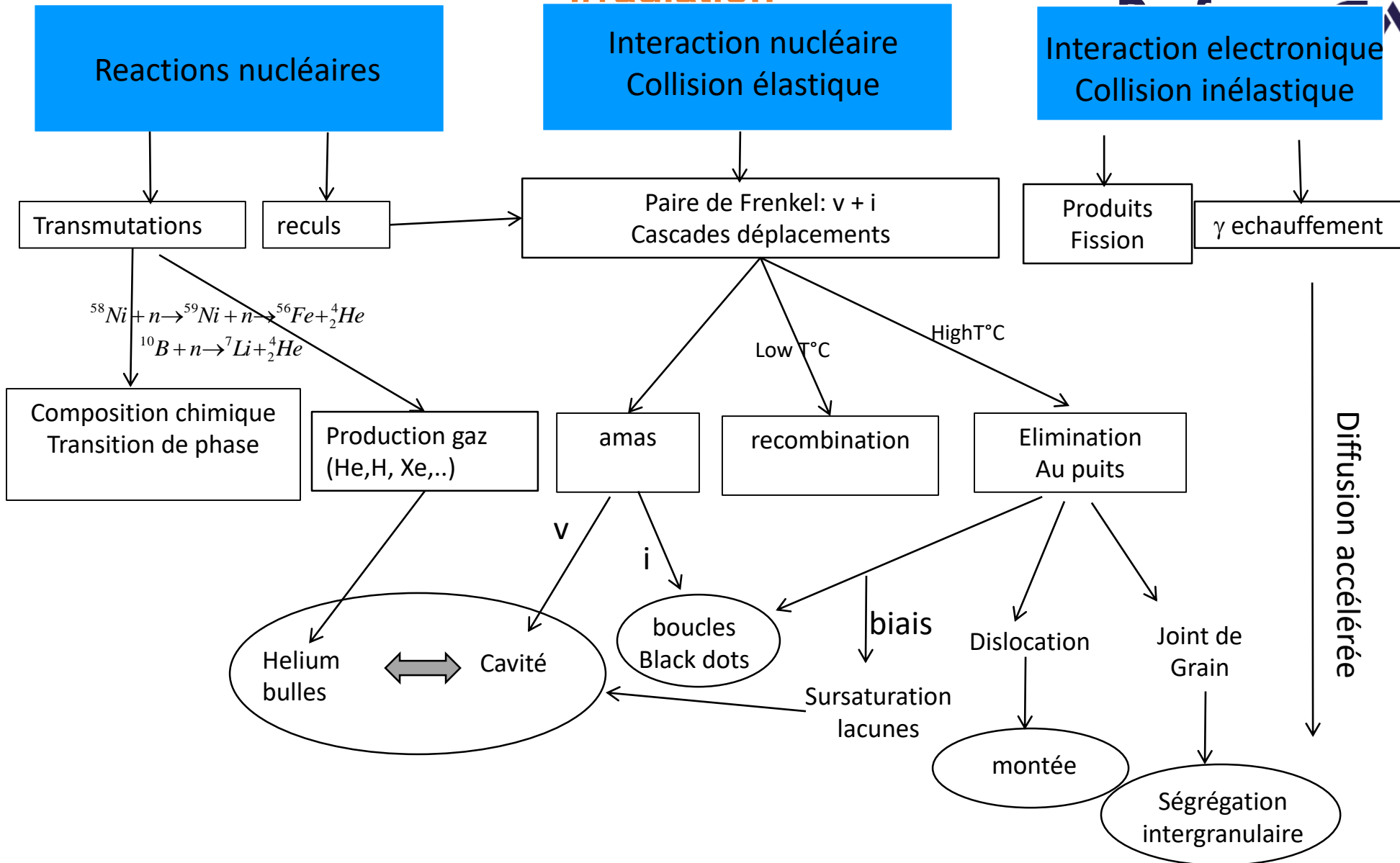
Réactions nucléaires

Simulation très imparfaite mais

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

