

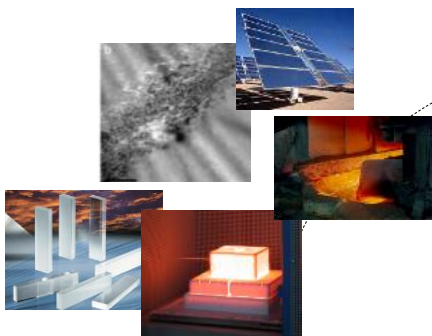
Les accélérateurs de particules du CEMHTI pour la recherche dans les matériaux et les applications médicales



Marie-France Barthe, CEMHTI Cyclotron, 3 a rue de la Férellerie,
Orléans

Marie-France.barthe@cnrs-orleans.fr tel 02.38.25.54.29

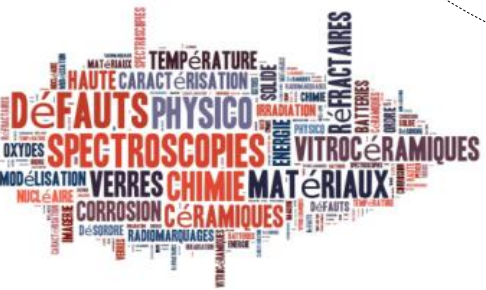
Conditions Extrêmes et Matériaux - Haute Température et Irradiation



Site Cyclo



Site HT



Unité Propre du CNRS conventionnée avec **l'Université d'Orléans***
Institut de chimie du CNRS

Moyens humains : 105 dont 39 techniciens Ingénieurs, 26 chercheurs, enseignants-chercheurs, + 40 doctorants, post-doc et CDD

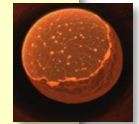


<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr>

dir.cemhti@cnrs-orleans.fr

Quelques mots clés : *matériaux, température, irradiation, structure, propriétés, défauts, procédés, énergie, in situ, modélisation...*

- **Matériaux** : structure, propriétés, caractérisation *in situ /operando*
- Elaboration de nouveaux matériaux
- Développement d'instruments spécifiques adaptés aux conditions extrêmes
- Procédés haute température
- Energie : batteries, supercondensateurs, solaire, biomasse, nucléaire...
- Environnement : purification eau atmosphère
- Analyse de défauts / techniques nucléaires
- Modélisation / couplage calculs/ expériences



Matériaux inorganiques : céramiques, verres, vitrocéramiques, ciments...

Matériaux hybrides fonctionnels ou fonctionnalisés, biomatériaux

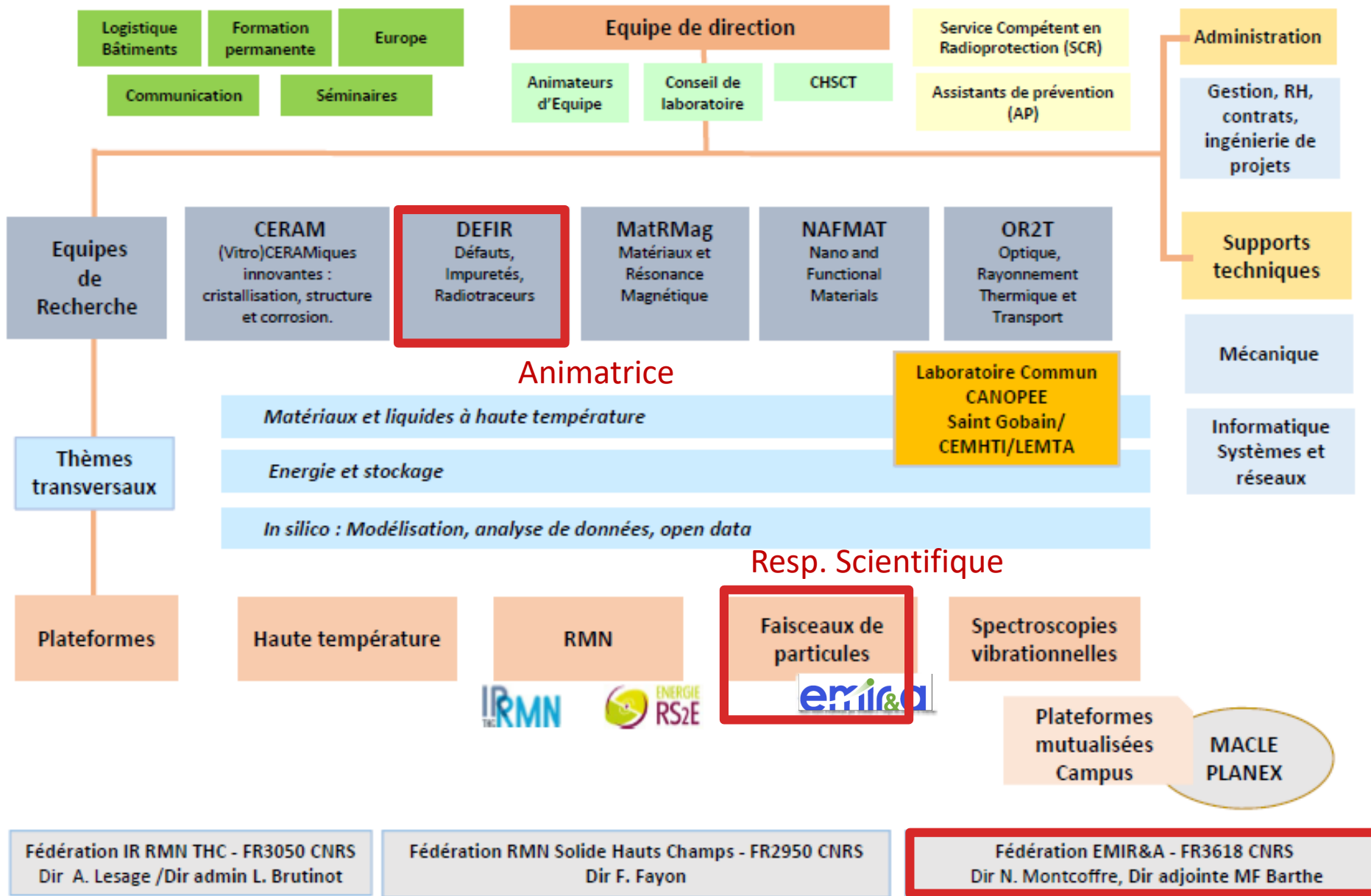
Nanomatériaux et matériaux poreux

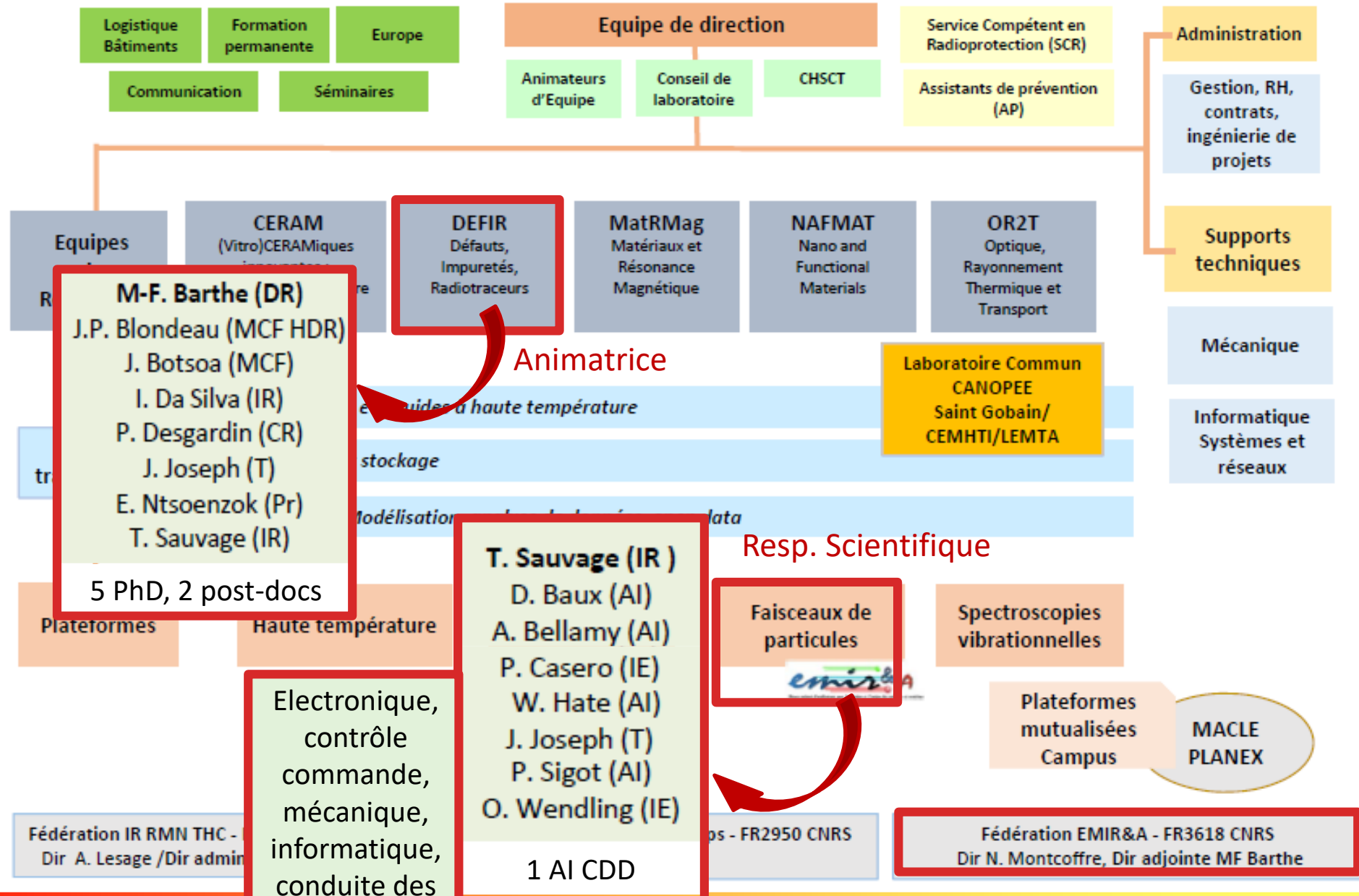
Sels fondus Haute Température

Matériaux pour l'Énergie et le développement durable

Matériaux pour l'électronique

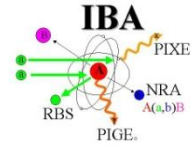
Nucléaire : matériaux, traitements, stockage des déchets (fission, fusion – ITER)







Plateforme Faisceaux de Particules



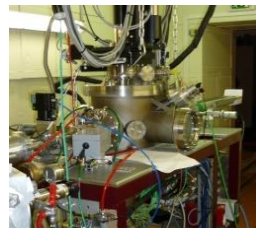
Cyclotron

Ions légers : H⁺, D⁺, ³He, α
Energie : 0-45 MeV
T: -120 à 1200°C
Flux : qq10¹¹ neutron/cm²/s



