LA RADIOPHOTOLUMINESCENCE EMPLOI EN DOSIMÉTRIE

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Jean-Louis TEYSSIER
Centre de Physique Atomique et Nucléaire
Faculté des Sciences de Toulouse

RÉSUMÉ

La radiophotoluminescence tend de plus en plus à être utilisée pour la dosimétrie des rayonnements nucléaires. On en rappelle le mécanisme, dans le cas des cristaux d'halogénures alcalins. On passe ensuite en revue les propriétés des verres utilisés comme dosimètres : linéarité de la réponse en fonction de la dose, cumulation des doses, stabilité de la réponse en fonction du temps, influence de l'énergie des radiations. Enfin, on examine la réponse des verres aux neutrons, et leurs diverses possibilités d'emploi.

ABSTRACTS

Radiophotoluminescence is more and more used for nuclear radiation dosimetry. We report the mechanism in the case of alkali halides. We recognize properties of glasses used as dosimeters : linearity of response versus applied dose, dose cumulation, stability as a function of time, energy dependence. At last, we examine the response of glasses to neutrons, and their different uses.

INTRODUCTION

Lorsqu'on expose un corps solide à des rayons X ou gamma, l'énergie qui lui est fournie peut servir à des modifications physicochimiques profondes de la matière. En général, cet effet se manifeste par un changement de la forme des spectres d'absorption optique; c'est ce qui se produit, lorsqu'on irradie des cristaux d'halogénures alcalins par des rayons X ou gamma.

Quelquefois, les transformations physicochimiques peuvent également modifier les propriétés luminescentes du solide. GOLDSTEIN (Go-1) a noté le premier une déformation du spectre de luminescence, sous excitation ultraviolette, d'un certain nombre de composés organiques préalablement exposés aux rayons X ou gamma. Dès 1920, PRZIBRAM (Pr-2), (Pr-3), (Pr-4) a observé des effets similaires sur des solides minéraux et organiques.

On doit à PRZIBRAM le terme de radiophotoluminescence qui désigne, de façon très générale, les altérations des propriétés photoluminescentes des solides sous l'effet des rayonnements de haute énergie. La radiophotoluminescence tend de plus en plus à être utilisée pour la dosimétrie des rayonnements nucléaires.

C'est pourquoi, après en avoir rappelé le mécanisme, nous décrivons les principaux dosimètres basés sur ce principe. On utilise des verres constitués par des métaphosphates, activés par des atomes d'argent. Nous examinons leurs propriétés et leurs possibilités d'emploi.

I - LA RADIOPHOTOLUMINESCENCE

1 - DÉFINITION PRÉCISE

SCHULMAN (Sc-4) fait remarquer que la définition donnée par PRZIBRAM n'introduit aucune distinction entre la création de centres luminescents stables qui ne sont pas détruits par les rayonnements de grande longueur d'onde utilisés pour les exciter, et la création de centres qu'il faut détruire pour produire l'émission de lumière. Le terme de radiophotoluminescence est réservé au premier des deux cas (Sc-4). Quant au second phénomène, on le désigne sous le vocable de radiophotostimulation.

Même les centres stables des matériaux radiophotoluminescents sont lentement détruits par la réaction photochimique inverse de celle qui les produit et l'action des radiations de grande longueur d'onde (ultraviolettes ou visibles) peut accélérer leur destruction. Cependant, cette destruction doit être considérée comme un phénomène parasite, qui n'intervient d'ailleurs que très peu dans l'émission de lumière, tandis qu'elle est très importante dans les matériaux radiophotostimulables.

2 - MÉCANISME DE LA RADIOPHOTOLUMINESCENCE

Ce mécanisme a été étudié dans le cas des cristaux d'halogénures alcalins qui sont les matériaux radiophotoluminescents les plus simples.

2-1. *Modification du spectre d'absorption naturel par irradiation X ou gamma.*

En l'absence de toute irradiation, les cristaux d'halogénures alcalins n'absorbent que les rayonnements dont les longueurs d'onde se situent dans l'ultraviolet lointain. En général, la longueur d'onde du seuil d'absorption est d'autant plus courte que la masse moléculaire des cristaux est plus faible (Fr-4).

TABLEAU I
LONGUEUR D'ONDE DU SEUIL DU SPECTRE D'ABSORPTION DE QUELQUES CRISTAUX (Fr 4)

	Na I	Na Br	Na Cl	Na F
Masse moléculaire	149,92	102,91	58,45	42
Seuil du spectre d'absorption	2 200 Å	1 900 Å	1 600 Å	1 300 Å

Après irradiation aux rayons X ou gamma, ces cristaux présentent dans leur spectre d'absorption de nouvelles bandes situées dans l'ultraviolet (bande V) et dans le visible (bande F), ainsi que le montre la figure 1. La coloration jaune du chlorure de sodium qu'on observe dans ces conditions est due aux centres F

ou centres de couleur qui donnent naissance à la dernière bande. Des irradiations plus intenses produisent des bandes d'absorption supplémentaires, pour des longueurs d'onde supérieures à celles de la bande F; on les désigne sous le nom de bandes R_1 , R_2 et M , (Al-1), (Fr-4), (Sc-1), (Sc-4), (Sc-1).

FIG. 1. — Aspect des spectres d'absorption optique des centres F et V produits par irradiation de NaCl à la température ambiante à l'aide de rayons X (Fr.4), (Sc-1).

SCHAYES (Sc-1) a rassemblé quelques éléments qui expliquent la formation de ces centres.

On sait qu'à la température ordinaire, le réseau d'un cristal de chlorure de sodium présente toujours un certain nombre de lacunes (Po-2). En effet, pour former une lacune et déposer l'ion correspondant à la surface du cristal, c'est-à-dire pour former un défaut de Schottky, l'énergie nécessaire est très faible, de l'ordre de 1 eV.

Une lacune, laissée par un ion négatif Cl^- , produit un champ électrique analogue à celui d'une charge positive, puisqu'il manque une charge négative et que le milieu est globalement neutre. Le champ électrique exerce une attraction sur tout électron de la bande de conduction passant dans son voisinage. L'ensemble lacune-électron constitue un centre F. Il se comporte comme un atome d'hydrogène avec des niveaux d'énergie discrets, ce qui signifie que l'électron gravite autour de la lacune suivant des orbites. Le centre F est encore appelé centre de couleur, car un cristal de chlorure de sodium coloré par addition de sodium présente la même courbe d'absorption optique qu'un cristal soumis aux rayons X; on en déduit qu'il s'agit du même centre.

La coloration visible qui se manifeste après exposition aux rayons X ou gamma peut s'expliquer de la manière suivante : les rayons X transfèrent leur énergie au cristal par effet photoélectrique, effet Compton ou création de paires. La plupart des électrons ainsi créés ont une énergie élevée et ils occupent des états du continuum situés au-dessus de la bande de conduction, c'est-à-dire que leur énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation. Ces électrons dissipent leur énergie par des processus d'ionisation secondaires; progressivement, l'énergie

moyenne par électron diminue, et il arrive un moment où tous se trouvent dans des états excités, d'énergie inférieure à l'énergie d'ionisation. Ces états appartiennent pour la plupart à la bande de conduction. Les électrons, ainsi arrachés aux ions du cristal, probablement aux ions halogénures, se déplacent alors dans le cristal, jusqu'à ce qu'ils soient capturés par une lacune d'ion négatif. Il se forme ainsi des centres F (Al-1), (Sc-1), (Sc-4). Ces centres sont capables d'absorber la lumière visible, dans une bande d'absorption en forme de cloche, dont la longueur d'onde correspondant au maximum est caractéristique du cristal. C'est ainsi que le cristal NaCl présente à la lumière visible une coloration jaune ($\lambda_{\text{Max}} = 4\,650 \text{ \AA}$).

