

RÉPONSE DES VERRES DOSIMÈTRES AUX FORTES IRRADIATIONS GAMMA

F. GÉRARD(*)

(manuscrit reçu le 3 septembre 1969)

RÉSUMÉ

La coloration des verres sous irradiation γ est un phénomène utilisé depuis longtemps pour la dosimétrie. Nous avons élargi le domaine d'utilisation qui est maintenant compris entre 10^4 et $5 \cdot 10^8$ rads et tenté d'expliquer la décroissance de la coloration au cours du temps.

Nous utilisons des verres métaphosphatiques avec apport d'oxyde de cobalt, et nous mesurons leur transmission après irradiation aux rayonnements γ du cobalt 60. L'étude des spectres d'absorption, comparés à ceux de verres non irradiés montre l'apparition de bandes d'absorption. Pour la dosimétrie nous conseillons de mesurer la transmission des verres à $3\ 500 \text{ \AA}$ (350 nm) pour des doses comprises entre 10^4 et $2 \cdot 10^5$ rads et à $6\ 000 \text{ \AA}$ (600 nm) pour des doses supérieures à 10^6 rads.

Les courbes de décroissance de la densité optique en fonction du temps pour différentes températures mettent en évidence deux périodes, l'une assez brève, l'autre plus longue. On se trouve en présence d'une cinétique du premier ordre qui nous permet de concevoir un modèle théorique. Nous supposons l'existence de pièges métastables. A l'aide de ce modèle, nous calculons une courbe d'étalonnage, très proche de la courbe expérimentale et nous précisons la profondeur d'un niveau énergétique.

Le comportement des verres soumis à de très fortes irradiations a fait l'objet de nombreuses études et on a tenté d'utiliser les variations de certaines caractéristiques pour effectuer la dosimétrie des rayonnements électromagnétiques. Parmi les modifications induites par les rayonnements, le changement de coloration des verres est certainement un des aspects les plus spectaculaires. Ces études portent donc essentiellement sur les variations des propriétés optiques [1 à 12].

Depuis quelques années notre laboratoire a acquis une grande expérience des verres métaphosphatiques dont les propriétés radiophotoluminescentes permettent la dosimétrie des rayonnements électromagnétiques et des neutrons thermiques dans le domaine compris entre 1 et 1 000 rems environ [13]. Notre objectif était de proposer un seul type de verre utilisable de 1 à 10^8 rads par photoluminescence et au-dessus de 10^8 rads par mesure de densité optique.

Nos expériences ont montré la difficulté d'une telle réalisation qui se heurte au problème de la décroissance rapide de la réponse après irradiation. Nous nous sommes donc orientés, pour les fortes doses, vers une composition légè-

(*) Service Technique d'Etudes de Protection, Centre d'Etudes Nucléaires - B.P. n° 6 - 92-Fontenay-aux-Roses.

rement différente mais toujours à base de métaphosphates qui correspond mieux aux exigences de la dosimétrie mais qui présente, malgré tout, une légère décroissance.

Nous nous sommes plus particulièrement préoccupés des différents facteurs qui influencent la formation et la disparition des centres colorés ainsi formés.

I - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les verres que nous utilisons et qui sont fabriqués par la Société Carbonisation Entreprise et Céramique, sont des métaphosphates de sodium, d'aluminium et de béryllium. Ces deux derniers éléments ont pour rôle principal de diminuer l'hygroscopicité du verre. Les proportions (en poids) des différents composants sont les suivantes :

— Béryllium	2,2 p. cent
— Sodium	5,3 —
— Aluminium	3,6 —
— Oxygène	54 —
— Phosphore	34,9 —
— Cobalt	0,1 —

Les verres que nous étudions sont utilisés sous forme de plaquettes de dimensions $15 \times 6 \times 1,5$ mm dont les deux grandes faces sont polies.

Pour mesurer la variation de la densité optique en fonction de la longueur d'onde, nous disposons de deux appareils : le « Spectronic 20 » de la Société BAUSCH et LOMB et le spectrophotomètre enregistreur « DK 2 A » de la Société BECKMAN. Les irradiations sont faites auprès de sources de ^{60}Co dont les débits d'exposition sont compris entre 10^5 et $5 \cdot 10^6$ R/h.

Les doses absorbées D (rad) par le verre sont calculées à partir de l'exposition D (R) par la formule :

$$D \text{ (rad)} = 0,869 \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{air}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{verre}}} D \text{ (R)}$$

Soit :

$$D \text{ (rad)} = 0,853 D \text{ (R)}.$$

II - SPECTRES D'ABSORPTION DES VERRES

Les verres au cobalt, non irradiés, possèdent une coloration bleue due à la présence de trois bandes d'absorption dont les maximums se situent à 5 300, 5 800 et 6 200 angströms (fig. 1). Après irradiation, une nouvelle bande d'absorption apparaît avec un maximum vers 3 300 Å. On la met en évidence en comparant la transmission du verre irradié par rapport à celle d'un verre vierge (fig. 2).