Pelletron

Ions légers : H⁺, D⁺, ³He, α
Energie : 0,5-3MeV
T: -130 à 1200°C

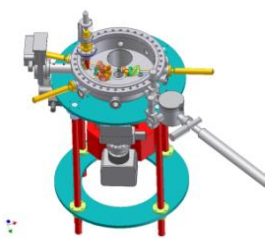
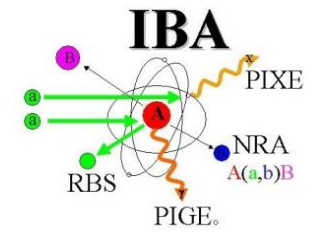


DIAMANT



RAMAN / Irradiation

Irradiations/implantations
Techniques nucléaires (IBA): analyses chimiques, microstructure



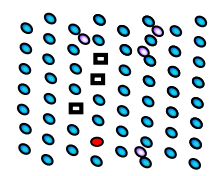
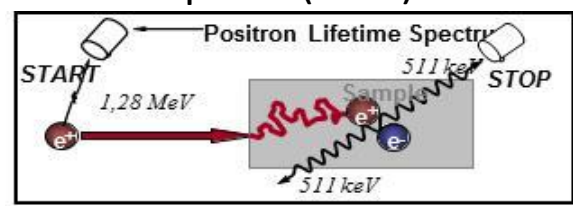
Propriétés mécaniques, radiolyse, corrosion, radioisotopes

Positons

Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS)



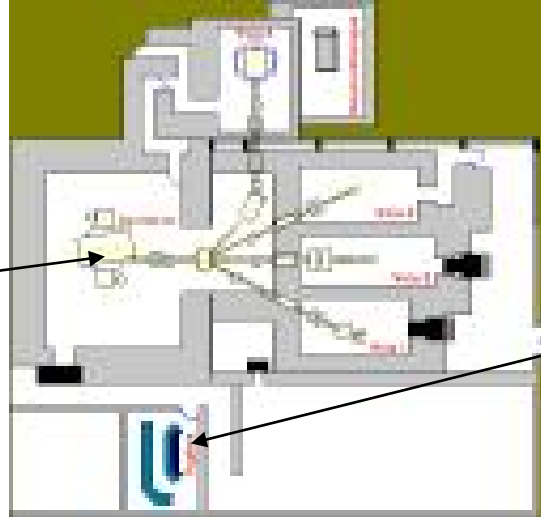
Couches minces(μm) : **Slow positrons accelerators** (0,5-25 keV) (unique en France)
Solides (100 μm) : positons rapides (²²Na)



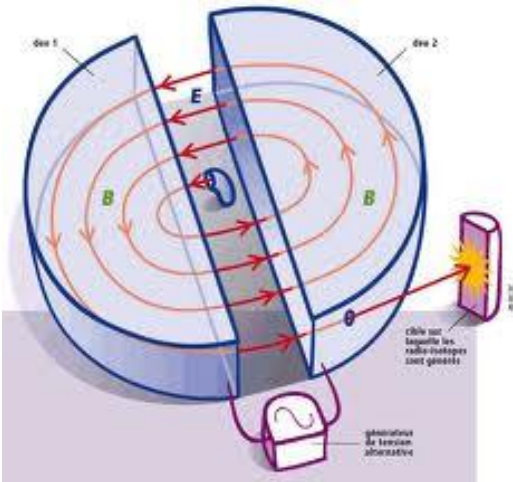
Le cyclotron



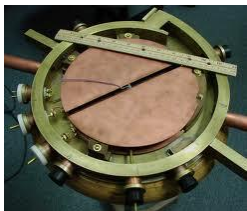
CGRMEV (premier faisceau 1976)



Le pupitre de commande



Ernest Orlando Lawrence
(1901-1958)



Cyclotron (ions légers : H⁺, D⁺, ³He, α)

- Energies = 10 - 45 MeV
- $3 \times 10^6 \text{ at./cm}^2/\text{s} < \text{flux} < 4 \times 10^{12} \text{ at./cm}^2/\text{s}$
- $5 \times 10^8 \text{ at./cm}^2 < \text{fluence} < 5 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$
- Temperatures 20° à 1200°C
- flux de Neutrons $\Rightarrow 10^{12} \text{ neutron.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- Balayage (cm²), faisceau pulsé

Le cyclotron

Cyclotron

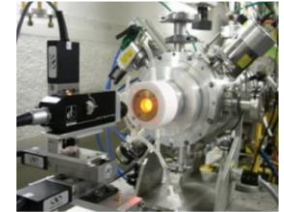
μ PET Imaging center
CIPA TAAM

Laboratoire de Radiochimie

Production de radioisotopes

Interfaces solide/liquides ou gaz
Propriétés mécaniques sous irradiation
Cible de Be pour prod. neutrons (NRA)

DIAMANT : Irradiation en température
Raman and (PL) in situ



Radiolyse Raman in situ



In-beam creep device (PSI)



-120-1200°C irradiation
in-situ μ Raman

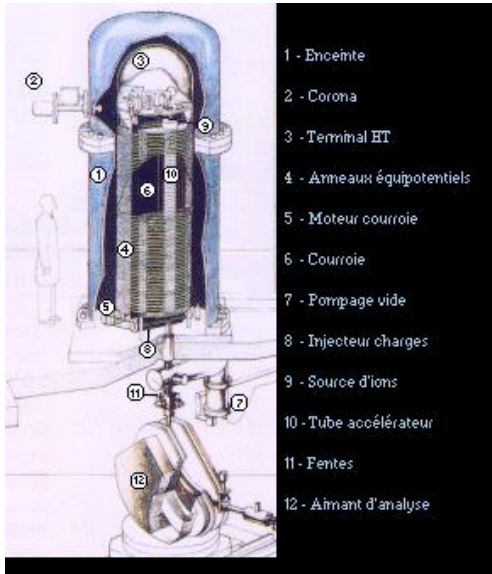
NRA: analyse par réaction nucléaire
PL: photoluminescence

Le cyclotron

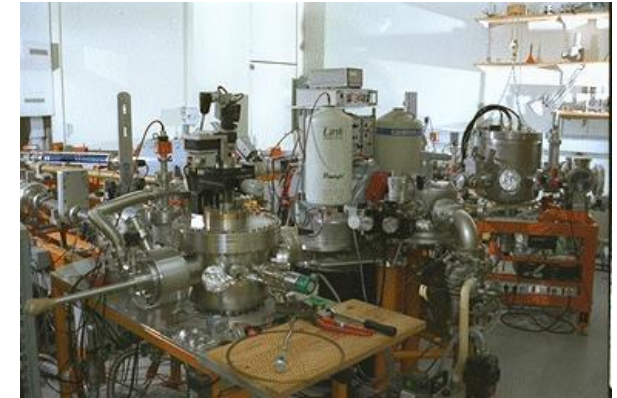
Faisceaux d'ions légers de forte énergie

- réactions nucléaires : création de radioisotopes, analyse de traces
- déplacements atomiques (défauts ponctuels) : endommagement sur qqes 100μm, étude des propriétés mécaniques sous irradiation, des propriétés des défauts
- radiolyse (alpha), interfaces solides / liquides ou gaz

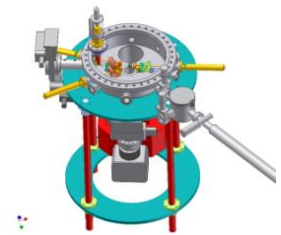
➔ Arrêt de l'exploitation du cyclotron fin 2022



Aimant d'analyse voie horizontale



Dispositifs expérimentaux (DIADDHEM au premier plan)



– **Pelletron** (ions légers : H^+ , D^+ , 3He , α)

- Energies = 0.3 - 3 MeV

30 μA à 80 μA en 1H

10^9 at./cm²/s < flux < 2×10^{12} at./cm²/s

5×10^{11} at./cm² < fluence < 2×10^{17} at./cm²

- Temperatures -130°C to 1200°C

Implantation (dopage)

Analyse chimique et structurale des matériaux (IBA)

Création de défauts ponctuels ou étendus sur qqes 10 μm

Le pelletron

3 dispositifs expérimentaux pour l'analyse par faisceaux d'ions (IBA)

➤ Mini-faisceau :50 μm

Techniques : PIXE, PIGE, RBS, CPAA

Analyse : caractérisation d'éléments à faible et haut Z dans le volume des matériaux

➤ IBIC (Ion Beam Implantation and Channeling)

Techniques : NRA et RBS en **canalisation**

Analyse: caractérisation d'éléments à faible Z (C, N, O..), stoechiométrie de films minces, localisation d'impuretés dans un cristal, caractérisation du désordre...

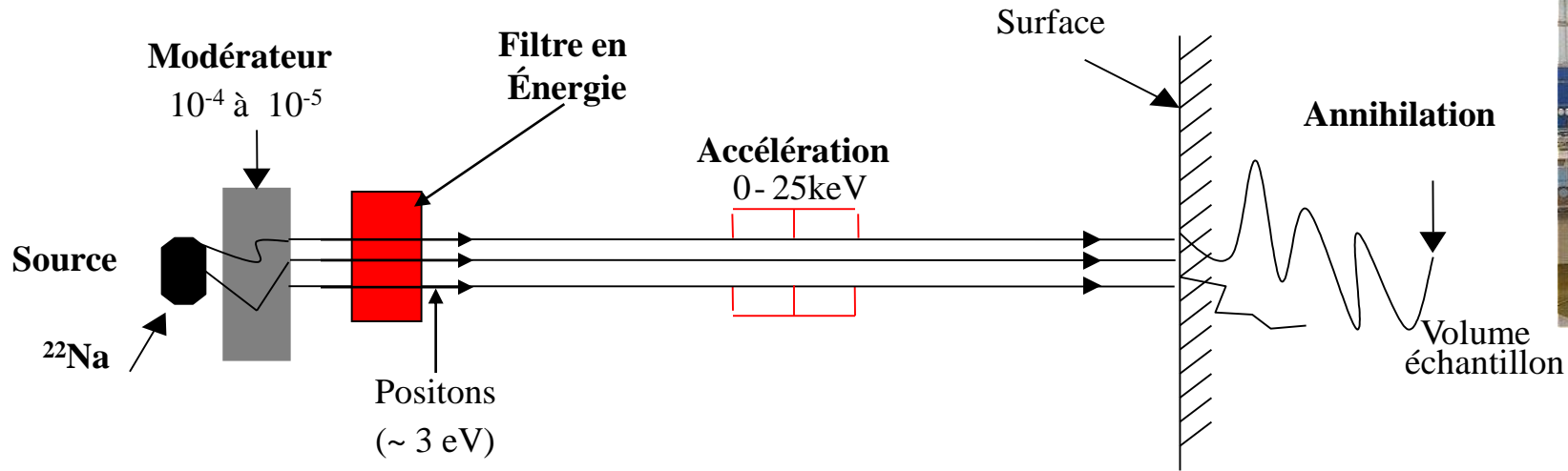
➤ DIADDHEM (Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'Helium dans les Matériaux)

Techniques : NRA et RBS en **dynamique, recuit In situ annealing**

Analyse: *comportement de l'hélium ou deuterium* dans les matériaux (nucléaire), diffusion aux interfaces entre couches minces, réactivité de surface avec gaz...