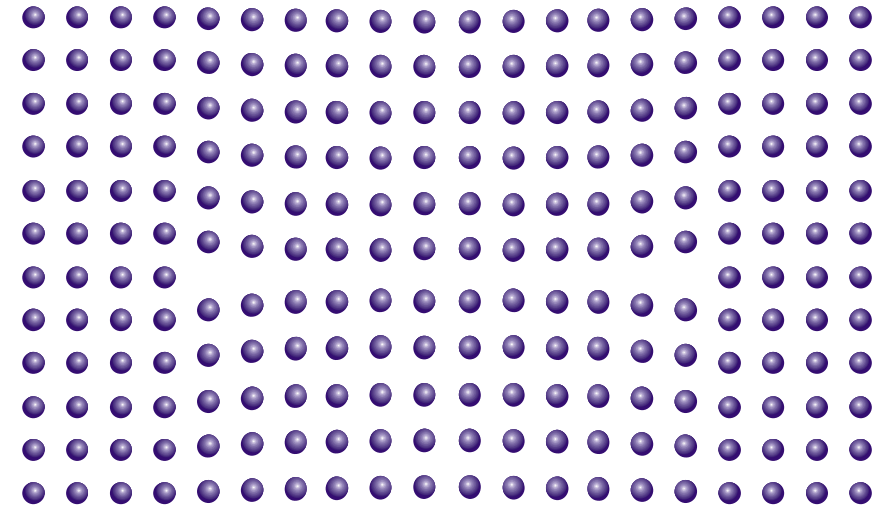
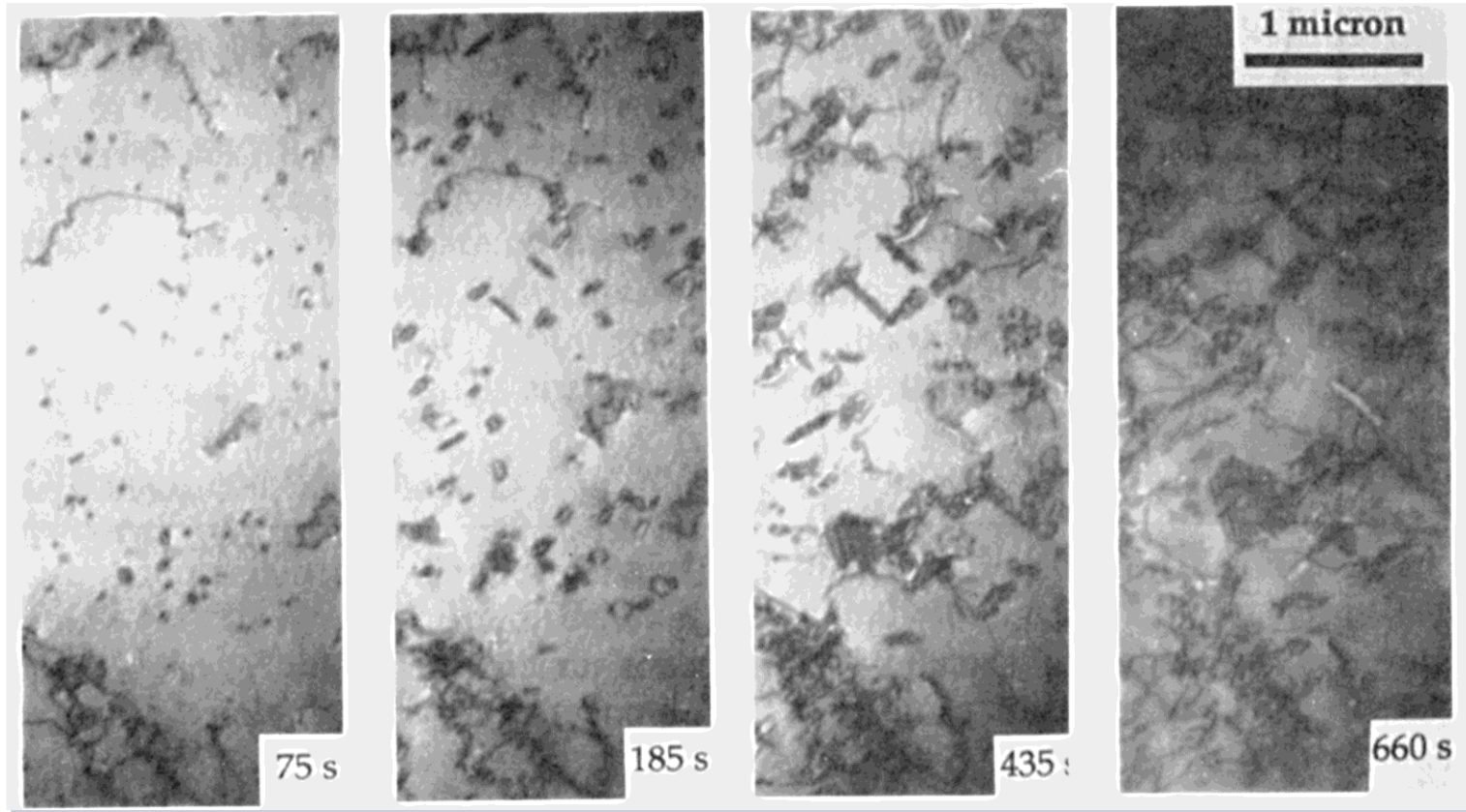
Simule parfaitement les α et les reculs α