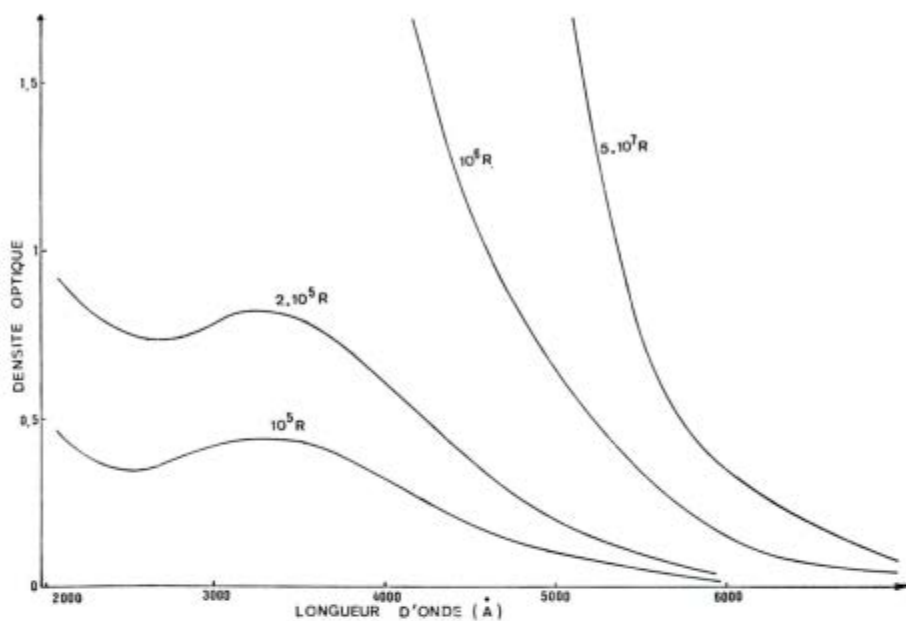


FIG. 1. — Spectre d'absorption d'un verre dosimètre pour différentes irradiations (réf. Air).

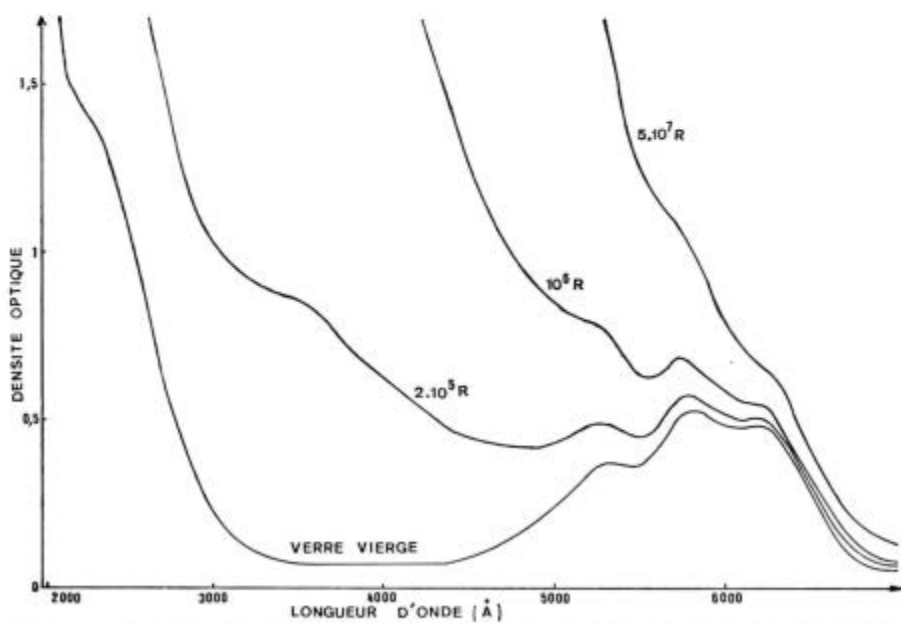


FIG. 2. — Spectre d'absorption d'un verre dosimètre pour différentes irradiations (réf. Verre vierge).

III - DÉCROISSANCE DE LA COLORATION AU COURS DU TEMPS

Un verre dosimètre idéal doit conserver son information intacte pendant un intervalle de temps assez long. Bien que ceci soit réalisé pour les verres radiophotoluminescents, jusqu'à présent tous les verres utilisés aux fortes doses se décolorent lentement au cours du temps [2, 4 à 8, 10, 12, 14, 15]. Pour remédier à cette décroissance, il faut : soit appliquer des coefficients de correction [4, 7], soit faire subir au dosimètre des traitements stabilisateurs qui sont, en général, des traitements thermiques [4, 5, 12].

