



HAL
open science

Développement d'un système de mesure ultra-compact à coïncidences électron/photon pour la détection et la caractérisation de radionucléides du xénon

Vincent Thomas

► **To cite this version:**

Vincent Thomas. Développement d'un système de mesure ultra-compact à coïncidences électron/photon pour la détection et la caractérisation de radionucléides du xénon. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS454 . tel-02418010

HAL Id: tel-02418010

<https://theses.hal.science/tel-02418010>

Submitted on 18 Dec 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Développement d'un système de mesure ultra-compact à coïncidences électron/photon pour la détection et la caractérisation de radionucléides du xénon

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

Commissariat à l'Énergie Atomique et Aux Énergies Alternatives
Direction des Applications Militaires (CEA-DAM)

École doctorale n°576 Particules, Hadrons, Énergie, Noyau, Instrumentation, Imagerie,
Cosmos et Simulation (PHENIICS)

Spécialité de doctorat : Imagerie médicale et radioactivité

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 15 Novembre 2019, par

Vincent THOMAS

Composition du Jury :

Elias Khan Professeur, Université Paris Saclay	Président du jury
Gilles Ban Professeur, ENSICAEN	Rapporteur
Abdel-Mjid Nourreddine Professeur, IPHC	Rapporteur
Philippe Cassette Chercheur, LNHB	Examineur
Pierre-Yves Meslin Chercheur, IRAP	Examineur
Anne de Vismes Ott Chercheur, IRSN	Examineur
Vincent Méot Chercheur, CEA-DAM	Directeur de thèse
Olivier Delaune Chercheur, CEA-DAM	Invité
Gilbert Le Petit Conseiller scientifique, CEA-DAM	Invité

Les opinions exprimées dans ce document sont celles de l'auteur et ne représentent pas nécessairement celles de la commission préparatoire de l'Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (OTICE).

Table des matières

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xix
Glossaire et acronymes	xxiii
Introduction	1
1 GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Bases de physique nucléaire	6
1.1.1 Processus de transformations nucléaires	6
Décroissance α	6
Décroissances β	7
Décroissance par capture électronique	8
Transitions γ	9
Émission de photon γ	9
Conversion interne	10
1.1.2 Phénomènes secondaires aux transformations nucléaires	10
Vacances dans la couche K	10
Rendement de fluorescence de la couche K	10
Photons X de la couche K	11
Électrons K-Auger	12
1.1.3 Interaction photon matière	12
L'effet photoélectrique	12
La diffusion Compton	14
La création de paire	14
Coefficient d'atténuation	15
1.1.4 Interaction des particules chargées avec la matière	16
1.2 La mesure de la radioactivité	16
1.2.1 Caractéristiques générales d'un spectre γ	16
1.2.2 Notion de Région d'Intérêt (ROI)	17
1.2.3 Cas de la mesure à bas niveau d'activité	18
1.3 Le bruit de fond en mesure de radioactivité	19
1.3.1 La radioactivité environnementale	20
1.3.2 Le ^{222}Rn et ses descendants	20
1.3.3 Contribution des muons sur le bruit de fond	23
1.4 La limitation des essais nucléaires dans le monde	23
1.4.1 Le Traité de Non-Prolifération des armes nucléaires	23
1.4.2 Le Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires	24
1.4.3 Le Traité sur l'Interdiction des Armes Nucléaires	24
1.4.4 Le Système de Surveillance International	24
1.4.5 Les stations radionucléides gaz intégrées au SSI	25
Le système ARIX	25

Les systèmes SAUNA	26
Les systèmes SPALAX et SPALAX-NG	27
1.4.6 Autres systèmes non intégrés à l'IMS	30
Le système ARSA	30
Le TECZT (Two Element CZT)	30
Les détecteurs de type phoswich	31
Détecteur à diode silicium de type PIN	33
Le système NaI(Tl) + PIPSBox™	34
1.5 Problématiques et enjeux de la thèse	34
1.5.1 La dilution atmosphérique	34
1.5.2 Les autres sources de production de radionucléides du xénon	36
1.5.3 Méthode de discrimination d'un événement (nucléaire ou civil)	37
1.6 Enjeux des présents travaux	38
2 CONCEPTION ET MODÉLISATION DU SYSTÈME MARGOT	41
2.1 Introduction	43
2.2 Choix de la technique de mesure : spectrométrie en coïncidence électron-photon	43
2.2.1 Principe de la spectrométrie en coïncidences	44
2.2.2 Caractéristiques générales d'un spectre de coïncidences	45
2.3 Émissions des 4 radionucléides d'intérêt (xénon)	47
2.3.1 Le ^{131m}Xe	48
2.3.2 Le ^{133m}Xe	48
2.3.3 Le ^{133}Xe	49
2.3.4 Le ^{135}Xe	49
2.3.5 Bilan des différentes émissions d'intérêt	50
2.4 Cellule de gaz et optimisation du volume	50
2.5 Choix du détecteur à photons	50
2.5.1 Généralités	51
2.5.2 Scintillateurs inorganiques : état de l'art	55
2.5.3 Conclusion	59
2.6 Choix du détecteur à particules chargées	60
2.6.1 Généralités	60
2.6.2 Semi-conducteur retenu : silicium pur	61
2.6.3 Intérêts de segmenter un détecteur semi-conducteur	62
2.7 Modélisation du système de détection sous Geant4 et simulations	63
2.7.1 Présentation de Geant4	64
2.7.2 Définition des matériaux	65
2.7.3 Modélisation du système de détection MARGOT	65
Gestion des détecteurs : volumes sensibles	67
2.7.4 Définition des sources radioactives et statistiques	67
2.7.5 Gestion d'un run, notion d'événement	68
2.7.6 La simulation Monte Carlo dans Geant4	70
2.7.7 Multithreading	70
2.7.8 Approximations et limites	71
2.7.9 Fonctionnement du code de simulation développé	71
2.7.10 Exemple d'application : cas du $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$	72
2.8 Simulation des spectres de coïncidences NaI(Tl)/silicium	74
2.8.1 Le ^{131m}Xe	74
2.8.2 Le ^{133m}Xe	76
2.8.3 Le ^{133}Xe	78
2.8.4 Le ^{135}Xe	80
2.9 Interférences	81
2.9.1 Interférences croisées	81