Evolutions microstructurales des matériaux métalliques sous irradiation



Boucle de dislocation

Profs au **CANIL**



Boucle de
dislocation
lacunaire

Evolution des dislocations

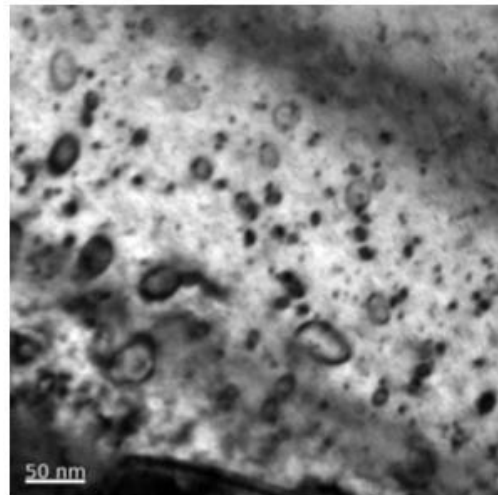
- Modification de la microstructure de dislocation initiale : Montée des dislocation par incorporation de défauts ponctuels -> déplacement dislo = déformation
Augmentation de la taille des segment donc augmentation densité dislo
Forte fluence: Elimination des dislocations initiales

- Création de boucles de dislocations lacunaires ou interstitielles => durcissement, croissance, fluage