Les expérimentateurs donnent des formules approchées capables de rendre compte de la décroissance dans un certain intervalle de temps; elles sont de la forme :

$$d = k \log t + a \quad [7]$$

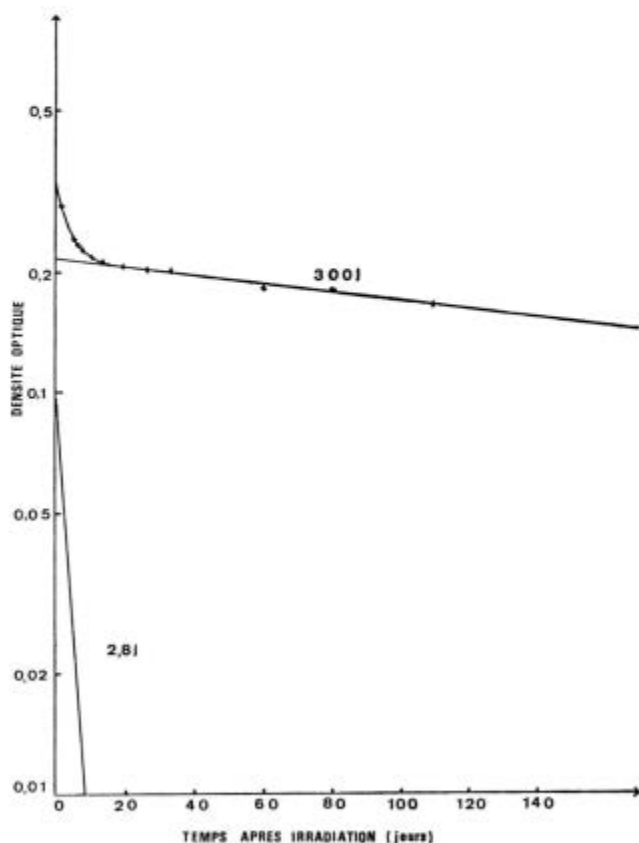


FIG. 3. — Décroissance de la densité optique à 20°C ($D = 2.10^6R$).

ou de la forme :

$$\log d = -k \log t + a \quad [6]$$

où d représente la densité optique et t la durée de stockage.

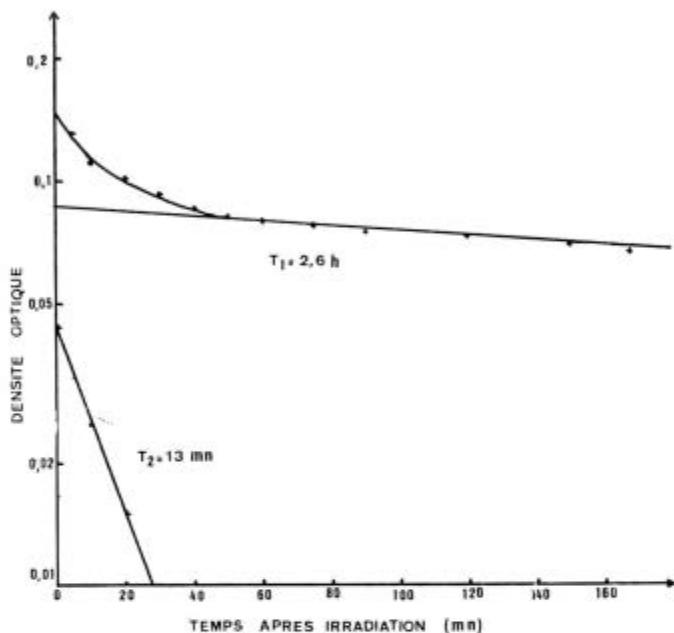


FIG. 4. — Décroissance de la densité optique à 200 °C ($D = 10^6 R$).

On détermine les coefficients en ajustant au mieux la courbe théorique et la courbe expérimentale. Ces formules permettent d'effectuer les corrections nécessaires mais elles ne rendent pas compte des phénomènes physiques réels qui sont à l'origine de cette décroissance.

a) Résultats expérimentaux

Nous avons étudié la décroissance de la densité optique de ce type de verre ayant absorbé des doses comprises entre 101 et 101 rads, pour des temps de stockage compris entre 2 minutes et 200 jours et des températures de stockage de 20, 200, 310 et 410 °C.

Les résultats expérimentaux montrent que lorsqu'on trace la courbe du logarithme de la densité optique en fonction du temps, celle-ci tend vers une droite lorsque la durée de stockage augmente (fig. 3 à 6).

Ceci nous laisse supposer que la courbe est de la forme :

$$\log d = kt + a$$

(ou $d - d_0 = e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ à la limite.

Nous décomposons donc la fonction d en somme d'exponentielles et nous trouvons que les courbes expérimentales peuvent se représenter comme la somme de deux exponentielles dont nous déterminons les périodes.