L'accélérateur de positons lents

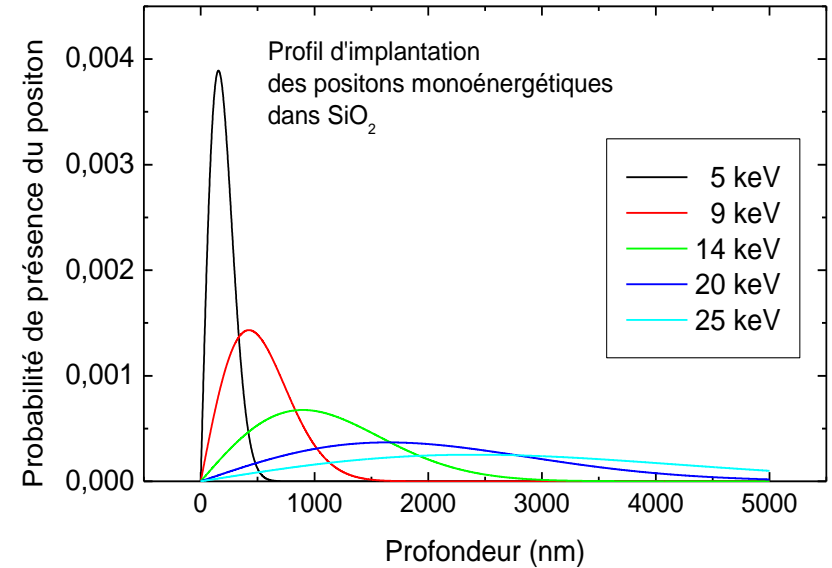
- Positons lents monocinétiques (0.1 keV-25 keV)



Couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler

- **Spectroscopie d'annihilation des positons (PAS)**
Caractérisation des défauts dans les solides

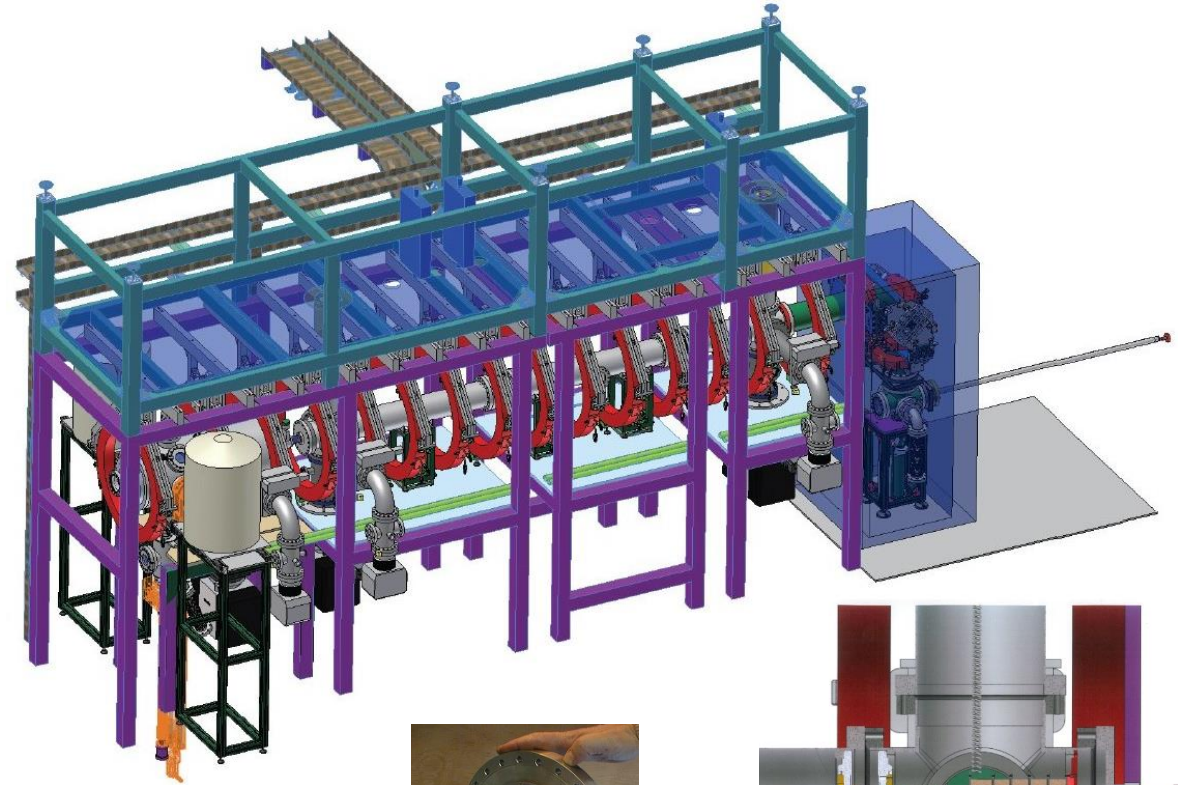
- Étude de couches minces
- Distinction entre défauts de surface et défauts de volume



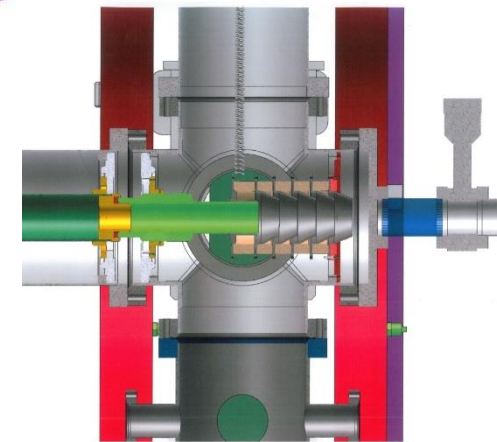
APoLO 2ème accélérateur de positons lents

En cours d'optimisation

Resp. P. Desgardin



Difficultés : magnétisation de certaines pièces en 316L: pb fabrication (température)

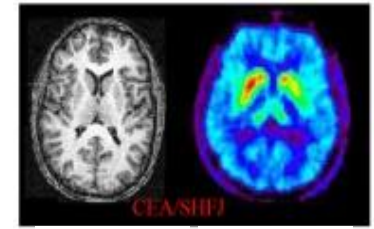


Faisceaux de particules → activités de recherche pluridisciplinaires

➤ La Santé :

Production de radionucléides pour l'imagerie médicale

Radionucléides innovants (^{165}Er , ^{52}Mn), Imagerie bimodale IRM / PET ou SPECT



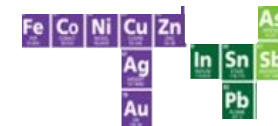
IRM
~ 1 mm

TEP
~ 5 mm

➤ Le patrimoine et les géosciences :

Des neutrons pour des techniques d'analyses uniques (ANRC)

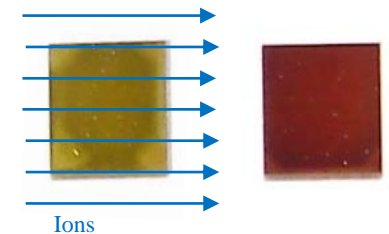
Archéométrie, Numismatique, Géochronologie



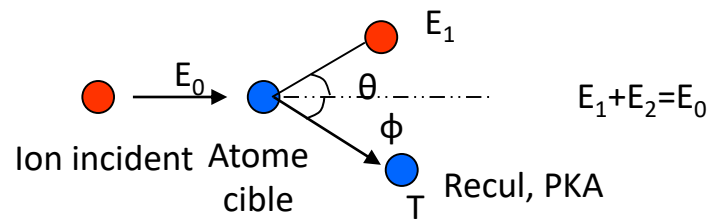
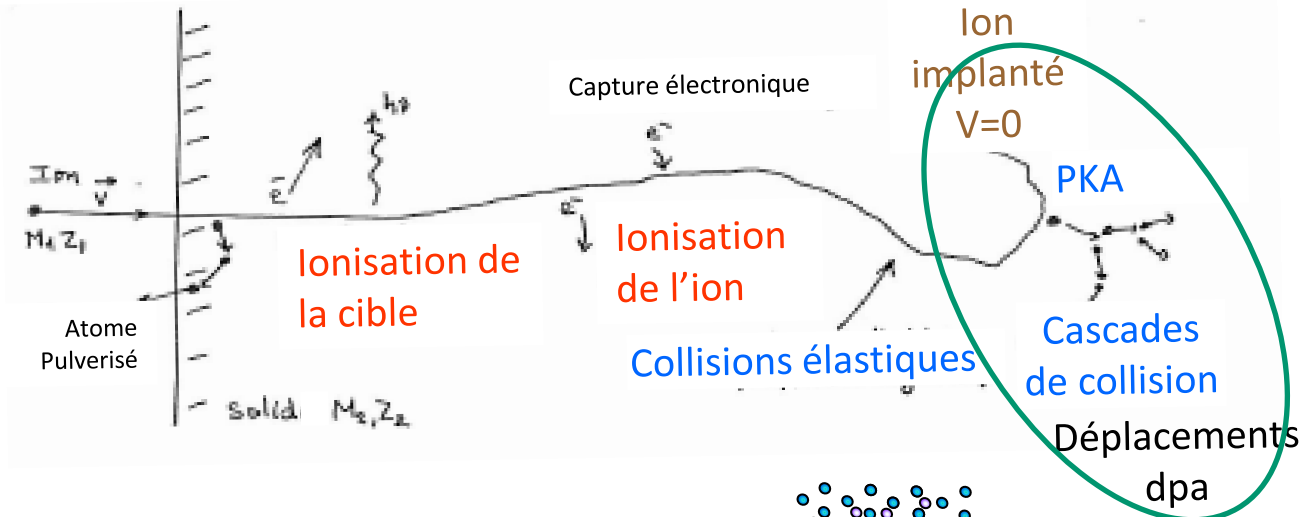
➤ La science des Matériaux:

Des outils uniques de caractérisation, d'irradiation pour améliorer les propriétés ou étudier le vieillissement des Matériaux pour l'énergie et les technologies de l'information et de la communication [1]....

Conditions extrêmes, Caractérisations in situ, Gestion des déchets radioactifs, Matériaux pour le nucléaire (fission, fusion), Semi-conducteurs, photovoltaïque



[1] Fédération EMIR –FR3618 Etudes des matériaux sous irradiation- (<http://emir.in2p3.fr/>)

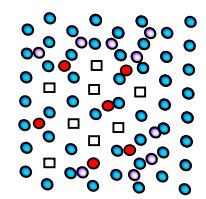


$$T = E_0 \frac{4M_1 M_2 \cos^2 \phi}{(M_1 + M_2)^2}$$

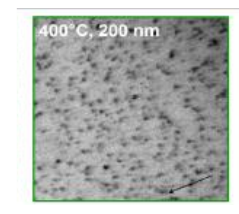
Max Energy is transferred if $\phi = 0$

$$T_{\max} = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

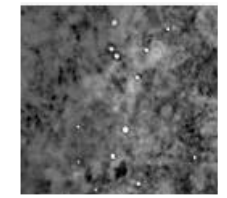
-PKA : Primary Knocked atom
-dpa : déplacements par atome



Si $T > E_d$, énergie seuil de déplacement



Cavités dans Ni



Cavités dans 304L

Domage :

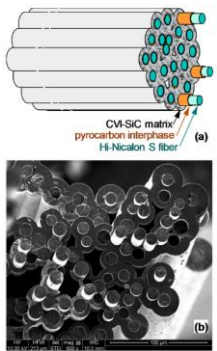
- défauts ponctuels : lacunes, interstitiels
- défauts étendus : dislocations, cavités, bulles, précipités, ségrégation (JG, défauts).....