ALGER (Al-1) relie directement la densité des centres F à la dose déposée dans le verre :

$$N = a R^n$$

$$n = 0,73$$

$$a = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ pour KBr ; } 1,2 \cdot 10^{13} \text{ pour NaCl.}$$

R = exposition en röntgen; rappelons que le röntgen est la quantité de rayonnement X telle que l'émission corpusculaire associée pour 0,001 293 gramme d'air, produise des ions transportant une unité électrostatique d'électricité de chaque signe (Bl-4). On utilise comme unité de dose absorbée le rad : c'est la quantité de rayonnement qui dépose dans un gramme de matériau une énergie de 100 ergs, et ceci quelle que soit la nature du rayonnement et du milieu.

Après une forte irradiation, il peut se produire une saturation; ainsi, dans un cristal de chlorure de sodium de 0,029 cm d'épaisseur, la saturation correspond à la présence de 10^{17} centres F par cm^3 et est atteinte lorsque l'exposition est supérieure à $5 \cdot 10^6$ röntgens. D'après FRIEDMAN (Fr-4), il faut qu'il y ait au moins 10^{14} à 10^{15} centres F par cm^3 dans KCL, KBr et NaCl, pour que l'œil puisse détecter leur présence.

L'apparition de nouvelles bandes R_1 , R_2 , $M...$ sous forte irradiation, serait liée, à des agglomérats de lacunes et de centres :

R_1 : association d'un centre F et d'une vacance d'ion négatif (trou négatif) (Sc-1).

R_2 : association de deux centres F (Sc-1).

M : association d'un centre F avec deux trous de signes opposés (Sc-1), (Se-1).

2-2. Décoloration des cristaux.

Les verres irradiés aux rayons X ou gamma se décolorent progressivement avec le temps. Ce phénomène a été étudié par ALGER (Al-1) à la température ordinaire, pour des expositions de 10^4 à 10^7 röntgens. Le taux de destruction des centres F varie exponentiellement avec le temps.

Sous l'effet de l'agitation thermique, un électron peut quitter un centre F. Cet électron circule dans le réseau cristallin mais il a la possibilité d'être capturé par un atome halogène dans un centre V (un centre V est un centre du même type que le centre F et est constitué par un trou positif piégé dans une lacune de cation (Sc-1); la recombinaison de l'électron avec le centre V redonne naissance à l'ion halogène d'origine et recrée ainsi la décoloration du verre.

La période de ce processus est de quelques secondes pour le cristal KBr, et de quelques semaines pour NaCl.

La décoloration d'un cristal peut être obtenue rapidement par un procédé optique (Al-1), (Fr-4). Lorsqu'on expose le cristal à des photons dont la longueur d'onde correspond à l'énergie de la bande F, les électrons piégés dans les centres F sont libérés, c'est-à-dire qu'il y a destruction des centres F. Ces électrons diffusent dans le cristal, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un trou positif (centre V) ou bien jusqu'à ce qu'ils tombent dans une lacune d'ion négatif, pour donner naissance à de nouveaux centres colorés.

MOTT et GURNEY (Mo-1) ont suggéré qu'à basse température, l'absorption de la lumière dans la bande F provoquait l'excitation des centres F, plutôt que leur ionisation; les électrons excités dans les centres F retourneraient à l'état fondamental avec émission de lumière, probablement dans le proche infrarouge (Kl-1). Dans le cas général, l'expérience n'a pas confirmé cette hypothèse.

En définitive, les halogénures alcalins à l'état pur, ne peuvent pas être utilisés comme dosimètres, puisque la coloration induite par le rayonnement disparaît assez rapidement. Ceci serait à la rigueur possible dans le cas du chlorure de sodium, mais comme l'indique FRIEDMAN (Fr-4), il faudrait corriger la réponse du cristal en fonction du temps, ce qui est peu commode.

2-3. *Addition d'impuretés aux cristaux.*

L'introduction d'impuretés, telles que Ag, Cu, Ni, Mn, Pb, modifie la périodicité de la structure du cristal et produit des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Les électrons de la bande de conduction peuvent tomber dans ces niveaux et se lier aux défauts. Il en résulte que dans un cristal qui contient des impuretés, on peut créer par irradiation X ou gamma des centres d'un type nouveau; le cristal possède un nouveau spectre d'absorption (Fr-4), (Sc-1), (Th-1).

ARSANJEW (Ar-1) et plus récemment SCHULMAN (Sc-3) ont fabriqué un cristal de chlorure de sodium activé au plomb. Mais SCHULMAN a constaté que la coloration disparaît très vite, en moyenne au bout de quelques jours à la température ordinaire, et, que l'effet est d'autant plus marqué que la teneur en plomb est plus grande.

Jusqu'à présent, seul l'argent a donné des résultats stables dans le temps. D'après FRIEDMAN (Fr-4), un cristal de chlorure de sodium contenant environ 1 mole pour cent d'argent émet une fluorescence dont l'intensité est égale à celle d'un cristal organique utilisé comme scintillateur.

Ceci tient au fait que dans un cristal activé à l'argent, les centres formés à partir des impuretés peuvent être à la fois stables et luminescents, tandis que dans le cristal pur, les centres formés par irradiation X peuvent être instables ou non luminescents.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement au chlorure de sodium activé à l'argent, qui est l'exemple type retenu par tous les auteurs.

KATO (Ka-2) et SCHULMAN (Sc-4) ont étudié les spectres d'absorption et d'émission de ce cristal. Le cristal a une luminescence propre qui peut être excitée par de faibles longueurs d'onde (environ 2 100 Å) et qui se traduit par un spectre d'émission présentant deux pics à 2 490 Å et 4 000 Å; par contre, s'il est excité par une radiation dans le proche ultraviolet (3 650 Å), il n'émet aucune luminescence.

Si le cristal est irradié aux rayons X, il acquiert une coloration jaune, due à la formation de centres F, exactement comme le cristal pur. Sous excitation ultra-

violette, il émet une fluorescence marquée du jaune à l'orange (fig. 2). Cette émission de lumière est stable, aussi longtemps que le cristal est maintenu à la température ordinaire.

FIG. 2. — Bandes d'absorption et d'émission de (NaCl : Ag)

- (1) absorption avant exposition aux rayons X,
- (2) absorption après exposition,
- (3) émission après exposition (excitation : $3\ 650\ \text{\AA}$), (Sc-4).

PRZIBRAM (Pr-2) a suggéré que l'excitation et l'émission des bandes observées dans le cristal (NaCl : Ag) étaient dues à l'ion Ag^+ , et après irradiation à l'argent à l'état atomique. DAUVILLIER explique lui aussi la coloration des cristaux activés par des impuretés, par une neutralisation des ions positifs d'impuretés. De tels centres sont formés, lorsque les ions Ag^+ piègent les électrons qui sont libérés lors du passage des rayons X dans le cristal. Les électrons piégés par les ions Ag^+ sont liés plus fortement que ceux qui sont retenus dans les lacunes d'ions halogènes. Les centres de luminescence dus aux impuretés (que nous désignerons pour la commodité de l'exposé sous le nom de centres I) sont de ce fait beaucoup plus stables que les centres F. Le rôle de la lumière excitatrice ne consiste pas à libérer un électron et à détruire le centre I, mais plutôt à placer l'électron dans un état excité, à partir duquel il peut retourner à l'état fondamental, en émettant des photons.