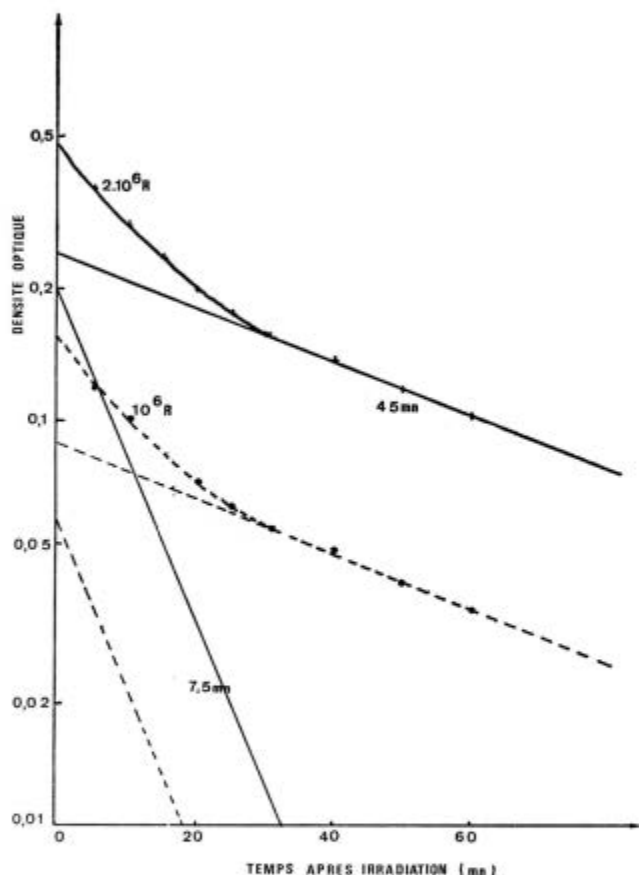


FIG. 5. — Décroissance de la densité optique à 310°C.

Les valeurs de ces périodes sont indépendantes de la dose reçue (fig. 5) mais sont fonction d'une manière très sensible de la température. Le tableau I résume les résultats obtenus à l'aide des verres à 0,1 p. cent d'oxyde de cobalt.

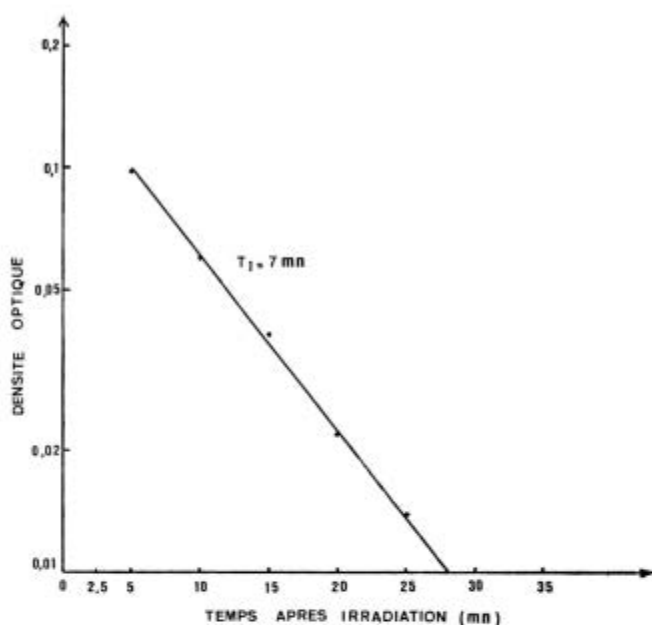


FIG. 6. — Décroissance de la densité optique à 410 °C ($D = 10^6 R$).

TABLEAU I
VERRE CoO 0,1 P. CENT

Température	20 °C	200 °C	310 °C	410 °C
Période				
τ_1	300 jours	2,6 heures	45 minutes	7 minutes
τ_2	2,8 jours	13 minutes	7,5 minutes	non mesurée

On se trouve en présence de deux périodes de grandeurs très différentes.

b) *Interprétation théorique*

Nous avons réalisé quelques expériences sur la thermoluminescence des verres irradiés. Les premiers résultats ne sont pas très précis mais l'existence de ce phénomène nous laisse supposer que nous nous trouvons en présence de pièges analogues à ceux de la phosphorescence.

La probabilité pour qu'un piège se vide peut s'écrire sous la forme :

$$P = \zeta e^{-\frac{W}{kT}}$$

ζ = constante (en s^{-1})

W = énergie d'activation du piège (en eV)

k = constante de Boltzman

T = température absolue

$$P = \frac{0,69}{\tau}$$

τ = période de ce piège.

La courbe qui représente la fonction $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $\frac{W}{k} [15]$.