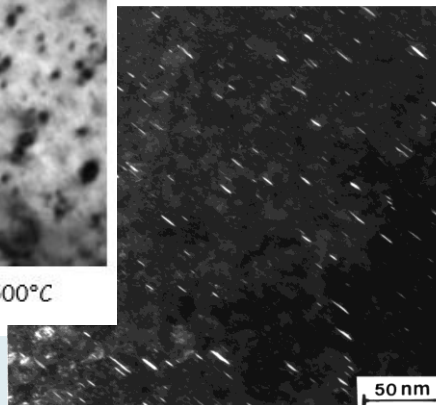


AlN structure
hexagonale

Xe 92 MeV



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

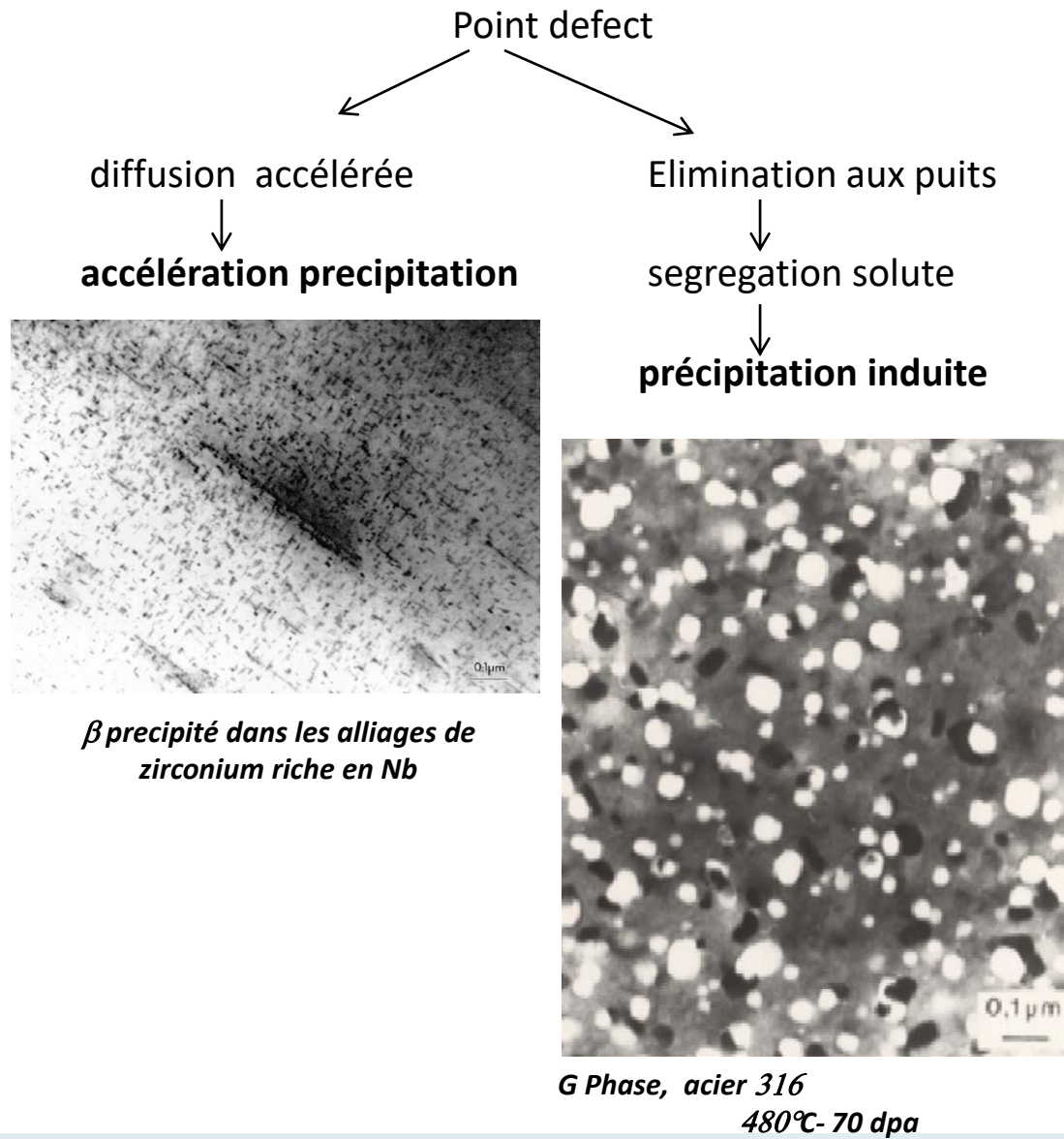


Croissance des boucles de
dislocations

⇒ Interaction entre boucles

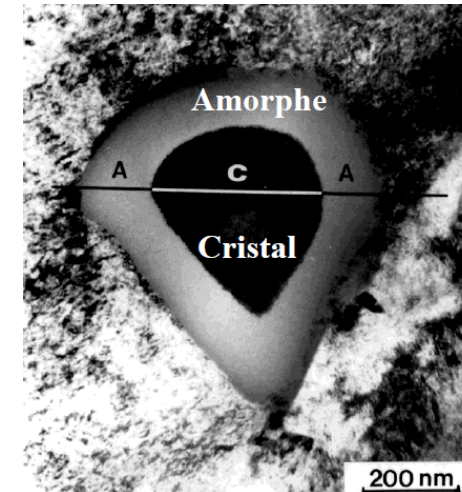
⇒ Création d'un nouveau réseau
de dislocations