Comme l'écrit SCHULMAN (Sc-4), on ignore actuellement si les centres I sont formés à partir des ions Ag^+ situés dans le réseau, ou bien s'ils sont placés à côté d'un ion halogène manquant. Dans ce dernier cas, le centre I ressemblerait à un centre F normal, à la seule différence qu'un des six cations qui entourent la lacune serait un ion argent.

Signalons, pour conclure, que la création de centres I par irradiation X ou gamme et les changements qu'elle apporte aux spectres d'émission et d'absorption

ont un caractère général. On retrouve les mêmes propriétés dans les autres halogénures alcalins, dans le sulfate de potassium et dans un certain nombre de verres contenant un peu d'argent (We-1). PRZIBRAM (Pr-1), (Pr-2), (Pr-3) donne de nombreux exemples de la radiophotoluminescence de cristaux synthétiques ou naturels contenant des terres rares comme impuretés.

II - LES VERRES PHOSPHATIQUES ACTIVÉS PAR DES ATOMES D'ARGENT

Comme l'indique FRANÇOIS (Fr-1), le mot « verre » est bien mal utilisé, puisque, par définition, un verre est un milieu inorganisé. On a affaire en fait à des réseaux métaphosphatiques. Le mot « verre » est dû à l'aspect transparent du dosimètre et sans doute au fait qu'on avait utilisé en dosimétrie, bien avant les systèmes radiophotoluminescents, des verres réels dont la transparence variait en fonction de la dose reçue.

I - CONSTITUTION DES VERRES DOSIMÈTRES

Les premiers verres dosimètres au métaphosphate d'argent ont été mis au point par SCHULMAN et ses collaborateurs, en 1949 (Sc-2), (Sc-4). KREIDL a donné une analyse très détaillée des raisons qui ont déterminé le choix des constituants de ces verres. Depuis, dans différents pays, en particulier en Angleterre, en France, au Japon et en Allemagne Fédérale, on a vu apparaître de nouveaux verres plus élaborés et de meilleures performances. En France, les verres dosimètres ont été étudiés par la Société Carbonisation Entreprise et Céramique, en liaison avec le Service Technique d'Etudes de Protection du Commissariat à l'Energie Atomique (Be-6), (Be-7), (Ca-1).

Les éléments essentiels de ces verres sont les suivants (Ce-1) :

- Formateurs de réseau, agents de vitrification : P^{5+} , B^{3+} .
- Modificateurs de réseau, agents fondants : K^+ , Na^+ , Li^+ .
- Modificateurs de réseau, agents semi-réfractaires : Ba^{2+} , Mg^{2+} , Be^{2+} .
- Modificateur de réseau, agent réfractaire : Al^{5+} .
- Agent sensibilisateur : Ag^+ .

Le tableau II donne la liste et la composition des principales séries de verres qu'on utilise à l'heure actuelle.

La géométrie des verres détermine dans une très large mesure l'intensité de la réponse. Une étude systématique faite par la société C E C (Ce-1) montre que, pour un lecteur de type déterminé, la fluorescence décroît lorsque l'épaisseur et la surface d'éclairement diminuent. La forme même du verre conditionne la sensibilité du dosimètre. Il est apparu de ce point de vue que la forme cylindrique est plus intéressante que la forme prismatique. C'est la raison pour laquelle les verres français sont des dosimètres cylindriques alors que les verres anglais et américains sont parallélépipédiques. Ils se présentent sous la forme d'un cylindre de 3,7 mm de diamètre et de 6 mm de longueur. Les verres destinés aux applications militaires présentent une troncature; l'épaisseur adoptée, qui est de 6 mm,

réalise un compromis entre le volume du dosimètre qui ne doit pas être trop gros, et l'intensité de la fluorescence qui ne doit pas être trop faible (fig. 3).

TABLEAU II
QUELQUES EXEMPLES DE VERRES UTILISÉS ACTUELLEMENT
(1) : % du poids du verre

	Verres américains (Sc-2)	Verres américains (Gi-1)	Verres japonais (Yo-1)	Verres allemands (Be-5)	Verres français (Ce-1)	
	FD 2	bas Z	FD 1 bas Z	bas Z	LB 3	LB 2 124
Métaphosphate de Li Be Na Mn Al K Ag Ba B ² O ³		25 %	50 %	91 %	30 %	31,2 %
					9 %	9,4 %
					5 %	20,8 %
	46,28 %	25 %	50 %	4,85 %	48 %	34,4 %
	23,14 %	50 %				
	7,44 %	8 % (1)	7 % (1)	1,07 %	8 %	4,2 %
	23,14 %		3 % (1)	3,08 %		

Une autre forme adoptée dans ce système de dosimétrie est le microdosimètre. Les microdosimètres français et américains (Ce-1), (Sc-5), se présentent sous la forme d'un petit bâtonnet cylindrique de 1 mm de diamètre et de 6 mm de longueur.

FIG. 3. — Forme des principaux dosimètres.

Nous donnons, à titre d'exemple (fig. 4), les spectres d'absorption et d'émission des verres FD 2 fabriqués par SCHULMAN (Sc-6), (Bl-1). Si le verre est observé sous une lumière commune aux deux spectres d'excitation, disons 3 000 Å, la fluorescence est composée de deux bandes d'émission. Il est nécessaire d'isoler autant que possible la fluorescence due aux atomes Ag⁰, puisqu'elle est

proportionnelle à la dose absorbée; il faut exciter le verre avec une lumière de longueur d'onde plus grande, voisine de $3\,600\text{ \AA}$, et supprimer la lumière émise jusqu'à l'orange. Ainsi on peut réduire la fluorescence initiale due aux ions Ag^+ , ou son équivalent en dose, appelé «prédose», et augmenter la fluorescence orange due aux atomes Ag^0 (Sc-6).

FIG. 4. — Spectres d'un verre américain avant et après irradiation (Sc-6).

FIG. 5. — Sensibilité des verres en fonction de la teneur en argent (Sc-4).

Comme on pouvait s'y attendre, la sensibilité de ces verres dépend dans une très large mesure de la concentration en argent. La plupart des auteurs signalent que dans leurs verres, la concentration optimale est de l'ordre de 8 % (Ce-1), (Sc-4), (Yo-1), ainsi que le montre la figure 5.

Pour une bonne dosimétrie, ces verres doivent satisfaire à un certain nombre de conditions, que nous allons examiner.

2 - RÉPONSE A L'IRRADIATION X OU GAMMA

2-1. *Linéarité de la réponse en fonction de la dose d'irradiation.*

Lorsqu'on irradie un verre par des rayons X ou gamma de longueur d'onde déterminée, l'intensité de la fluorescence émise doit être proportionnelle à la dose d'irradiation (cf. fig. 5).