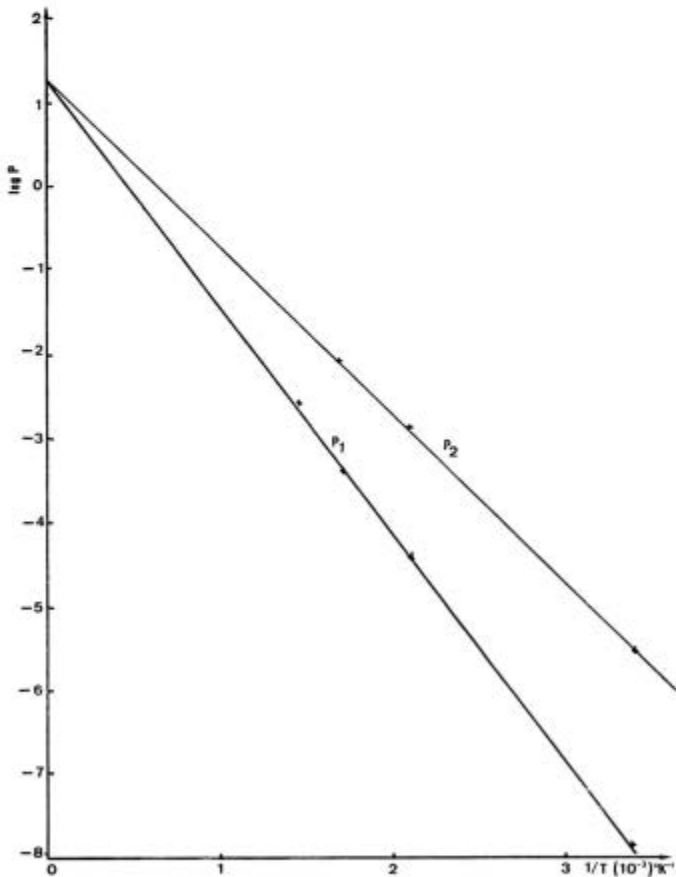


FIG. 7. — Relation entre la probabilité de disparition d'un piège (P) et la température (T).

Les résultats précédents nous permettent de tracer deux droites avec lesquelles nous déterminons :

$$\begin{aligned} W_1 &= 0,52 \text{ eV} \\ W_2 &= 0,35 \text{ eV} \\ \zeta &\approx 20 \text{ s}^{-1} \text{ (fig. 7)}. \end{aligned}$$

IV - MESURE DE LA DOSE ABSORBÉE

a) Résultats expérimentaux, courbes d'étalonnage

Le maximum de la bande d'absorption créée par l'irradiation croît très rapidement avec la dose. Une mesure de la densité optique du verre pour une longueur d'onde donnée est donc une fonction de la dose absorbée.

Pour les doses assez faibles, comprises entre 10^4 et $2 \cdot 10^5$ rads, il est possible d'effectuer les mesures à une longueur d'onde voisine de celle du maximum de la courbe d'absorption; nous avons choisi 3 500 Å. Mais pour les doses élevées il est nécessaire de se placer sur un flanc de la courbe; c'est pourquoi nous nous fixons, pour les doses comprises entre 10^5 et 10^6 rads, à 6 000 Å.

La forme de la courbe d'étalonnage n'est pas modifiée par cet artifice, la largeur de la bande d'absorption étant constante.

Nous avons tracé sur les figures 8 et 9 les courbes de la densité optique en fonction de la dose, à 3 500 et à 6 000 Å (350 et 600 nm). Les courbes ont bien la forme observée par LEVY [16]; elles commencent à croître exponentiellement et pour les fortes doses la densité optique devient une fonction linéaire de la dose.

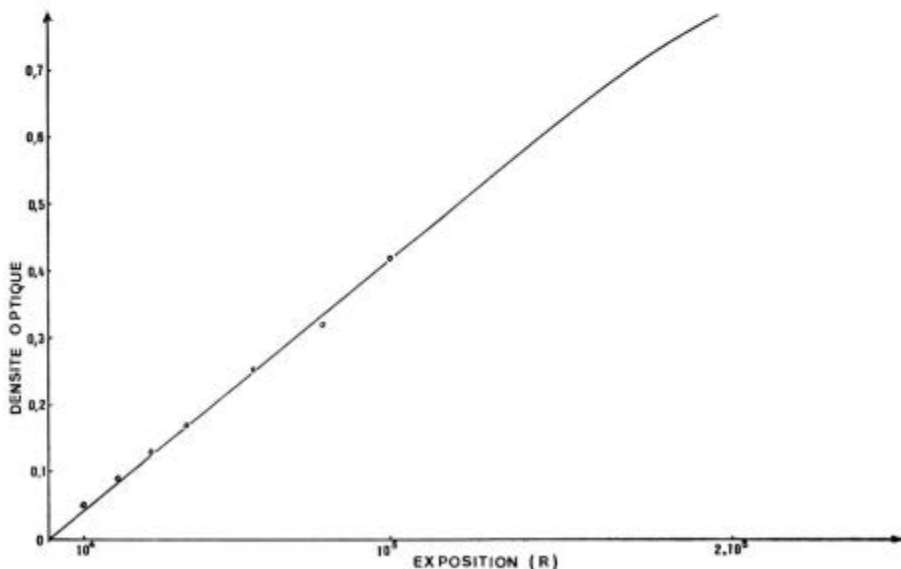


FIG 8. — Etalonnage des verres dosimètres ($D < 2 \cdot 10^6 R$).