Modification de la microstructure et de la composition chimiques locales

Change les propriétés : fragilisation, gonflement, fluage.....

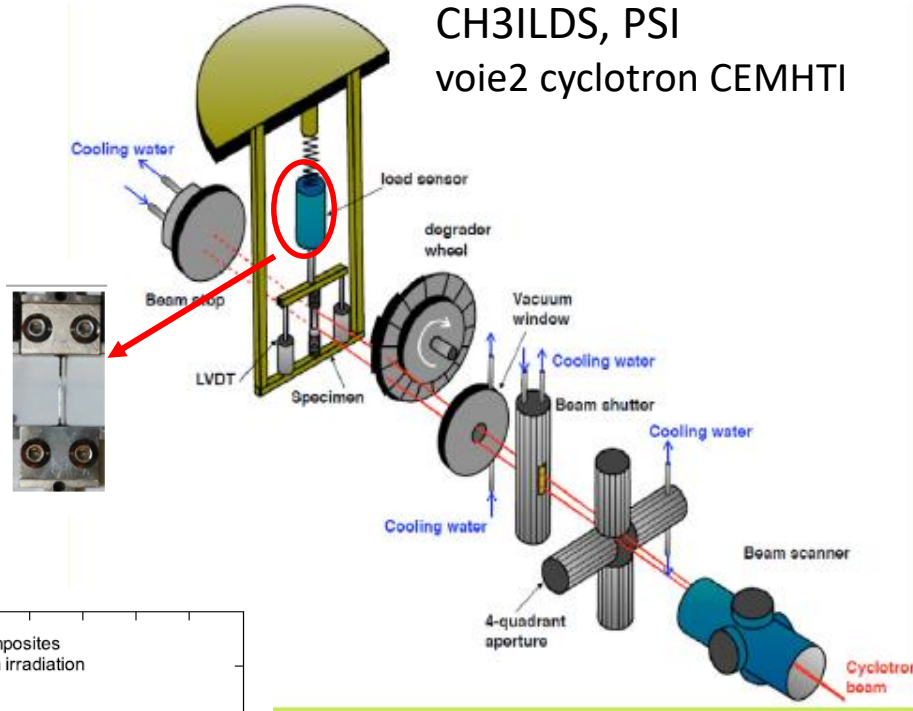
Fluage sous irradiation dans SiC

SiCf/SiC minicomposites (toron de 500 fibres, diam 0.5 mm)

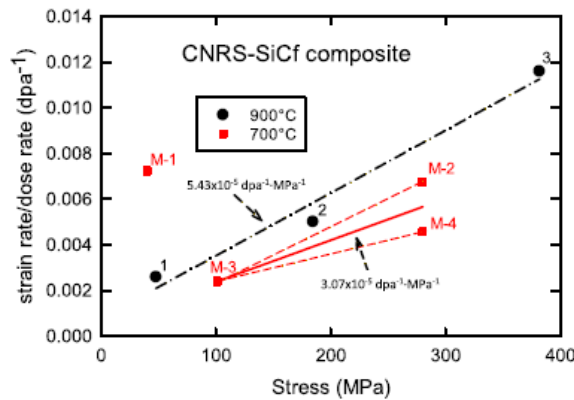
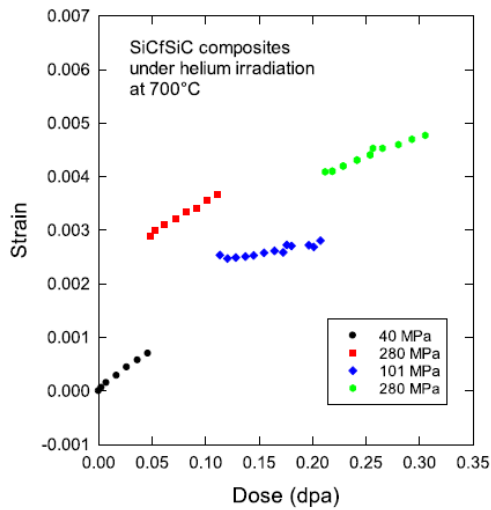


LCTS Bordeaux

CH3ILDS, PSI
voie2 cyclotron CEMHTI

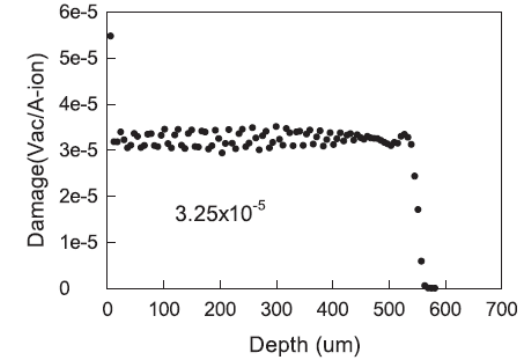


Éprouvette
(100-500µm)

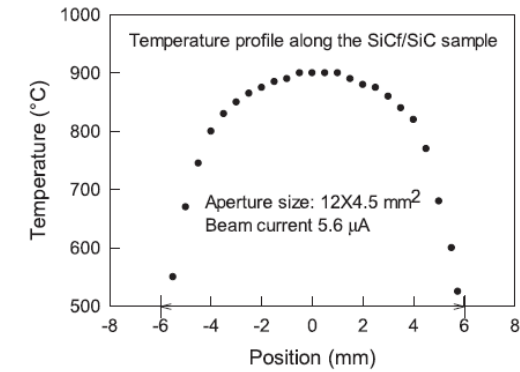


Alpha 45 MeV + dégradeur

Profil de dommage



Profil de température

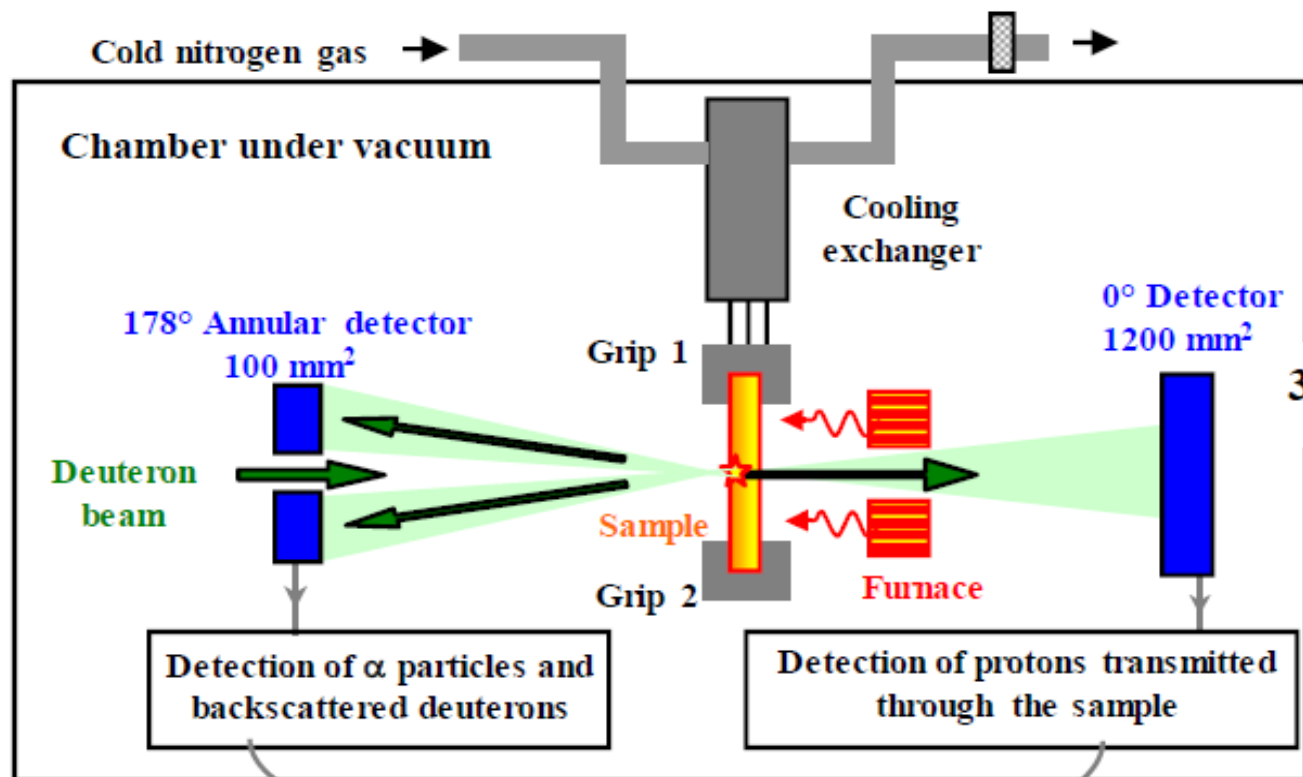


Taux de fluage par dpa

$3.07 \times 10^5 \text{ dpa}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ (700 C)

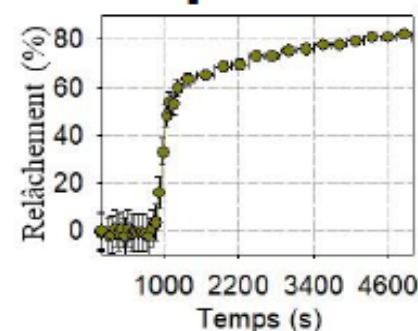
$5.43 \times 10^5 \text{ dpa}^{-1} \text{MPa}^{-1}$ (900 C)

- On line measurement of ^3He desorption curve as a function of the temperature
- Measurement of accurate ^3He depth profile at pertinent points of the desorption curve