La mesure des faibles doses est délicate, pour les deux raisons suivantes :

— comme nous l'avons indiqué, les verres ont toujours une « prédose », celle des verres FD 1 est de 300 milliröntgens; celle des verres de BECKER, qui est la plus faible à l'heure actuelle, est de 80 milliröntgens. Qui plus est, la prédose varie avec chaque verre; pour des mesures précises, il faut faire une lecture préliminaire avant l'irradiation (Bl-3), (De-1),

— tous les appareils de lecture ont un mouvement propre. Le lecteur Toshiba le plus récent (FGD 4) aurait un bruit de fond équivalent à 15 milliröntgens (Yo-3). Signalons qu'à l'exposition du Congrès International organisé à Paris du 13 au 15 décembre dernier par la Société Française de Radioprotection, deux lecteurs destinés aux verres français pour les besoins civils et militaires ont été présentés respectivement par Europe Air Service et par la Société de Réalisations Mécaniques et Electroniques. Malheureusement, nous ne possédons pas à l'heure actuelle de renseignements précis sur le bruit de fond de ces appareils.

Au-delà d'une certaine dose, la loi n'est plus linéaire, car l'absorption de la lumière émise à l'intérieur du verre augmente. Des corrections sont possibles, mais on préfère alors mesurer directement le coefficient d'absorption; cette question est traitée en détail dans le paragraphe suivant. La dose limite, au-delà de laquelle la réponse n'est plus une fonction linéaire de la dose dépend surtout de la composition des verres : elle est de 10^4 rads pour les verres FD 2 (Bi-2), de 3 à $5 \cdot 10^4$ rads, pour les verres de YOKOTA (Be-4), (Ch-2). (Faute de renseignements précis à ce sujet, nous ne pouvons préciser, et ce sera le cas dans tout ce qui suit, s'il s'agit de doses rapportées à l'air ou au verre.)

2-2. *Verres destinés à la mesure des doses élevées de rayonnement.*

De nombreux travaux ont été consacrés à cette question, car on utilise fréquemment des doses de 10^4 à 10^9 rads pour la stérilisation des médicaments et des aliments, pour la modification des matières plastiques et pour l'étude physique des dommages créés par l'irradiation dans certains matériaux. On a essayé d'améliorer les possibilités des verres existants, mais aussi on a mis au point de nouveaux verres, conçus spécialement à cet effet.

LEE (Le-1) a montré qu'on pouvait étendre la zone de linéarité des verres FD 2, par un chauffage d'une heure à 275 °C. La figure 6 indique les effets du chauffage sur les verres FD 1. Cet effet tiendrait à une plus grande stabilité des centres de fluorescence que des centres d'absorption. En fait, on ne sait pas exactement quels genres de centres sont produits, ni la raison du comportement

différent des centres d'absorption et de fluorescence. BECKER (Be-4) admet l'existence d'agréats complexes d'atomes d'argent et de composants du verre, qu'on peut décrire schématiquement de la façon suivante :

FIG. 6. — Intensité de la fluorescence d'un verre FD 1 irradié (2), après 1 heure de chauffage à 100 °C (1), après 1 heure 20 de chauffage à 200 °C (3), après 1 heure de chauffage à 300 °C (4); (Be-4).

Le mécanisme serait le suivant; les rayons X ou gamma provoquent le passage d'électrons dans la bande de conduction (D) (cf. fig. 7); certains de ces électrons sont directement piégés (R) par des agrégats d'ions argent (P), donnant ainsi naissance à un nouveau centre Q, qui comporte une charge positive en moins. D'autres électrons sont d'abord piégés par des centres non fluorescents (H), puis transférés aux centres argent (T — R), ce qui explique l'augmentation de la fluorescence ou de l'absorption pour les doses élevées après irradiation. A partir des états excités de ces centres, les électrons peuvent se recombiner avec des lacunes du réseau, ce qui correspond au « fading » (diminution de la réponse en fonction du temps) : J' est l'excitation et L' l'émission de lumière due aux ions Ag^+ , J et L correspondent à la radiophotoluminescence (centres Ag^0). La répartition des pièges à des profondeurs différentes, dans la bande interdite, peut expliquer la différence de comportement des centres de fluorescence et d'absorption.

Le chauffage des verres ne permet pas d'augmenter beaucoup la zone de linéarité. Pour les très fortes doses, on est obligé de mesurer l'absorption optique.

BECKER (Be-4) indique qu'avec des verres FD 1, on peut faire des mesures entre 10^4 et 10^7 röntgens en choisissant convenablement la longueur d'onde :

la densité optique varie selon une loi linéaire en fonction de la dose d'irradiation. Avec les verres de SCHULMAN, on ne peut dépasser 10^6 röntgens (Sc-7).

BISHAY (Bi-1), (Bi-2) a mis au point un verre contenant du plomb, du bismuth et du bore. En ajoutant du trioxyde d'arsenic (As_2O_3), il obtient un verre, référencé Si 104, qui présente une bande d'absorption dans le visible autour de $5150 \text{ \AA}$, dont la densité optique varie linéairement en fonction de la dose, pour des expositions de 10^5 à 10^9 röntgens. La composition exacte du verre est la suivante : 52 % Bi_2O_3 , 24 % B_2O_3 , 17 % PbO , 4,5 % SiO_2 et 2,4 % As_2O_3 .

FIG. 7. — Modèle de bande d'un verre dosimètre (Be-4).

HEDDEN (He-1) s'est intéressé aux verres contenant de l'antimoine. Le verre B_1 (40 % Sb_2O_3 , 5,5 % Al_2O_3 , 37,5 % SiO_2 , 5,5 % Na_2O et 5,6 % K_2O) a une réponse linéaire en fonction de la dose, entre 1.10^5 et 10^8 rads; au-delà, la réponse augmente plus rapidement, ce qui montre que la saturation n'est pas atteinte. D'après BISHAY (Bi-2), la sensibilité de ce dosimètre est moins bonne que celle des verres Si 104. HEDDEN (He-1) poursuit ses travaux sur des verres à l'antimoine contenant du magnésium, de l'arsenic ou du rhénium. Les premiers résultats sont très prometteurs, on espère pouvoir mesurer des doses reçues supérieures à 10^9 rads.

BLAIR (Bl-2), EKLUND (Ek-1), KREIDL (Kr-1), (Kr-2) et PAYMAL (Pa-1) ont montré que la présence de certains corps, comme le cérium, le cobalt, le nickel ou le molybdène empêche le noircissement des verres, tandis que de nouvelles bandes stables d'absorption apparaissent dans l'ultraviolet. L'introduction de ces éléments sensibilisateurs dans des verres classiques a été un échec, car la réponse n'est pas stable et le coefficient d'absorption ne varie pas linéairement en fonction de la dose, lorsque l'exposition dépasse 5.10^5 röntgens, ce qui est insuffisant. Il a fallu développer des verres de composition nouvelle, dont voici l'exemple type : 62,5 % SiO_2 , 10,7 % Na_2O , 20,8 % B_2O_3 et 6 % Al_2O_3 ; le cobalt est l'agent

activateur le plus efficace. En outre, les verres au cobalt sont les plus stables et présentent la meilleure linéarité de réponse.

2-3. Cumulation des doses.

Les verres dosimètres présentent l'avantage de pouvoir intégrer les doses reçues. Par exemple, un verre irradié à 150 röntgens doit donner la même réponse qu'un autre verre irradié par trois fois à 50 röntgens. La figure 8 met en relief la cumulation des doses reçues par deux verres du type LB; les doses successives d'irradiation ont été de 20, 30 et 50 röntgens. Les trois points obtenus pour chaque échantillon sont alignés, ce qui prouve la parfaite additivité des doses reçues (Ce-1).