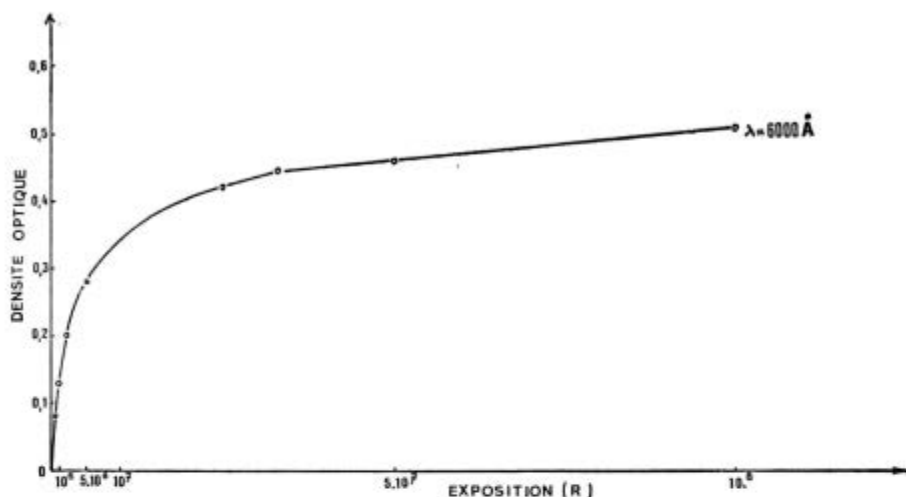


FIG. 9. — Etalonnage des verres dosimètres ($D > 2.10^5 R$).

b) Interprétation théorique

La cinétique de coloration des cristaux de chlorure de potassium et des verres borosilicatés a été étudiée respectivement par MITCHELL [17] et par LEVY [16]. Les équations différentielles de formation des centres colorés supposent un certain nombre de pièges préexistants dans le matériau non irradié et la création de nouveaux pièges par irradiation. Les auteurs obtiennent des expressions simplifiées de la variation du nombre de centres colorés.

D'une manière plus complète nous traitons ce problème en tenant compte à la fois :

- de l'ionisation et du déplacement des atomes par l'irradiation,
- de la recombinaison des électrons (ou des trous piégés),
- de l'intensité d'irradiation.

La densité optique est proportionnelle au nombre de centres colorés; les deux quantités sont reliées par la formule de SMAKULA :

$$N (\text{cm}^{-3}) = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{m}{(m^2 + 2)^2} \frac{1}{f_{if}} \alpha_{max} \gamma$$

N = nombre de centres colorés par cm^3

m = indice de réfraction

f_{if} = force d'oscillation

α_{max} = coefficient maximal d'absorption en cm^{-1}

$$\alpha_{max} = \frac{2,303 d_{max}}{e}$$

d_{max} = densité optique maximale

e = épaisseur de l'échantillon

γ = largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption en eV.

Posons qu'au temps $t = 0$ on a : N_0 pièges vides
et au temps t $N(t)$ pièges vides

le nombre de centres colorés au temps t est $b = N_0 - N$ et la densité optique d est proportionnelle à b .

Nous supposons que l'exposition d'un verre à 1 röntgen provoque par unité de volume la création de n centres et la création de a électrons ou trous par ionisation.

Soit σ la probabilité de capture d'un électron (ou trou) par un piège, et V le volume de l'échantillon.

Nous n'avons pas essayé de déterminer la nature des centres colorés, c'est-à-dire s'il s'agit du piège d'un électron ou d'un trou; cependant il semblerait, d'après les travaux les plus récents, qu'il s'agisse plutôt de trous [18 à 22].

Etant donné la forme des courbes de décroissance, on peut admettre que la cinétique du déclin de la coloration est du premier ordre, c'est-à-dire que l'on a :

$$db = -\lambda b dt$$

où λ est la probabilité de recombinaison d'un électron (ou d'un trou) par unité de temps.

Si D est l'exposition, l'équation différentielle s'écrit :

$$dN = \frac{\partial N}{\partial D} dD + \frac{\partial N}{\partial t} dt \quad (1)$$

$$V dN = -[(NV + nVD) \sigma aV - nV] dD + \lambda(N_0 - N) V dt.$$

En simplifiant par V

$$db = -dN$$

$$db = [(N_0 - b + nD) \sigma aV - n] dD - b \lambda dt$$

Posons $\frac{dD}{dt} = k$ intensité d'irradiation (débit d'exposition)

$$\frac{db}{dt} + b(\sigma aV k + \lambda) = N_0 \sigma aV k + nk(k\sigma aV t - 1)$$

En intégrant cette équation différentielle on obtient :

$$b = \left[N_0 - \frac{2nk^2 \sigma aV + \lambda(N_0 \sigma akV + \lambda N_0 + kn)}{(\sigma akV + \lambda)^2} \right] \left[1 - e^{-(\sigma akV + \lambda)t} \right] + \frac{nk^2 \sigma aV t}{\sigma akV + \lambda} \quad (2)$$

En fait l'irradiation ne se déroule pas pendant un temps infini. Il faut donc poser :