NRA Technique
 $^3\text{He}(^2\text{H}, ^1\text{H})^4\text{He}$

^3He desorption curve

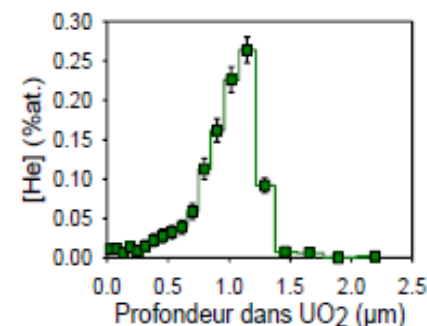


Coincidence filter

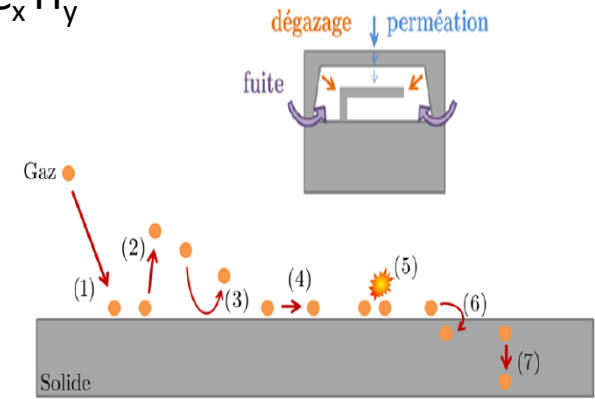
Alpha energy spectrum

Coefficient et mécanismes de diffusion

^3He depth profile



- **Getters** pour garantir la durabilité des **MEMS** (Micro Electro Mechanical System) *Exemple bolomètre*
 - Réduction de pression dans la cavité scellée d'un MEMS Pression ($< 10^{-3}$ bar)
 - Capture et piégeage des gaz résiduels par le matériau getter
 - Qualité de l'atmosphère dans cavité = $H_2, CO, CO_2, O_2, C_x H_y$
- **Sources de gaz dans une cavité MEMS**
- **Interactions solide / gaz**



Adsorption (1), Désorption (2), Rétrodiffusion (3), Migration / Diffusion de surface (4), Réactions de surface (5), Absorption (6) et Diffusion en volume (7)

Objectif = Développement d'un getter pour MEMS

Techniques IBA

- Faible température d'activation Pour application MEMS 250°C
- Forte réactivité de surface
- Physisorption de $H_2, CO, CO_2, O_2, C_x H_y$ et sorption de H, C et O
- Forte capacité de sorption de H, O et C / Forte Diffusivité

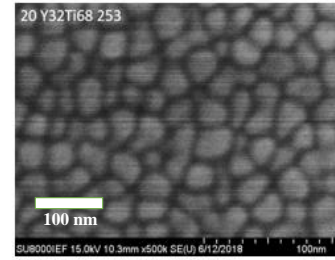
Projet ANR GETYT 2019-2023

Accélérateur Pelletron CEMHTI

Etude des propriétés de sorption de matériaux getter à base d'Yttrium

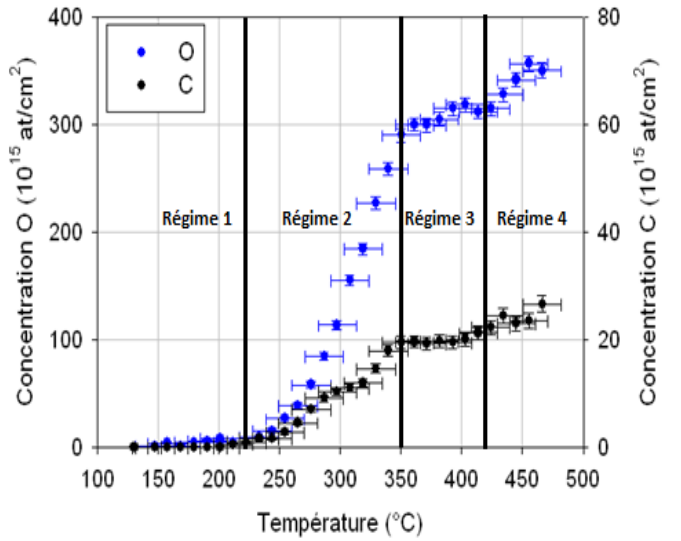
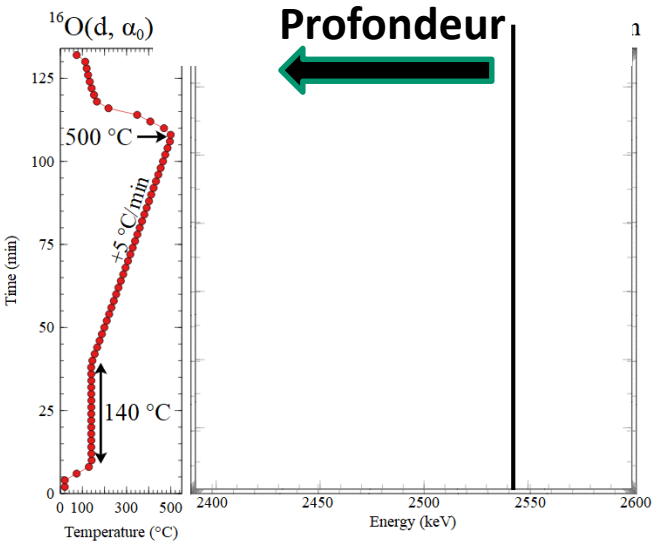
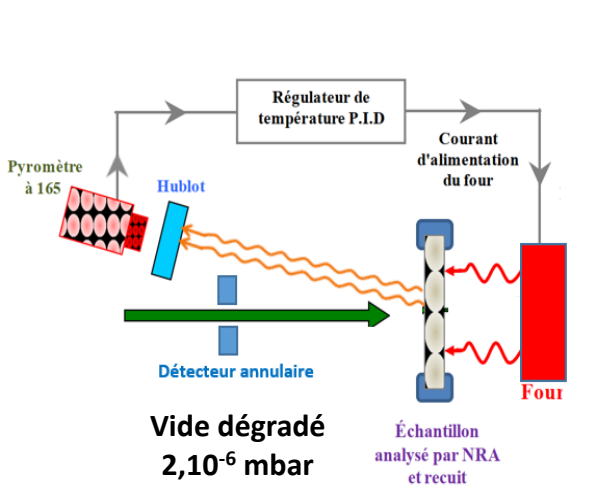
Paramètres mis en jeu

- Composition chimique du matériau getter $Y_{31}Ti_{69}$, $Y_{43}V_{57}$, $Y_{89}Al_{11}$ etc...
- Microstructure (Taille grains, Densité MX, Surface développée d'échange solide/gaz)
- Qualité de l'atmosphère (Pressions partielles des espèces gazeuses), Effet poison
- Température et temps de recuit



➔ Caractérisation in situ par NRA $^{16}O(d,\alpha)$ et $^{12}C(d,p)$

Suivi en dynamique du signal O



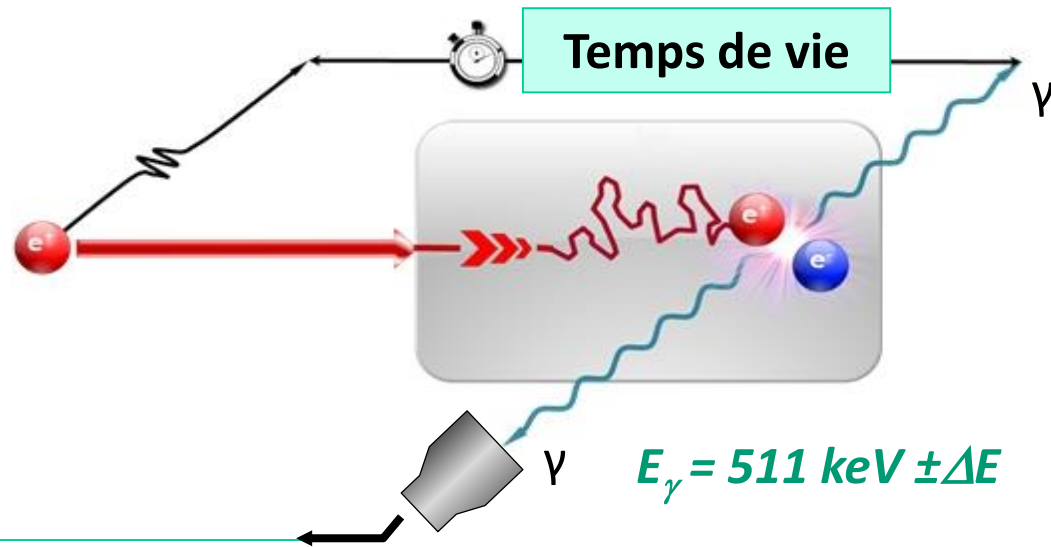
Mesure in situ
 $^{16}O(d,\alpha)$ et $^{12}C(d,p)$

Profil en profondeur de O vs T
Activation getter via diffusion O de couche native

Courbes de sorption O et C vs T pour l'alliage $Y_{31}Ti_{69}$
Différents régimes de sorption

Schéma de principe

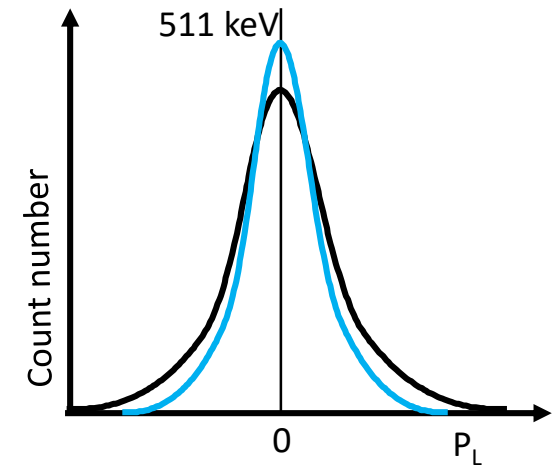
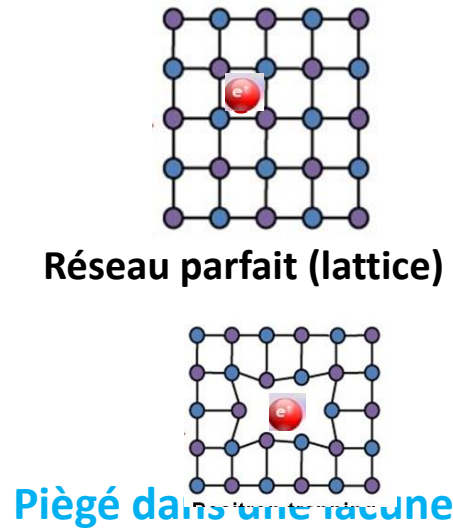
Positon (e^+) pénètre dans la matière, perd son énergie jusqu'à **thermalisation**, **diffuse** et finit par **s'annihiler avec un électron en émettant des rayonnements γ** . L'annihilation peut avoir lieu aux interstices du réseau parfait ou **piégé** dans une lacune. 2 types de caractéristiques d'annihilation peuvent être mesurés.