FIG. 8. — Cumulation des doses de 2 verres LB₃ (Ce-1).

2-4. Stabilité de la réponse.

La réponse d'un verre n'atteint pas sa valeur définitive, aussitôt après l'irradiation; (ce temps s'appelle la « durée d'établissement »). Ensuite, elle diminue avec le temps (évanouissement). CHEKA (Ch-1), (Ch-2) indique que la réponse des verres FD 2, irradiés au cobalt 60 (doses comprises entre 10 et 5 000 rads), croît durant six à dix heures, reste pratiquement constante pendant 1 ou 2 jours, puis commence à décroître; au bout d'un an, elle ne représente plus que 71 % de sa valeur maximale. Pour les verres à bas Z japonais et américains, elle met plus de temps à se stabiliser, puisqu'elle augmente encore au bout de dix jours; par rapport à la réponse au bout d'un jour, il y a eu une augmentation de 4 à 7 %; au bout de 130 jours, elle est inférieure de quelques pour cent.

a) Etablissement de la réponse, après irradiation.

SCHULMAN (Sc-4) a étudié le comportement de ses verres, conservés dans le noir à diverses températures (-75°C , 0°C et 100°C), après irradiation aux rayons de 67,5 keV (dose déposée : 150 rads; débit de dose : 420 rads/minute).

Pour faire les mesures, il ramène brusquement le verre à la température ordinaire, et aussitôt après lecture, il le remet à la température de l'expérience. Il retrouve des résultats comparables à ceux de ЧЕКА : à la température ambiante, il observe 95 % de la réponse définitive, après la fin de l'exposition aux rayons X.

Pour de faibles débits de dose, de l'ordre de 0,5 rad/min, et pour des durées d'irradiation de plusieurs heures, la réponse s'établit au cours de l'irradiation; après exposition, l'augmentation de la luminescence est très faible. Pour les débits élevés, la réponse, 30 secondes après la fin de l'irradiation, ne représente que 66 % de sa valeur définitive.

A 100 °C, la réponse est stable au bout de 5 heures, et elle est plus élevée qu'à la température ambiante (de 8 %). Cependant, à 100 °C, le verre pâlit rapidement, il faut limiter la durée de chauffage. C'est ainsi que BECKER (Be-5) recommande le chauffage de ses verres à 150 °C pendant 10 minutes; la sensibilité est plus grande, d'environ 70 %, que pour les verres de YOKOTA. Les verres de BECKER sont d'ailleurs très intéressants à ce point de vue, puisque, un jour après l'irradiation, on a 83 % de la réponse définitive. De son côté YOKOTA (Yo-2) signale que l'augmentation de l'intensité lumineuse est de 10 %, après un chauffage de 8 minutes à 100 °C, par rapport aux verres maintenus à 30 °C. Par contre, il apparaît qu'on n'a pas intérêt à refroidir les verres (Sc-4), (Sc-6), car la réponse s'établit plus lentement et est moins élevée qu'à la température ambiante.

Cet ensemble de résultats montre qu'une fraction importante des électrons libérés par les rayons X sont capturés dans des pièges peu profonds, pour former des centres non luminescents, d'où ils sont libérés par agitation thermique. Ils peuvent alors être capturés par les ions Ag^+ pour former des centres Ag^0 . Si la fluorescence des verres maintenus à des températures basses est plus faible, c'est qu'il existe des pièges nettement plus profonds que les autres et qui conservent les électrons piégés, à basse température. On notera que cette explication de SCHULMAN (Sc-4) concorde avec les indications plus récentes fournies par BECKER (Be-5) et que nous avons mentionnées plus haut.

b) *Diminution de la réponse en fonction du temps.*

L'évanouissement de la réponse est fonction d'un certain nombre de conditions qui ont été examinées par divers auteurs :

— Effet de la température pendant l'irradiation (Da-2), (Sc-6). Le verre est d'autant moins stable et sa réponse est d'autant plus grande que la température est élevée (fig. 9).

— Effet de la température, immédiatement après irradiation. Le « fading » des verres FD 2, fortement irradiés, diminue considérablement (Go-2), (Da-2). Après un chauffage de 8 jours à 100 °C, il n'est plus à la température ambiante que de 8 %. Il tombe à 4 %, lorsque la température de chauffage est portée à 150 °C.

— Effet du chauffage pendant la lecture. Le coefficient de température est de $-0,7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, c'est-à-dire que la réponse est d'autant plus faible que la température est plus élevée (Sc-7).

Ainsi que le fait remarquer SCHULMAN (Sc-6), les deux premiers effets de la température sont sans importance pour la dosimétrie du personnel, car les écarts de température sont dans ce cas toujours très faibles.

— Exposition à la lumière visible et ultraviolette. Les verres à bas Z exposés à la lumière solaire derrière un écran de verre sont stables. Des verres qui ont reçu une dose de 300 millirads ont une réponse qui décroît de 3 % au bout de 13 semaines, alors que dans les mêmes conditions, on a 6 % pour les verres FD 2 (Be-2), (Yo-2). On peut donc se dispenser de mettre les verres à bas Z à l'abri de la lumière. Il suffit de les maintenir à une température de l'ordre de 20 °C.

FIG. 9. — Influence de la température pendant l'irradiation sur un verre de SCHULMAN (Sc-6).

Dans les mêmes conditions, la diminution en fonction du temps de la réponse des verres fortement irradiés, est plus importante. D'après CHEKA (Ch-2), elle est de 20 % pour les verres FD 2, de 18 % pour les verres américains et japonais à bas Z, après une exposition au soleil de trois heures.

Si l'exposition à la lumière solaire peut avoir un caractère accidentel, l'irradiation aux rayons ultraviolets est nécessaire pour la lecture. Après exposition à une lampe ultraviolette d'une puissance de 15 watts, l'intensité de la fluorescence des verres FD 2 a diminué de 10 % au bout de 48 heures (Sc-4). Cependant, comme les temps d'exposition dans les appareils de lecture sont de quelques secondes, on n'a pas à tenir compte de ce phénomène, même après plusieurs lectures.

3 - INFLUENCE DES CONDITIONS D'IRRADIATION

3-1. Influence de l'énergie des rayonnements X ou gamma.

L'effet des rayonnements sur les verres dépend beaucoup de leur énergie. En général, les verres sont plus sensibles dans la région des basses énergies correspondant à l'absorption photoélectrique que vers les hautes énergies, où l'absorption est due principalement à l'effet Compton. La figure 10 donne, à titre d'exemple, la courbe de réponse en énergie d'un verre FD 2.

Pour rendre les dosimètres moins sensibles à l'énergie des rayonnements, on peut soit munir les verres d'écrans protecteurs, soit diminuer le nombre atomique moyen Z des constituants du verre (on sait en effet que la section efficace d'un choc photoélectrique sur un atome est proportionnelle à Z^n , où n est un exposant

qui dépend de l'énergie du rayonnement; pour les énergies inférieures à quelques MeV, n est de l'ordre de 4).

FIG. 10. — Sensibilité d'un verre FD 2, en fonction de l'énergie du rayonnement (Sc-4).

a) *Emploi d'écrans protecteurs.*

Avec des verres FD 2, les rayons X de 70 keV ont un rendement lumineux 18 fois plus élevé que ceux du cobalt 60 (1,2 MeV) (Sc-5), (Sc-6). Pour pallier cet inconvénient, BALLINGER (Ba-1) et SCHULMAN mettent ces verres entre deux filtres en plomb, le tout étant placé à l'intérieur d'une gaine de matière plastique. La réponse en fonction de l'énergie d'un faisceau de rayons gamma ou X tombant perpendiculairement sur la surface est représentée sur la figure 11.