- pendant l'irradiation : $0 \leq t \leq t_I$ $k \neq 0$
- après l'irradiation : $t_I \leq t$ $k = 0$

$k = 0$ l'équation différentielle se ramène à :

$$\begin{aligned} db &= -b \lambda dt \\ b &= Ae^{-\lambda t} \end{aligned} \quad (3)$$

en égalisant les deux équations pour $t = t_I$ et en posant $kt_I = D$

$$b = \left\{ \left[N_0 - \frac{2nk^2 \sigma aV + \lambda(nk + k\sigma aVN_0 + \lambda N_0)}{(k\sigma aV + \lambda)^2} \right] [1 - e^{-(\sigma aDV + \lambda t_I)}] + \frac{nk\sigma aVD}{k\sigma aV + \lambda} \right\} e^{\lambda(t_I - t)} \quad (4)$$

On a vu que $d \propto b$

$$d = \left\{ \beta [1 - e^{-(\sigma aDV + \lambda t)}] + \mu D \right\} e^{\lambda(t_I - t)}$$

Ce calcul n'est valable que dans le cas d'une seule sorte de centres.

Si on se trouve en présence de plusieurs types de centres, deux cas se présentent:

a) les centres sont sans interaction entre eux.

On a : P équations du type :

$$\begin{aligned} db_i &= [(N_{0i} - b_i + n_i D) \sigma_i a_i V - n_i] dD - b_i \lambda_i dt \\ d_i &\propto b_i \end{aligned}$$

donc

$$d = \sum_{i=1}^P d_i$$

b) Il existe des interactions entre les centres. Les P équations deviennent :

$$db_i = [(N_{0i} - b_i + n_i D) \sigma_i a_i V - n_i] dD - b_i \lambda_i dt + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^P \frac{\partial b_i}{\partial b_j} db_j$$

qu'il est difficile de résoudre sans approximations.

Pour les verres que nous avons étudiés, il semble, toujours d'après les courbes de décroissance, que les deux sortes de centres soient sans interaction entre eux sinon les courbes ne se décomposeraient pas en deux droites.

De façon à ajuster les différents paramètres de la formule :

$$d = \left\{ \beta [1 - e^{-(\sigma aDV + \lambda t)}] + \mu D \right\} e^{\lambda(t_I - t)} \text{ pour } (t = t_I)$$

nous avons utilisé l'ordinateur IBM 360 du centre de calcul du C.E.N. de Fontenay-aux-Roses.

Les résultats obtenus donnent pour les centres :

de type 1

$$(\lambda_1 = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1})$$

$$\beta_1 = 0,42$$

$$\mu_1 = 1,06 \cdot 10^{-9} \text{ R}^{-1}$$

$$\sigma_1 a_1 V = 0,236 \cdot 10^{-8} \text{ R}^{-1}$$

de type 2

$$(\lambda_2 = 2,85 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1})$$

$$\beta_2 = 0,089$$

$$\mu_2 = 0,28 \cdot 10^{-9} \text{ R}^{-1}$$

$$\sigma_2 a_2 V = 0,196 \cdot 10^{-8} \text{ R}^{-1}$$

Influence de l'intensité d'irradiation k.

Dans les deux cas l'exposant de l'exponentielle est de la forme :

$$-(\sigma a VD + \lambda t) = -(\sigma a V k + \lambda) t$$

$$k \geq 10 \text{ R} \cdot \text{s}^{-1} \quad \sigma_1 a_1 k V \gg \lambda_1$$

$$k \geq 100 \text{ R} \cdot \text{s}^{-1} \quad \sigma_2 a_2 k V \gg \lambda_2$$

L'exposant peut donc s'écrire :

$$-(\sigma a VD + \lambda t) \approx -\sigma a DV$$

en négligeant de même λ devant $k\sigma a$ dans le reste de la formule (4)

$$b = \left\{ \left[N_0 - \frac{2n}{\sigma a V} - \frac{\lambda(n + N_0 \sigma a V)}{k(\sigma a V)^2} \right] (1 - e^{-\sigma a DV}) + nD \right\} e^{\lambda(t-t_0)} \quad (5)$$

Pour des irradiations de 10^8 R faites avec $k = 278 \text{ R} \cdot \text{s}^{-1}$ en reportant les valeurs numériques de $\sigma_1 a_1 V$, $\sigma_2 a_2 V$, λ_1 , λ_2 :

$$b_1 = N_{01} + 0,92 \cdot 10^8 n_1$$

$$b_2 = N_{02} + 0,99 \cdot 10^8 n_2$$

Mais pour $D = 10^8 \text{ R}$, d'après les spectres d'absorption :

$$d_1 = \beta_1 + \mu_1 D = 0,527$$

$$d_2 = \beta_2 + \mu_2 D = 0,117$$

$$d_1 = c b_1 = c N_{01} + 0,92 \cdot 10^8 c n_1$$

$$d_2 = c b_2 = c N_{02} + 0,99 \cdot 10^8 c n_2$$

en identifiant les termes de D , on a :