Elargissement Doppler de la raie d'annihilation : distribution des moments des paires annihilées

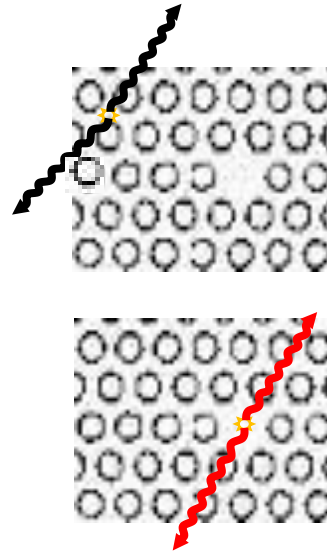
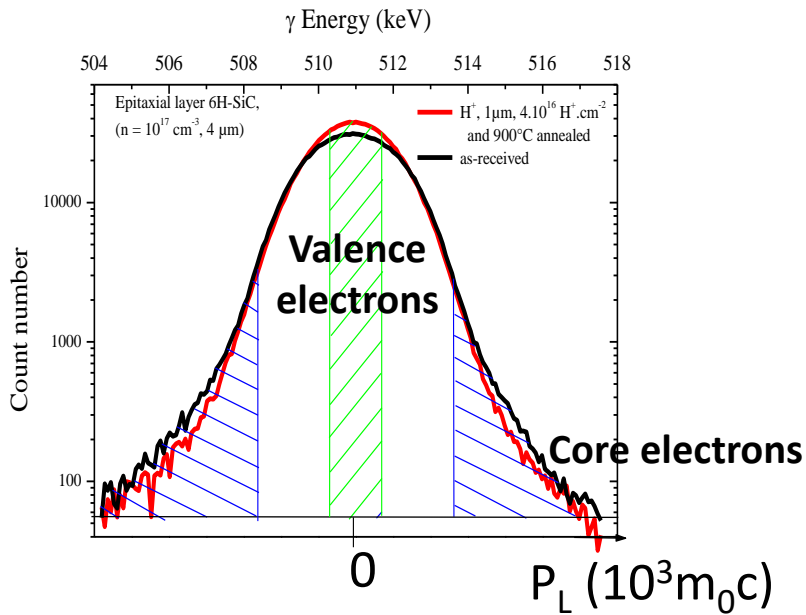
Temps de vie des positons $\tau \propto 1/n_{e^-}$

n_{e^-} : densité électronique



Fraction d'annihilation avec les électrons de cœur (fort moment) \searrow

Experimental Spectra in SiC with and without vacancies



S_L, W_L
Annihilation characteristics
in **Lattice** (without defects)

S_V, W_V
Annihilation characteristics
of **Vacancy**

Vacancies
→ $W \searrow, S \nearrow$

S = annihilation fraction of $e^- e^+$ with low momentum,
 W = annihilation fraction of $e^- e^+$ with high momentum,

$$S = A_S / A_T$$

$$W = W_L + W_R = (A_{WL} + A_{WR}) / A_T$$

Objective : Optimisation de la production des centres N-V⁻ dans le diamant



ANR-07-NADIA

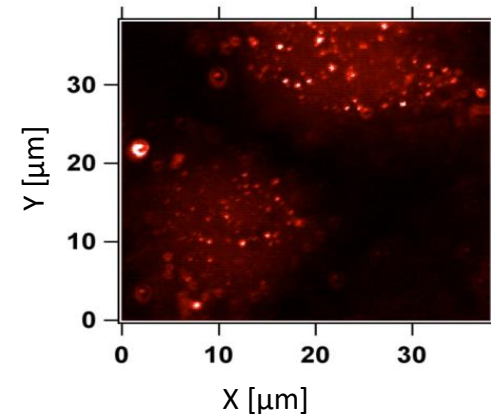
Nanodiamonds containing NV color centers as fluorescent bioprobes

Advantages:

- Emission in the red and near IR
- Photostability
- Low cytotoxicity

However, for a large scale use:

Improve NV content in nanodiamonds in order to increase brightness

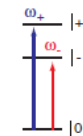


NV- diamond nanoparticles in a cell [1]

⇒ Study of the optimal conditions for efficient production of NV in diamond **by irradiation** using **PL and PAS**

⇒ Interest for ultrasensitive magnetometry, collective quantum memories and hybrid quantum circuits [2].

Coherence time of the NV⁻ spin states \approx 2ms [3]



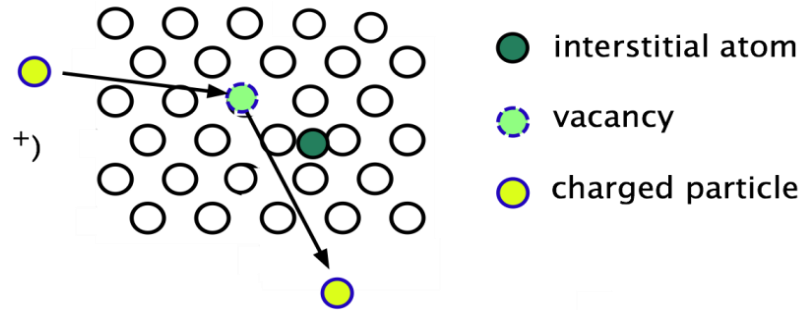
[1] O. Faklaris et al., *Small*, vol 4, 2236(2008); [2] Y.Kubo et al, *Phys. Rev. Lett.* **105** p 140502 2010); [3] G. Balasubramanian et al., *Nature Mater.* **8**, 383 (2009).

- Substitutional nitrogen-rich diamond:**

Type Ib Element Six [100] bulk single crystals

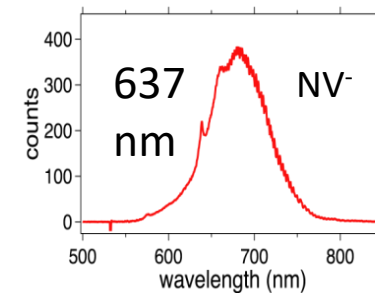
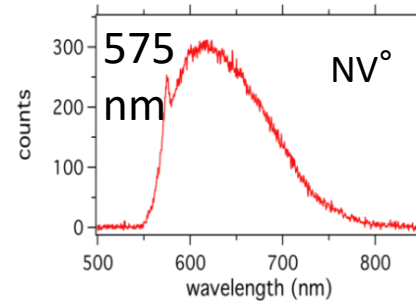
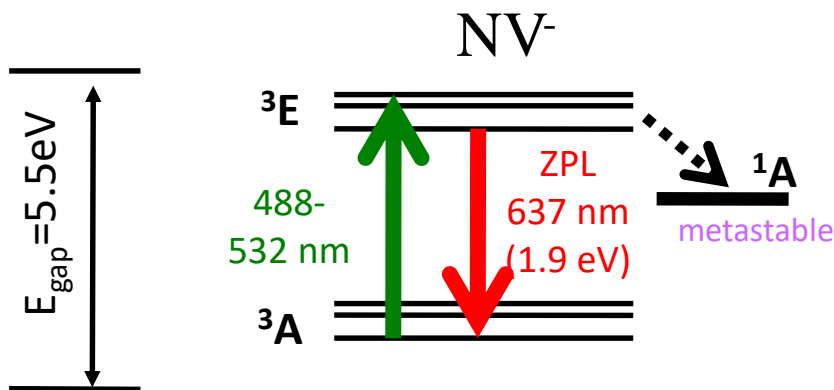
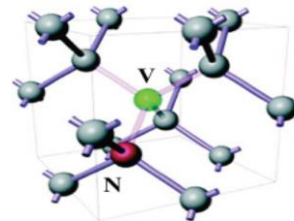
- Vacancy creation**

-irradiations : 2.4 MeV H⁺ (CEMHTI)
at RT, fluences 1.10¹² -1.10¹⁷ cm⁻²



- NV formation**

-annealing for vacancy migration [1] and NV binding [2]



[1] L. Allers, A.T. Collins, J. Hiscock, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 228.

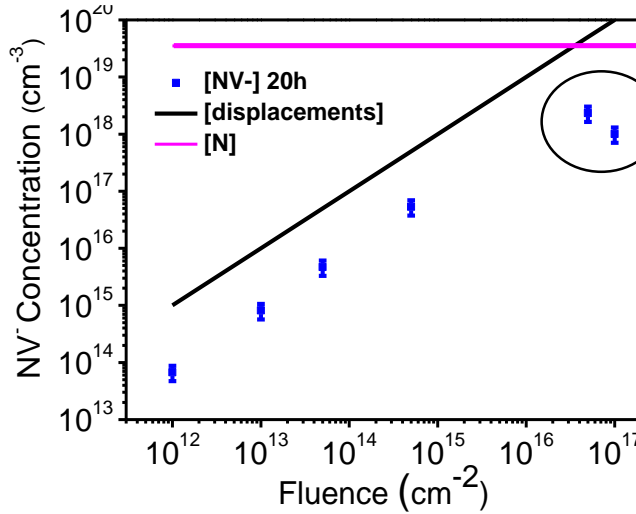
[2] N.B. Iakoubovskii, G.J. Adrianenssens, *J. Phys. C.* 13 (2001) 6015.

NV- formation PL and PAS

1 / PL (LPQM)



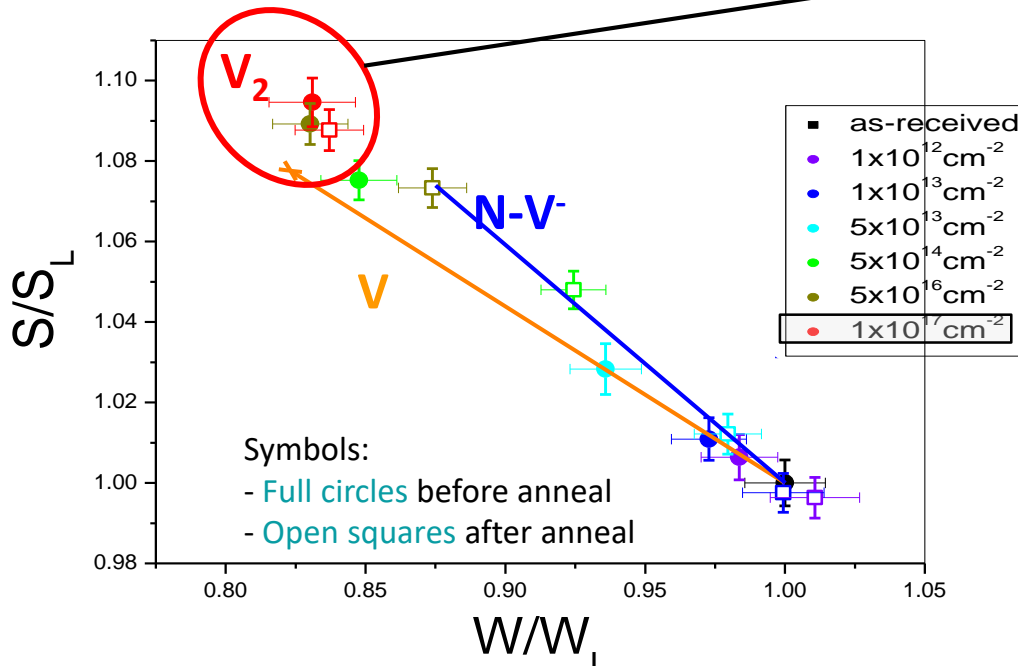
800°C, 20 hours



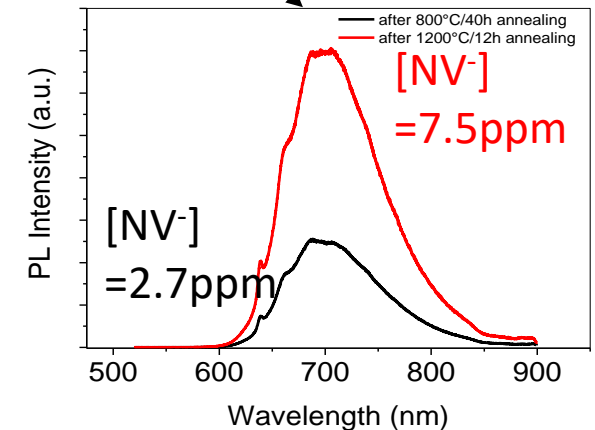
Saturation

$$[V-N]_{\text{max}} = 13 \text{ ppm for } 5.10^{16} \text{ cm}^{-2}$$

2 / PAS vacancy defects (CEMHTI)



- High fluence production of V and V₂ and only V are transformed into N-V- if annealing is performed at 800C
- When annealing at 1200C V₂ → V-N- but [NV⁻] remains lower



[1] J. Botsoa, F Treussart, MF Barthe et al Phys. Rev.B 84 (2011) 125209

La fusion : ITER, DEMO

~ 10 ans : démarrage de ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)

⇒ faisabilité de produire de l'énergie par la fusion atomique



Tungstène pour le **divertor** ?