FIG. 11. — Sensibilité d'un verre FD 2 muni d'écrans de plomb, en fonction de l'énergie du rayonnement (Sc-6).

L'augmentation de la réponse depuis 120 keV jusqu'à 80 keV est obtenue grâce à la présence d'un trou dans chaque filtre en plomb. Ce procédé est dû à KLICK (Kl-1); sans le trou, le verre serait insensible aux rayons de faible énergie. MALSKY (Ma-2), Ma-3) entoure des microdosimètres américains d'une gaine d'or percée de 4 trous qui enrobe complètement le verre. Il signale sans donner de détails que des calculs permettent d'obtenir la distribution des rayons gamma après la traversée de l'écran.

D'autres écrans ont été employés : écrans de cadmium ou de laiton sur des verres japonais (Yo-1), (Yo-2); assemblages de 3 feuilles de tantale, d'étain et

de téflon d'épaisseurs relatives 2, 1 et 1,5 (Be-8). La présence de tous ces écrans se traduit par une diminution de la réponse dans la zone d'absorption photo-électrique.

b) *Verres à bas Z.*

Quelques-uns des ions employés dans la constitution des verres de SCHULMAN ont un numéro atomique élevé; on peut espérer une amélioration, en remplaçant les corps de numéro atomique élevé par des éléments plus légers, à condition que la fabrication des verres ne devienne pas trop compliquée.

GINTHER (Gi-1) indique les diverses possibilités qui s'offraient aux chercheurs en 1960. Une première possibilité consistait à remplacer le phosphore par le bore, c'est-à-dire utiliser des verres au borate. Malheureusement, ces verres ont une faible sensibilité, et il est nécessaire de conserver le phosphore comme élément formateur de réseau. On ne peut pas remplacer l'argent, car la mise au point de verres utilisant un autre agent formateur de centres luminescents est difficile. L'aluminium est un élément relativement léger. De toutes façons, il n'a pas d'équivalent qui puisse éviter la dévitrification des verres au phosphate. Le baryum et le potassium sont donc les seuls éléments remplaçables.

C'est ainsi que GINTHER (Gi-1) a mis au point un verre à bas Z : la substitution dans les verres de SCHULMAN de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ et de KPO_3 par $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ et LiPO_3 , en proportions identiques, donne un verre de propriétés voisines, mais dont la réponse aux rayons gamma de faible énergie est deux à trois fois plus faible, ce que confirme BERNARD (Be-8) et BLAIR (Bl-2). Nous verrons plus loin que la présence de Li^6 favorise la détection des neutrons thermiques.

Le verre à bas Z de YOKOTA (Yo-2), dont la composition est nettement différente (il ne contient pas de magnésium, cf. tableau 1) a une sensibilité deux fois plus grande, et une prédose une fois et demie plus faible (Ch-1), (Ch-2). BECKER (Be-4) a montré que plus la teneur en argent est élevée, plus « le pic » de réponse situé à 80 keV est important. Avec 0,5 % d'argent, la sensibilité est sept fois moins grande qu'avec 8 %.

Les verres français à bas Z, type LB, présentent la singularité de contenir du beryllium, dernier élément à bas Z, susceptible d'être incorporé dans un verre. Leur sensibilité est bien meilleure que celle des verres de GINTHER : 1,8 fois plus grande pour les microdosimètres (Fr-2).

Enfin BECKER (Be-5) vient d'annoncer la fabrication d'un verre à bas Z contenant du lithium et du bore (cf. tableau 1). La sensibilité aux faibles énergies est moins marquée, d'environ 50 % par rapport au verre de YOKOTA, résultat à peu près équivalent à celui des verres français LB 2 124 (Bo-1), (Fr-2).

3-2. *Influence de l'orientation des radiations.*

La réponse du verre dépend plus de la direction du faisceau incident de rayons X ou gamma que l'énergie de ces radiations est plus faible (Sc-6). HARDT (Ha-1) a fait une analyse systématique de la question sur des verres parallélépipédiques, et trouve que le minimum de sensibilité correspond à une irradiation latérale (c'est-à-dire perpendiculaire à la tranche du verre). Une irradiation transversale amène un gain de sensibilité d'environ 20 %.

4 - ACTION DES RADIATIONS DIVERSES

4-1. Réponse des verres aux neutrons.

a) Neutrons thermiques.

Les matériaux les plus absorbants des verres phosphatiques sont les isotopes de l'argent ^{107}Ag et ^{109}Ag ; les sections efficaces d'interaction sont respectivement de 30 et 84 barns (Be-8). Les noyaux qui proviennent de la capture d'un neutron, ^{108}Ag et ^{110}Ag , sont des émetteurs bêta et gamma.

Les périodes des deux radioéléments sont respectivement de 22 s et 2,3 mn. Ceci indique que l'augmentation de la réponse après irradiation disparaît complètement au bout de 2 à 4 heures (Bo-1). Compte tenu des faibles dimensions des verres, la plupart des rayons gamma s'échappent du verre sans être absorbés; la réponse aux neutrons thermiques est surtout induite par les rayons β (Be-8). KONDO (Ko-1) indique que plus de 90 % de la dose absorbée est due aux rayons β , dont l'énergie moyenne serait de 1,2 MeV.

D'après KONDO (Ko-1), la réponse des verres FD 2 est une fonction linéaire du flux de neutrons; on peut améliorer le rendement lumineux, en plaçant les dosimètres dans des supports en verre de 3 mm d'épaisseur, qui assurent l'équilibre de l'émission β induite. La réponse par rad est alors la même que celle des rayons gamma du cobalt 60.

BERNARD (Be-8) trouve un résultat très voisin, puisqu'il trouve qu'un flux de $2,96 \pm 0,38 \cdot 10^9$ n/cm² produit la même réponse qu'une dose de 1 röntgen pour des rayons gamma de 1 MeV, alors que KONDO donne $3 \cdot 10^9$ n/cm²; cependant PIERSON (Pi-1) obtient une valeur nettement plus élevée : $1,1 \cdot 10^{10}$ n/cm².

La présence de lithium favorise la détection des neutrons thermiques; on sait en effet que ^6Li a une section efficace d'interaction de 945 barns avec les neutrons. C'est ce qui explique que le verre de BECKER (Be-5), moins riche pourtant en argent que le verre FD 1, soit plus sensible aux neutrons; il y a 91 % de lithium au lieu de 50 %, et l'augmentation de la sensibilité est de 37 % (Be-5).

FIG. 12. — Réponse équivalente aux rayons gamma du ^{60}Co pour les neutrons d'un verre FD 1 (Be-8), (Th-1).

b) Neutrons rapides.

Dans le domaine d'énergie de quelques keV jusqu'à plusieurs MeV, la quasi totalité de l'énergie cédée aux verres par les neutrons sert aux collisions élastiques.

La réponse des verres aux neutrons est plus faible qu'aux rayons gamma; ceci laisse supposer que les ions lourds produisent moins de centres luminescents que les électrons.

BERNARD (Be-8) et THORNTON (Th-1) donnent la réponse équivalente en dose de rayons gamma du cobalt 60, en fonction de l'énergie des neutrons (fig. 12). D'après KONDO (Ko-1), la réponse aux neutrons de 14 MeV correspond à 20 % de celle du cobalt 60.

c) Mesure simultanée des rayons gamma et des neutrons.