$$c n_1 = \mu_1 = 1,06 \cdot 10^{-9}$$

$$c n_2 = \mu_2 = 0,28 \cdot 10^{-9}$$

$$d_1 - 0,92 \cdot 10^8 \mu_1 = c N_{01} = 0,431$$

$$d_2 - 0,99 \cdot 10^8 \mu_2 = c N_{02} = 0,089$$

$$\frac{n_1}{N_{01}} = 2,46 \cdot 10^{-9}$$

$$\frac{n_2}{N_{02}} = 3,14 \cdot 10^{-9}$$

Dans l'équation (5) k n'intervient que dans :

$$\rho = N_0 - \frac{2n}{\sigma a V} - \frac{\lambda (n + \sigma a V N_0)}{k (\sigma a V)^2}$$

en reportant les valeurs numériques :

$$\rho_1 = N_{01} \left(0,98 - \frac{6,8}{k} \cdot 10^{-2} \right)$$

$$\rho_2 = N_{02} \left(1 - \frac{1,45}{k} \right)$$

en négligeant le terme où intervient k , on introduit une erreur :

$$\frac{\Delta \rho_1}{\rho_1} < 0,7 \cdot 10^{-2} \quad k > 10 \text{ R. } s^{-1}$$

$$\frac{\Delta \rho_2}{\rho_2} < 1,5 \cdot 10^{-2} \quad k > 100 \text{ R. } s^{-1}$$

Si pour la dosimétrie on ne se sert que des centres à vie longue, on voit donc que l'intensité de rayonnement n'influe pas sur la réponse des verres, ce qui est bien vérifié par l'expérience.

On peut donc écrire :

$$b = \left[\left(N_0 - \frac{2n}{\sigma a V} \right) (1 - e^{-\sigma a V D}) + nD \right] e^{\lambda(t_1 - t)}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PAYMAL, J., BONNAUD, M., LECLERC, P. *Journ. of the Am. Ceramic Society* **43**, 8, 430-436 (1960).
- [2] HEDDEN W.A., KIRCHER J.F., KING B.W. *Journ. of the Am. Ceramic Society*, **43**, 8, 423-415 (1960).
- [3] KREIDL N.J., BLAIR G.E. *Nucleonics*, **14**, 1, 56-60 (1956).
- [4] BALESTIC F., LECLERC P., BONNAUD M. Rapport CEA 1213 (1959).
- [5] DAVISON S., GOLDBLITH S.A., PROCTOR B.E. *Nucleonics*, **14**, 1, 34-39 (1956).
- [6] SHAROIKO S.A. *Energie Atomique*, **5**, 92-93 (1966).
- [7] FRIDDELL K.D. I.E.E.E. *Trans. on Nuclear Sci.*, 155-163 (1964).
- [8] SPURNY S. Symposium on personnel dosimetry. SM 56/25. IAEA, Vienna 1965.
- [9] BIURGAVOVSKAYA G.V., GVOZDEV E.G., KHAVANOVICH A.I. *Energie Atomique*, **5**, 57-61 (1966). *Atomnaia Energiia*, **21**, 38 (1966).
- [10] PROSCH U. Radiation Chemistry, p. 453, *Hungaria Academy of Sciences*, Budapest 1964.
- [11] KREIDL N.J., HENSLEY J.R. *Jour. of the Am. Ceramic Society*, **38**, 12, 423-432 (1955).
- [12] BISHAY A., ARAFA S. *Ceramic Bulletin*, **46**, 11, 1102-1109 (1967).

- [13] CHAPUIS A.M., SIGLI P., FRANCOIS H., NICODÈME N., CARPENTIER S., DELARUE R. Colloque International sur l'Electronique Nucléaire et la Radioprotection, Toulouse, mars 1968.
- [14] HOPMANN E.G., *Kerntechnik*, **5**, 11, 439-445 (1963).
- [15] MAYER G., GUERON J. *Journal de Chimie Physique*, **49**, 204-212 (1952).
- [16] LEVY P.W. *Journ. of the Am. Ceramic Society*, **43**, 8, 389-395 (1960).
- [17] MITCHELL P.V., WIEGAND D.A., SMOLUCHOWSKI P. *Physical Review*, **117**, 2, 442-443, (1960).
- [18] KARAPETTYAN G.O., YUDIN D.M., *Soviet Physics, Solid State*, **4**, 10, 1945-1949 (1963).
- [19] KARAPETTYAN G.O., YUDIN D.M., *Soviet Physics, Solid State*, **3**, 9, 2063-2069 (1962).
- [20] YUDIN D.M., *Soviet Physics, Solid State*, **7**, 1399-1403 (1965).
- [21] BETTINALI G., *Zeitschrift Physikalische Chemie Neue Folge*, **55**, 234-242 (1967).
- [22] BEEKENKAMP P., VAN DJIK H.J.A., STEVELS J.M. Congrès International du verre, **47**, 3-11 (1965).