Evolution de la précipitation

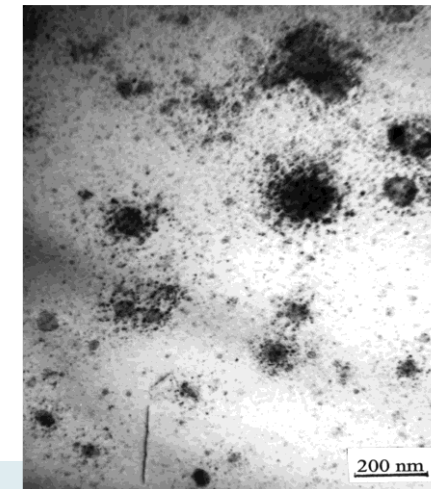


Profs au **CANIL**

Modification de la précipitation initiale



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



Dissolution, reprecipitation in Oxide Dispersion
Strengthened ferritic steels DY

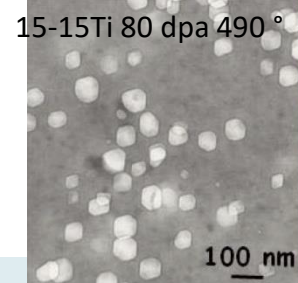
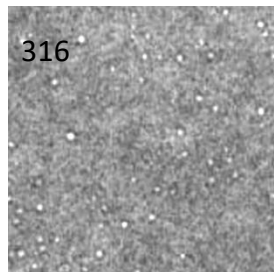
Changements dimensionnels

Profs au **CANIL**

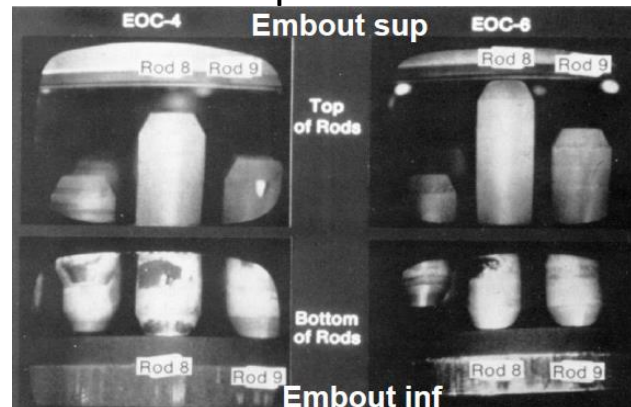


↑
Transition de phase

↑
Accumulation défauts
Cavités
Gaz, bulles



↑
Diffusion anisotropes des défauts
Pour matériaux anisotropes et texturés uniquement

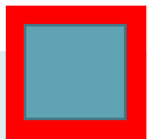
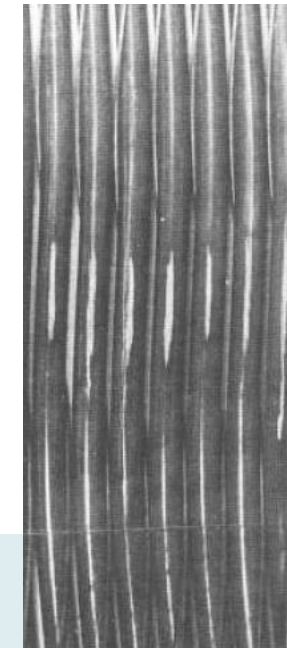