En général, l'émission de neutrons s'accompagne d'un bruit de fond gamma intense. Il est utile de pouvoir mesurer les doses reçues en un point pour les deux rayonnements.

BALLINGER (Ba-1) et BERNARD (Be-8) proposent d'entourer le verre de lithium 6 qui absorbe fortement les neutrons thermiques; une épaisseur de 0,9 mm de ^6Li est suffisante pour absorber 99 % des neutrons thermiques, et rend ainsi possible l'utilisation des verres au métaphosphate pour mesurer les doses de rayons gamma émis simultanément. Toujours d'après BERNARD (Be-8), une autre méthode consiste à mesurer de façon séparée le flux de neutrons thermiques avec des feuillets d'or ou d'un mélange or + cadmium, ce qui permet une correction approchée de la réponse aux neutrons thermiques.

YOKOTA (Yo-1) utilise deux verres, l'un recouvert de laiton, l'autre de cadmium. Ces écrans uniformisent la réponse en énergie aux rayons gamma et, de plus, le cadmium donne lieu à une réaction (n , gamma) très importante. Par des mesures comparatives de la fluorescence des deux verres, YOKOTA montre qu'on peut en déduire simplement les doses de neutrons thermiques et de rayons gamma incidents.

La réponse des verres aux neutrons rapides est faible. On peut disposer sur les verres une feuille mince de produit fissile (Be-5) ou bien les entourer d'un matériau hydrogéné (Ko-1). On peut alors déceler la présence des neutrons dans le flux de rayons gamma. D'après KONDO (Ko-1), la réponse d'un verre entouré de lucite est environ deux fois plus élevée que celle du même verre entouré d'aluminium; cette augmentation est due aux protons de recul créés dans la matière hydrogénée.

4-2. Réponse des verres aux rayons α et β .

En raison de leur faible pouvoir pénétrant, les rayons α et β ne donnent pas en général des réponses mesurables. Peu d'études ont été consacrées à ce sujet. A titre indicatif, signalons qu'on a mesuré des doses élevées déposées par des électrons rapides, d'énergie 1,5 ou 3 MeV (Bl-2), (Da-2), (Ek-1).

CONCLUSION

Les verres radiophotoluminescents présentent l'avantage d'être des dosimètres solides, de petites dimensions. Ils permettent des mesures locales des doses de rayonnement absorbé. Ceci explique leur emploi de plus en plus fréquent dans de nombreuses applications : protection du personnel (Sc-6); dispositif de sécurité en cas d'irradiation gamma accidentelle, par exemple autour des réacteurs

nucléaires (Be-8), (Ra-1); mesure des doses absorbées par des tissus vivants (des expériences ont été faites sur le chien et sur l'homme pour localiser la zone d'irradiation à laquelle doivent être soumises des régions tumorales (Am-1), (Ma-1), (Ma-2); tracés de courbes isodoses dans des fantômes en paraffine, placés devant une « bombe » au cobalt (Ra-2), (Ri-1). Enfin, nous avons déjà signalé un certain nombre d'applications courantes, pour les très fortes irradiations.

Bien des problèmes restent encore à résoudre. En particulier, le manque de sensibilité aux rayons X, au-dessous de 50 keV, empêche la mesure exacte des rayonnements de faible énergie, diffusés dans la matière.

Enfin, les verres présentent un grand intérêt pour la protection du personnel et pour la dosimétrie de criticité : ils ont de petites dimensions; ils ont la propriété de cumuler les doses, enfin les dispositifs de lecture sont facilement transportables. Cependant, on est gêné à l'heure actuelle par les prédosés encore trop élevés et souvent trop inégaux; ce sont là des problèmes difficiles, car ils sont liés à la constitution et à la technique de fabrication des verres. Il est probable, que, dans les années à venir, on mettra au point de nouvelles compositions de verres qui seront plus satisfaisantes. En l'état actuel des choses, les verres ne peuvent encore concurrencer directement les dosimètres à émulsions photographiques dont la réponse est stable dans le temps. Au moins à titre transitoire, on pourrait utiliser en même temps ces deux dosimètres, ne serait-ce que pour pallier une défaillance toujours possible des émulsions (exposition accidentelle à la lumière, manque de stocks de films qu'on ne peut conserver très longtemps avant emploi...).

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Professeur D. BLANC. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Mlle GRANDCLÉMENT, MM. FRANÇOIS, SOUDAIN et PORTAL du Service Technique d'Etudes de Protection du Commissariat à l'Energie Atomique m'ont donné de précieux conseils. Je les en remercie très vivement.

BIBLIOGRAPHIE

- (Al-1) ALGER (R.S.). *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 30.
- (Am-1) AMATO (C.G.), MALSKEY (S.J.) et ROSWIT (B.). *Trans. New York Acad. Sc.*, 1961, **23**, 357.
- (Ar-1) ARSANJEW A. (A.). *Z. Physik*, 1929, **57**, 163.
- (At-1) ATTALI (E.). Diplôme d'Etudes Supérieures, Toulouse, 1959.
- (Ba-1) BALLINGER (E.R.) et HARRIS (P.S.). Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA 2298, 1959.
- (Be-1) BECKER (K.). *Nukleonik*, 1963, **5**, 154.
- (Be-2) BECKER (K.). *Z. Naturforsch.*, 1964, **19**, 1233.
- (Be-3) BECKER (K.). *Kerntechnik*, 1964, **6**, 199.
- (Be-4) BECKER (K.). *Health Physics*, 1965, **11**, 523.
- (Be-5) BECKER (K.). *Nucl. Instr. Methods*, 1965, **36**, 323.
- (Be-6) BEDIER (R.), CARPENTIER (S.), FRANÇOIS (H.), GRANDCLÉMENT (A.M.) et MENERET (J.). Brevet n° 1, 327 099, 1962.
- (Be-7) BEDIER (R.), CARPENTIER (S.), FRANÇOIS (H.), GRANDCLÉMENT (A.M.) et MENERET (J.). Brevet n° PV 926 582, 1963.
- (Be-8) BERNARD (C.H.), THORNTON (W.T.) et AUXIER (J.A.). *Health Physics*, 1961, **4**, 236.
- (Bi-1) BISHAY (A.M.). *Nucleonics*, 1961, **19**, 88.
- (Bi-2) BISHAY (A.M.). *Phys. Chem. Glasses*, 1961, **2**, 33.
- (Bl-1) BLAIR (G.E.), BRUMLEY (C.H.), MELTZER (R.J.) et ROOD (J.L.). *Nucleonics*, 1959, **17**, 128.
- (Bl-2) BLAIR (G.E.). *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1960, **43**, 426.
- (Bl-3) BLANC (D.) et AMBROSINO (G.). *Eléments de physique Nucléaire*, Masson, Paris, 1960.