Hauts flux de H et He (plasma)

+

neutrons 14 MeV

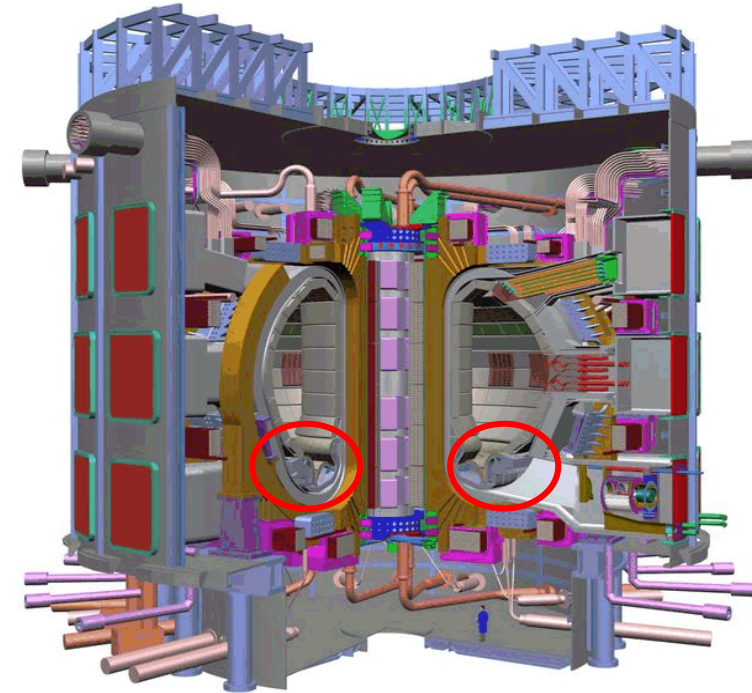
(défauts d'irradiation + H et He par (n,p) et (n,α))

+

températures élevées (~1000 °C)

OBJECTIF

⇒ Comportement du tungstène en conditions extrêmes (He, H ,
défauts lacunaires)



Virgin sample : annealed 1500°C/1h/ArH₂

³He 800 keV irradiation (range 1.6 μm)

Fluence from 10¹⁴ (10⁻³ dpa) to 5x10¹⁶ cm⁻² (0.1 dpa)

➔ One single type of defect

Positron Lifetime

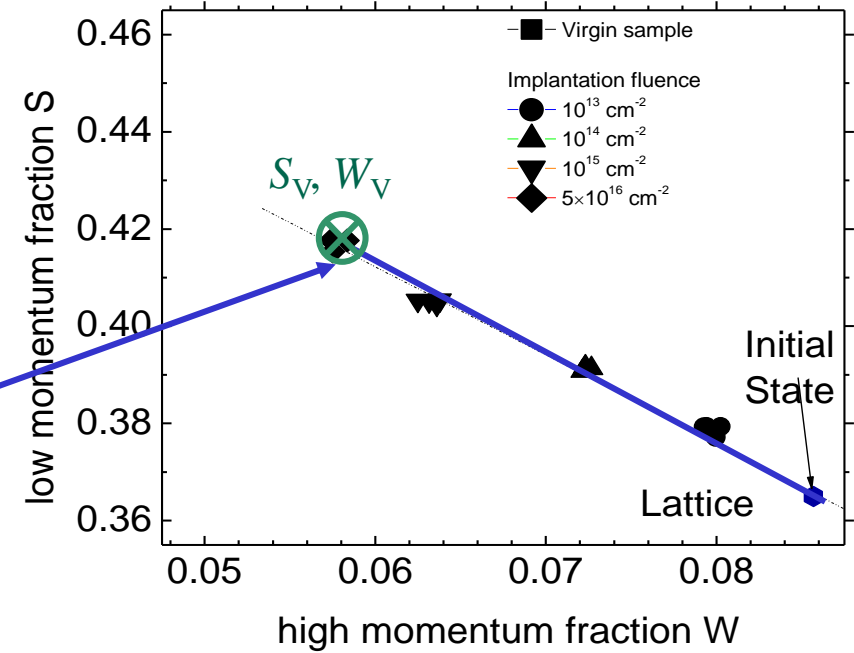
In agreement with calculations

$\tau = 200 \pm 0.4 \text{ ps}$ $I = 98 \pm 0.2\%$, [3]

$\tau_{V\text{Calc}} = 200 \text{ ps}$ [2]

PLEPS

Single vacancy (V)



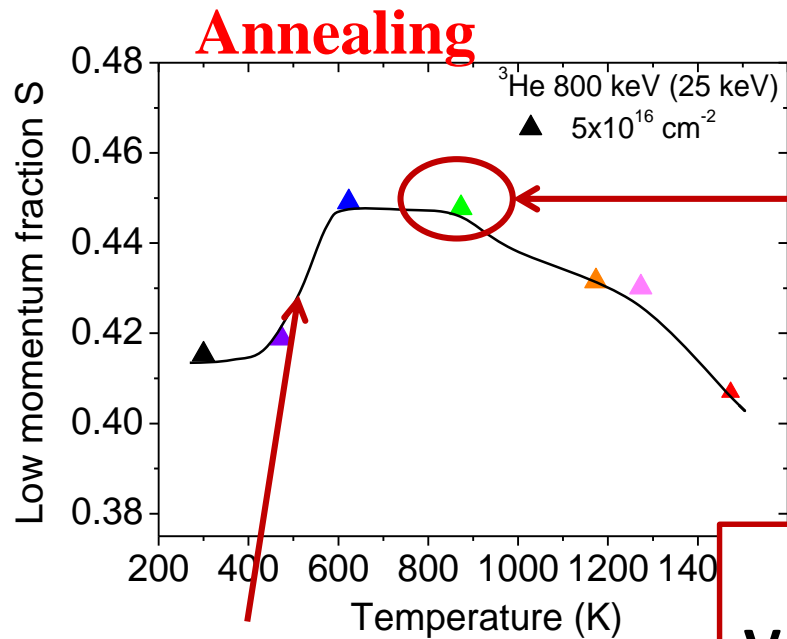
[1] A Debelle, MF Barthe et al, JNM.376 (2008) 216; [2] T. Troev, E. Popov, et al, NIMB 267, (2009), 335; [3] P.E. Lhuillier, MF Barthe et al., PSS,C6, (2009), 2329, [4] C.Becquart, et al JNM 403, Issues 1-3, 2010, 75-88

After annealing Single vacancy → V-clusters in W

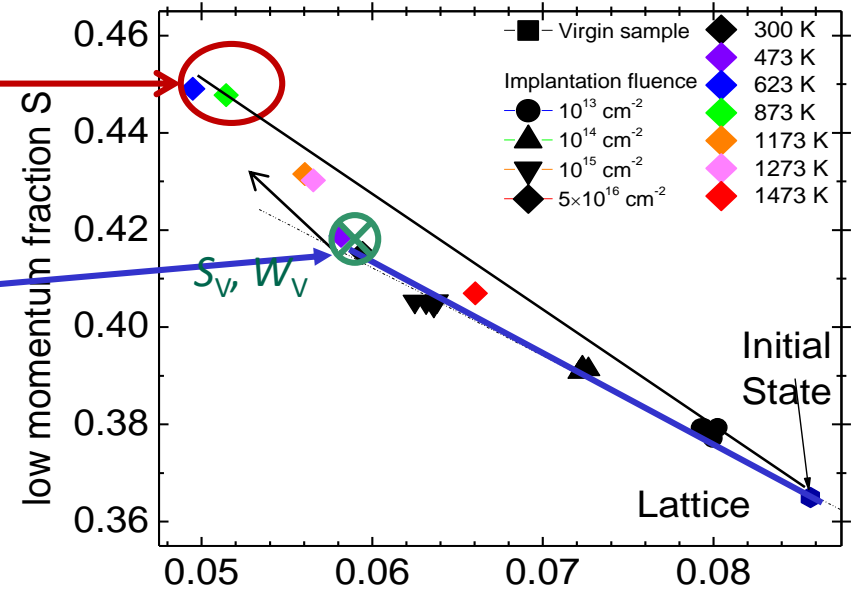
Virgin sample : annealed 1500°C/1h/ArH₂
³He 800 keV irradiation
 Fluence 5x10¹⁶ cm⁻² and annealing

→ One single type of defect

Single vacancy (V)



V-clusters
V_N with N>30 [2]



At 873K Positron Annihilation Lifetime Spectrometry with PLEPS [3]

Mean lifetime	1 st component		2 nd component	
τ_m (ps)	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)
331	176	54	458	45

V migration, 473-623K
 $E_m(V) = 1.66$ eV [4]

[1] A Debelle, MF Barthe et al, JNM.376 (2008) 216; [2] T. Troev, E. Popov, et al, NIMB 267, (2009), 335; [3] P.E. Lhuillier, MF Barthe et al., PSS, C6, (2009), 2329, [4] C.Becquart, et al JNM 403, Issues 1-3, 2010, 75-88

- Irradiations avec des électrons de 1 à 2.5 MeV à différentes fluences $5 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ ($\sim 25^\circ\text{C}$) VDG LSI (Palaiseau)

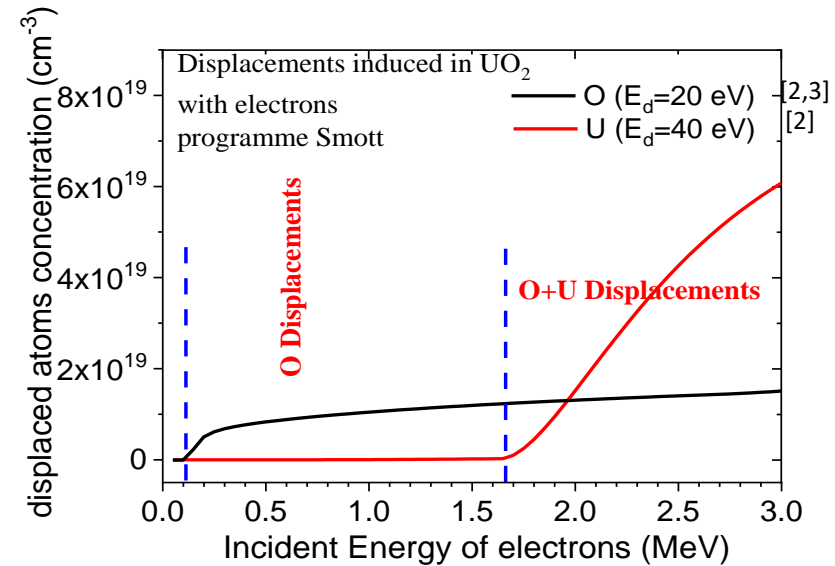
- Calculs : Smott Program [1]