4 cycles

5 cycles

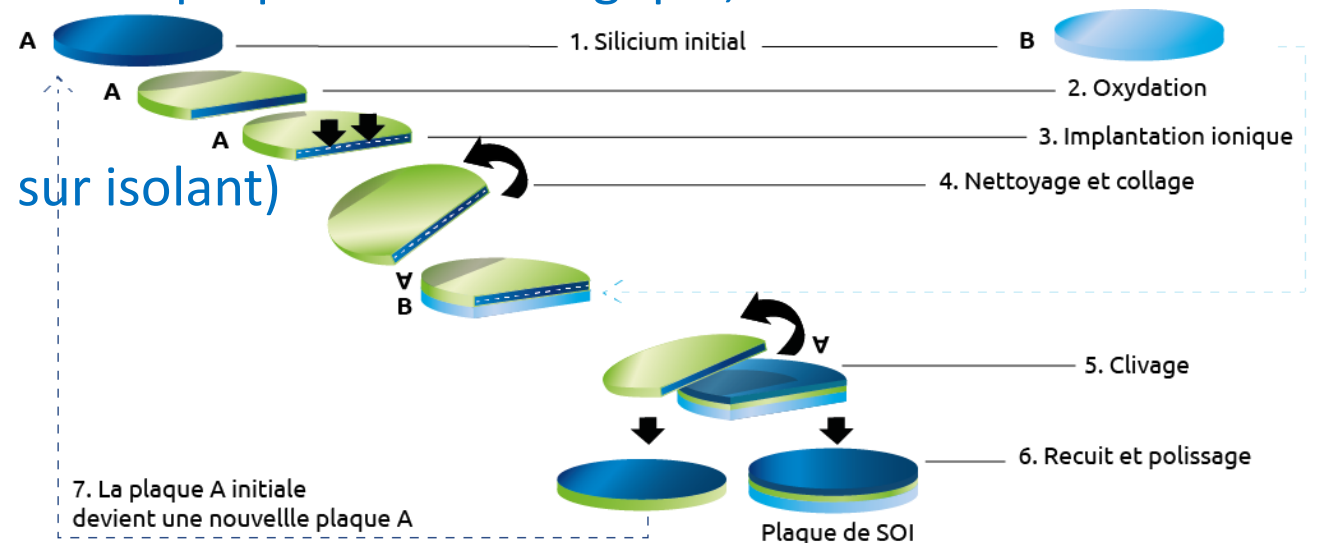


↑
Mouvement des dislocation due à l'absorption de défauts (montée, glissement) liée à la contrainte