- (Bl-4) BLANC (D.). *Radioéléments*, Masson, Paris, 1966.
- (Bo-1) BOURBIGOT (Y.), FRANÇOIS (H.), GRANDCLÉMENT (A.M.), PORTAL (G.) et SOUDAIN (G.). Rapport Congrès Health Physics Society, Cincinnati (U S A), 1964.
- (Ca-1) CARPENTIER (S.), DELARUE (R.), FRANÇOIS (H.), GRANDCLÉMENT (A.M.), PORTAL (G.), SOUDAIN (G.). Brevet n° PV 926 583, 1963.
- (Ce-1) Carbonisation Entreprise et Céramique, rapport n° 1422, 1963.
- (Ch-1) CHEKA (J.S.). *Health Physics*, 1962, 8, 551.
- (Ch-2) CHEKA (J.S.). *Health Physics*, 1964, 10, 303.
- (Da-1) DAUVILLIER (M.A.). C.R. Acad. Sc. Paris, 1920, 171, 627.
- (Da-2) DAVIDSON (S.), GOLDBLITH (S.A.) et PROCTOR (B.E.). *Nucleonics*, 1956, 14, 34.
- (De-1) DEGELMAN (J.), CALLAHAN (A.B.) et FULTON (G.P.). *Radiation Research*, 1957, 6, 548.
- (Ek-1) EKLUND (K.) et TIMMERMAN (R.). *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 1961, 4, 329.
- (Ek-1) EKLUND (K.) et TIMMERMAN (R.). *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 1961, 4, 329.
- (Fr-1) FRANÇOIS (H.). Conférences Physique Nucléaire, Toulouse, 1964.
- (Fr-2) FRANÇOIS (H.), BOURBIGOT (Y.), GRANDCLÉMENT (A.M.), PORTAL (G.) et SOUDAIN (G.). Rapport Congrès Intern. Dosimétrie, Paris, 1964.
- (Fr-3) FRANÇOIS (H.), BOURBIGOT (Y.), GRANDCLÉMENT (A.M.), PORTAL (G.) et SOUDAIN (G.). Rapport Congrès de Dosimétrie, I.A.E.A., Vienne, 1965.
- (Fr-4) FRIEDMAN (H.) et SLOVER (C.P.). *Nucleonics*, 1952, 10, 24.
- (Ge-1) GERVAIS de LAFOND (Y.). Thèse Doctorat 3^e cycle, Toulouse, 1962.
- (Si-1) GINTHER (R.J.) et SCHULMAN (J.H.). *Nucleonics*, 1960, 18, 92.
- (Go-1) GOLDSTEIN (E.). *Z. Physik*, 1912, 13, 188.
- (Go-2) GOLDBLITH (S.A.) et PROCTOR (B.E.). Rapport NYO 3345, 1954.
- (Ha-1) HARDT (M.J.), HEUSER (J.) et RUDDLOFF (A.). *Atompraxis*, 1963, 9, 45.
- (He-1) HEDDEN (W.A.), KIRCHER (J.F.) et KING (B.W.). *J. Am. Ceramical. Soc.*, 1960, 43, 413.
- (Ko-1) KONDO (S.). *Health Physics*, 1960, 4, 21.
- (Kl-1) KLINK (C.C.). *Phys. Rev.*, 1950, 79, 894.
- (Kr-1) KREIDL (N.J.) et BLAIR (G.E.). *Nucleonics*, 1959, 58, 17.
- (Kr-2) KREIDL (N.J.) et HENSLEY (J.R.). *J. Am. Ceram. Soc.*, 1955, 38, 423.
- (Kr-3) KREIDL (K.J.) et WEYL (W.A.). *J. Am. Ceram. Soc.*, 1941, 24, 372.
- (Le-1) LEE (P.K.), BALLINGER (E.R.) et SCHWEITZER (W.H.). Rapport Congrès Health Physics Society, Cincinnati (U S A), 1964.
- (Ma-1) MALSKY (S.J.), AMATO (C.G.) et ROSWIT (B.). *Trans. New York Acad. Sc.*, 1959, 22, 104.
- (Ma-2) MALSKY (S.J.), AMATO (C.G.) et REID (C.). *I.R.E. Trans. Med. Electron.*, U S A, 1960, 7, 193.
- (Ma-3) MALSKY (S.J.), AMATO (C.), SPRECKELS (C.), ROSWIT (B.) et REID (C.). Rapport Cong. Elec. Tech. Med. Biol. Washington, 1964.
- (Ma-4) MALSKY (S.J.), ROSWIT (B.), AMATO (C.), REID (C.) et SPRECKELS (C.). *Electronics*, 1960, 33, 74.
- (Mo-1) MOTT (N.F.) et GURNEY (R.W.). *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, Londres, 1940.
- (Pa-1) PAYMAL (J.), BONNAND (M.) et LE CLERC (P.). *J. Amer. Cer. Soc.*, 1960, 43, 430.
- (Pi-1) PIERSON (D.H.). Harwell Report n° 2590, 1958.
- (Po-1) POLONSKY (A.). C.R. Acad. Sc U R S S, 1941, 31, 543.
- (Po-2) POTTER (P.). *Progress in Dielectrics*, Vol. 1, John Wiley, 1959.
- (Pr-1) PRZIBRAM (K.) et KARA-MICHAILOVA (E.). *Wien Bar Ila*, 1922, 131, 511.
- (Pr-2) PRZIBRAM (K.). *Physik*, 1923, 20, 196.
- (Pr-3) PRZIBRAM (K.). *Wien Bar Ila*, 1925, 134, 233.
- (Pr-4) PRZIBRAM (K.). *Z. Physik*, 1927, 41, 833.
- (Ra-1) RABIN (H.). Rapport NRL, Memo 309, 1954.
- (Ra-2) RABIN (H.) et PRICE (W.E.). *Nucleonics*, 1955, 13, 33.
- (Ri-1) RIEGERT (A.L.), JOHNS (H.E.) et SPINKS (J.W.T.). *Nucleonics*, 1956, 14, 134.
- (Sc-1) SCHAYES (R.) et BRUAUX (A.). *Revue M.B.L.E.*, 1962, 5, 107.
- (Sc-2) SCHULMAN (J.H.), GINTHER (R.J.) et EVANS (L.W.). *Phys. Rev.*, 1949, 76, 459.
- (Sc-3) SCHULMAN (J.H.), GINTHER (R.J.) et KLINK (C.C.). *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, 40, 854.
- (Sc-4) SCHULMAN (J.H.), GINTHER (R.J.), KLINK (C.C.), ALGER (R.S.) et LEVY (R.A.). *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 1479.
- (Sc-5) SCHULMAN (J.H.) et ETZEL (H.W.). *Science*, 1953, 118, 184.
- (Sc-6) SCHULMAN (J.H.), SHURCLIFF (W.), GINTHER (F.J.) et ATTIX (F.H.). *Nucleonics*, 1953, 11, 52.

- (Sc-7) SCHULMAN (J.H.), KLINK (C.C.) et RABIN (H.). *Nucleonics*, 1955, **13**, 30.
(Se-1) SEITZ (F.). *Rev. Modern. Phys.*, 1946, **18**, 384.
(Th-1) THORNTON (W.T.) et AUXIER (J.A.). Rapport O.R.N.L., 2912, 1960.
(We-1) WEYL (W.A.), SCHULMAN (J.H.), GINTHER (R.J.) et EVANS (L.W.). *J. Elec. Chem. Soc.* 1949, **95**, 70.
(Yo-1) YOKOTA (R.), NAKAJIMA (S.) et SAKAI (E.). *Health Physics*, 1961, **5**, 219.
(Yo-2) YOKOTA (R.), NAKAJIMA (S.) et OSAWA (H.). *Toshiba Review*, 1962, p. 41.
(Yo-3) YOKOTA (R.) et NAKAJIMA (S.). *Health Physics*, 1965, **11**, 241.