- électron $< 1.6 \text{ MeV}$:

seuls les atomes O peuvent être déplacés
zone endommagée $\sim 400 \mu\text{m}$

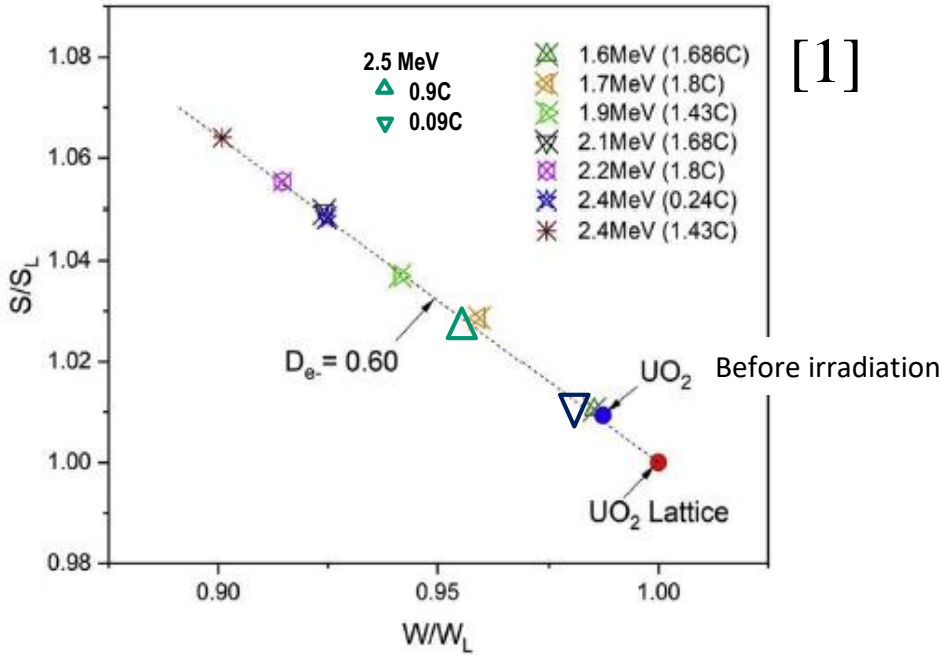
- électron $> 1.7 \text{ MeV}$:

déplacement des atomes O et U
zone endommagée $\sim 260 \mu\text{m}$ (réseau U)



Theo. $E_d(\text{U})=50\text{eV}$ [3]

[1] Dunlop A., Lesueur D., Dural J., NIM-B **42**, 182 (1989); [2] J.Soullard, J.Nucl. Mater **135** (1985) 190-196.; [3] C. Meis, J. Nucl. Mater **341** (2005) 25-30.



Accélérateur de positons lents : 0.5 – 25 keV
Élargissement Doppler à 300K

- Lacunes détectées pour $E_{e^-} > 1.6$ MeV
- D : Droite Caractéristique de l'annihilation dans un type de défauts lacunaires V?

Calculs DFT des temps de vie des positons dans UO₂ [2]

	Charge	Lifetime PSN+GC (ps)
Lattice		167
V _O	0	199
V _O	2-	195
V _U	0	304
V _U	4-	293
V _U +V _O	0	306
V _U +V _O	2-	301
V _U +2V _O (100)	0	304
V _U +2V _O (110)	0	313
V _U +2V _O (111)	0	316
2V _U	0	318
2V _U	8-	289
2V _U +2V _O	0	339
2V _U +2V _O	4-	319
2V _U +4V _O	0	329
2V _U +4V _O	2-	365

Temps de vie des positons $\tau_V = 310 \pm 10$ ps

V? = défaut lacunaire contenant V_U

[1] Mohun et al. / Acta Materialia 164 (2019) 512-519

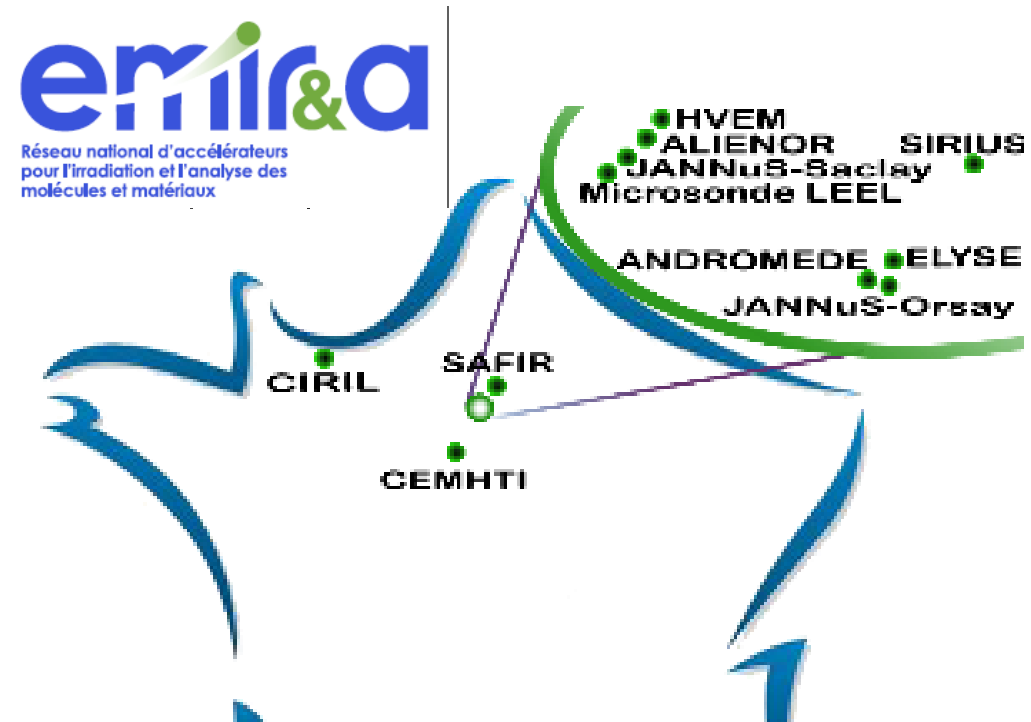
[2] J. Wiktor et al Phys. Rev. B **90**, 184101 (2014)

11 plateformes

- ALIENOR, NIMBE, Paris-Saclay
- ANDROMEDE, IJCLab, Orsay
- CIRIL@GANIL, CIMAP, Caen
- Cyclotron and Pelletron, CEMHTI, Orléans
- ELYSE, ICP, Orsay
- HVEM, SRMA, CEA, Saclay
- JANNuS-Orsay, IJCLab, Orsay
- JANNuS-Saclay, SRMP, CEA, Saclay
- Microsonde LEEL, NIMBE, Paris-Saclay
- SAFIR, INSP, Paris
- SIRIUS, LSI, Palaiseau

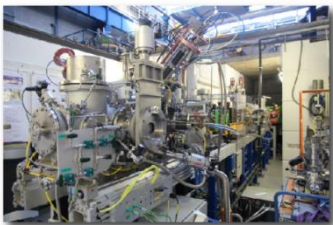
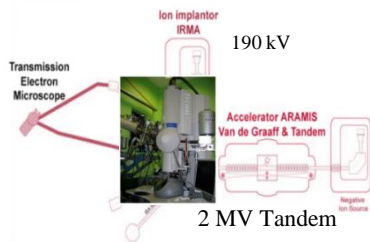
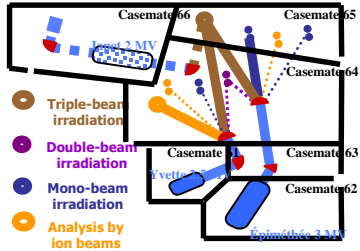
Soutenu par

- CNRS
 - INP – INC – IN2P3
- CEA
 - DEN
- Ecole Polytechnique
- Université de Caen



Call for experiments deadline 22/11/2021

<http://emir.in2p3.fr/>



ions

JANNuS – Saclay – SRMP

triple beams

irradiation and implantations simultaneously
in situ RAMAN and RBS, NRA, ERDA

JANNuS – Orsay – IJCLab

Double beam, energy range

In situ TEM and RBS

CEMHTI

Middle and high-energy light ions

large range

In situ RBS, NRA and variable temperature, *in situ* Raman, *in situ* mechanical stress

CIMAP – GANIL

swift heavy ions (very high energy)

large range, effects dominated by electronic excitations

In situ X-ray diffraction, infrared, UV-visible spectroscopies, gas emission

SAFIR – INSP

Middle range light ions

In situ RBS, NRA, NRP, MEIS

Microsonde LEEL-NIMBE

Middle energy light ions, microbeam

RBS/EBS, NRA, ERDA, PIGE, PIXE and ERCS, operando

electrons

SIRIUS – LSI

large irradiated area, energy range

In situ : electric, magnetic, optic properties

HVEM – SMRA

In situ imaging of structural evolution

ELYSE – ICP

4-9 MeV Pulsed beam <10 ps UV-Vis spectrophotométry

ALIENOR - NIMBE

10 MeV pulsed beam 10-200ns



- **Un ensemble unique** : 3 types d'accélérateurs de particules (ions, positons)
 - ➔ Irradiations, implantations, activation + PAS, IBA

- **accueil d'équipes extérieures**

Etudier la Radiolyse (alpha)
général de l'endommagement
Caractériser des matériaux



- **Activités de recherches propres**

- *Propriétés des défauts induits : formation (Ed), migration, agglomération, interaction impuretés (He, Xe, H...),*

- dans les matériaux pour l'électronique : Diamant : centres photoluminescents, SiC, GaN : défauts natifs ou induits par irradiation, interfaces

- Dans les matériaux pour le photovoltaïque : Pérovskites hybride

- dans les matériaux pour le nucléaire : UO₂ : identification des défauts lacunaires, rôle sur la diffusion/piégeage des gaz (He et gaz rares), W dans ITER : évolution de la microstructure, comportement de He et H

- *Interfaces sorption, diffusion des éléments légers*

- *développements de radioisotopes pour l'imagerie médicale*

Merci pour votre attention

Les acteurs

D. Baux, A. Bellami, J. Botsoa, E. Briaud, P. Casero, I. Da Silva, P. Desgardin, J. Joseph, W. Hate, P. Rifard, P. Sigot, T. Sauvage, O. Wendling

Avec le support de

S. Bouillon, D. Chaulin, P. Dom,

Post-doctorants, Doctorants, stagiaires.....