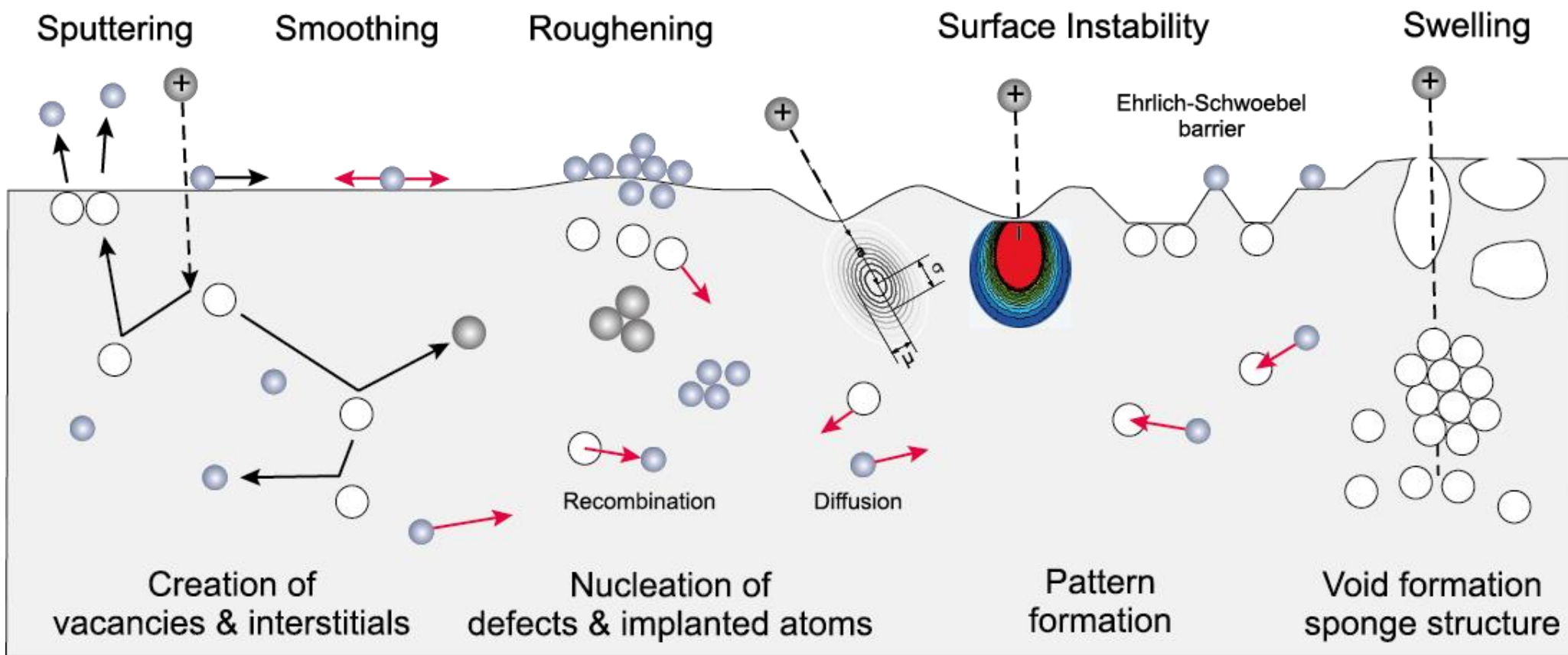
Principales applications

- 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 **CANIL**



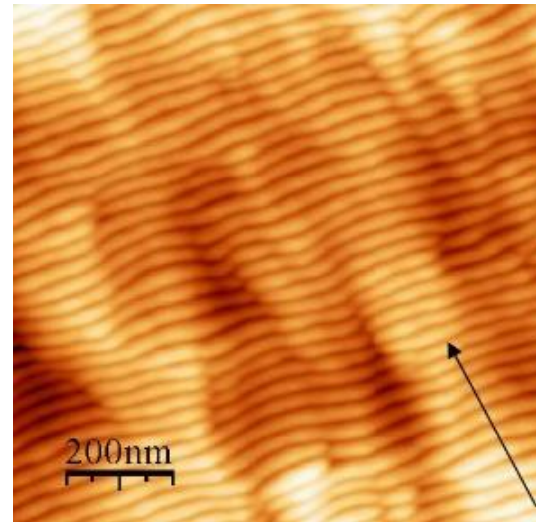
Les ions de basses énergies: Implantation-Pulvérisation

Frais du CEA-IL

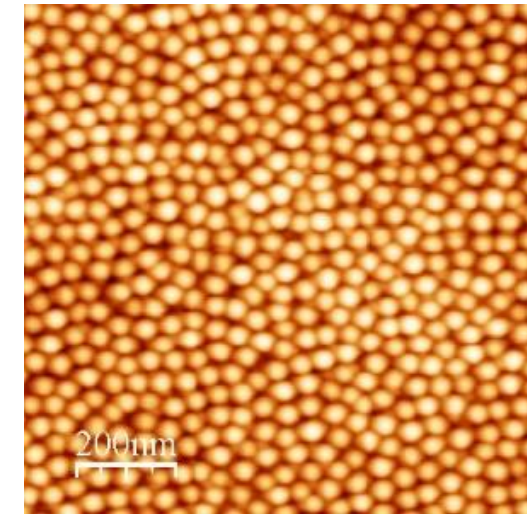


Formation de nanobosses, ondulation de surface dont la période et l'angle dépende de l'angle d'incidence de l'ion

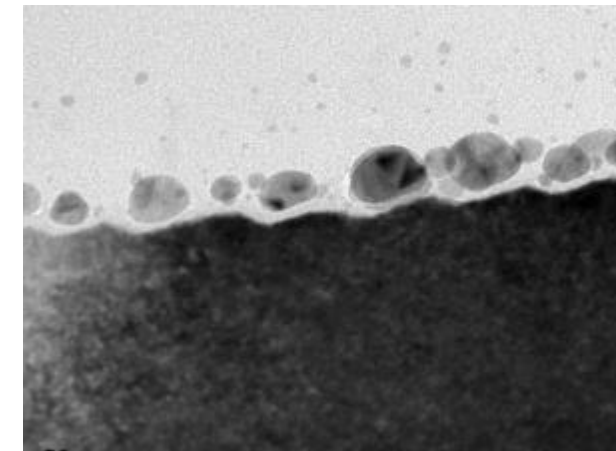
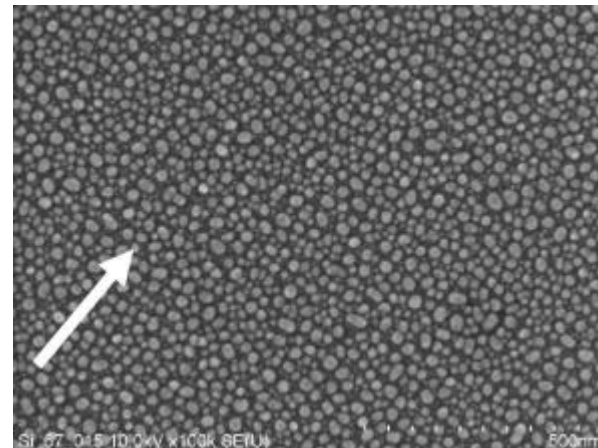
Si 500 eV Ar⁺ 67°



GaSb 500 eV Ar⁺ 90°



Application: alignement de nanoparticules sur les ondulations



HZDR

HELMHOLTZ
ZENTRUM DRESDEN
ROSSENDORF

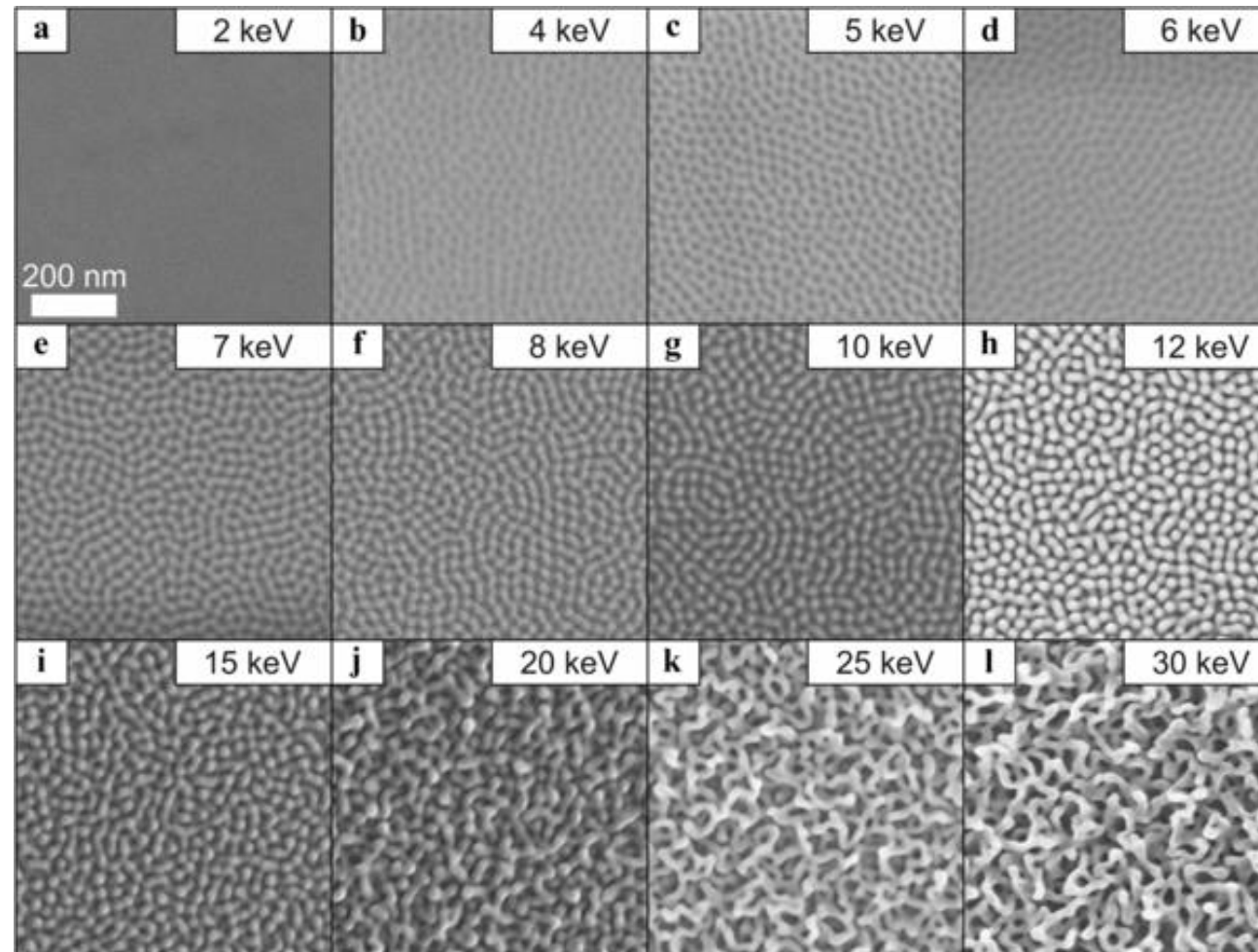
Les ions de basses énergies: Implantation-Pulvérisation

Frais du CEA-IL

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



$5.10^{16} \text{ Bi}^+ / \text{cm}^2$



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