2.9.2	Interférences avec le ^{222}Rn	84
2.9.3	Traitement des interférences : approche matricielle	86
	Incertitudes	87
2.10	Simulations des rendements de détection du système MARGOT	88
2.10.1	Reconstruction du dépôt partiel en énergie d'un photon dans les deux détec- teurs NaI(Tl)	88
	Photons K-X à 33 keV	88
	Photons γ à 81 keV	89
	Photons γ à 249,6 keV	89
	Gains théoriques sur le rendement de détection en coïncidence	90
2.10.2	Influence du seuil de coupure sur le rendement de détection des détecteurs au silicium	90
	Rendement de détection des particules β	90
	Multiplicité entre les pixels de silicium	91
	Coïncidences silicium/silicium	92
2.10.3	Influence de la composition et de la pression du gaz échantillon sur le rende- ment de détection des siliciums	93
3	CHOIX DE L'ÉLECTRONIQUE D'ACQUISITION ET DÉVELOPPEMENT D'UN RÉSEAU DE COMMUNICATION	95
3.1	Introduction	96
3.2	Préamplificateurs	96
3.3	Modules d'alimentation basses et hautes Tensions	98
3.4	Électronique d'acquisition ultra-compacte : le Pixie-NET TM	99
3.4.1	Principe et réglages des filtres numériques	100
3.5	Développement d'un réseau de communication PTP	101
3.5.1	IEEE 1588 Precision Time Protocol (PTP)	101
	OWTT versus TWTT	102
	Approximations et erreurs dues à l'asymétrie de la communication	103
3.5.2	Synchronisation des Pixie-NET TM	104
3.5.3	Sélection du commutateur réseau et validation du protocole IEEE 1588	105
	Test de la configuration horloge externe partagée	106
	Test du switch NetGear Prosafe GS108	107
	Test du commutateur Dell PowerConnect 2216	107
	Test du commutateur Dell PowerConnect 2816	108
	Test du commutateur PTP Moxa EDS-405A	108
3.6	Algorithme d'analyse	110
3.6.1	Format des fichiers de données	110
3.7	Automatisation des acquisitions et des analyses	113
3.8	Test de la chaîne d'acquisition avec un prototype simplifié du système MARGOT	116
3.8.1	Étalonnage des paramètres de la chaîne d'acquisition	117
	Étalonnage des voies NaI(Tl)	117
	Comparaison NaI(Tl) et CeBr ₃	120
	Pixels de silicium	120
3.8.2	Mesure d'un échantillon de $^{131\text{m}}\text{Xe}$	121
3.9	Synthèse	123
4	ÉTALONNAGE ET PERFORMANCES DU SYSTÈME MARGOT	125
4.1	Présentation du système MARGOT	126
4.2	Volumétrie et test d'étanchéité	128
4.3	Étalonnage en énergie	129
4.3.1	Pixels de silicium	130
4.3.2	Détecteurs au NaI(Tl)	132

4.4	Correction de la dérive en température	135
4.5	Optimisation de la fenêtre de coïncidences	139
4.6	Coïncidences silicium/silicium	141
4.7	Coïncidences NaI(Tl)/NaI(Tl)	142
4.8	Mesures de gaz étalons	143
4.9	Correction du temps mort dans les Pixie-NET™	145
4.10	Effet mémoire du système MARGOT	146
4.11	Limites de détection du système MARGOT	147
4.12	Activité Minimale Détectable (AMD)	148
4.13	Concentration Minimale Détectable (CMD)	149
4.14	CMD atteintes en condition MINOS	149
4.15	Comparaison aux autres systèmes de détection des radionucléides	151
4.16	Synthèse	153
	Conclusion et perspectives	155
	Bibliographie	161
	Remerciements	177
A	Notations de Siegbahn et de l'IUPAC	181
B	Rendements de fission de ^{235}U et du ^{239}Pu	183
C	Le Système de Surveillance International	185
D	Autres systèmes modélisés	187
D.1	Système « CeBr ₃ et silicium dopé au lithium »	187
D.2	Système « NaI(Tl), silicium et silicium dopé au lithium »	188
D.3	Système « NaI(Tl), et double PIPSBox™ »	189
E	Banc de volumétrie	191
F	Publications	193

Liste des figures

1	Frise chronologique répertoriant les essais nucléaires effectués dans le monde, de 1945 à 2017. Source : <i>Nuclear Explosion DataBase</i> (NEDB) [Bennett et al., 2010].	1
2	Nuage radioactif relâché de façon accidentelle suite à l’essai nucléaire souterrain <i>Banberry</i> au Nevada, le 18 décembre 1970. Ce test était enterré à 275 mètres de la surface et avait une puissance de dix kilotonnes équivalent TNT. Source : National Nuclear Security Administration (NNSA).	2
3	Le système SPALAX, développé par le CEA-DAM et intégré au SSI.	3
1.1	Exemples d’un spectre typique β^- (gauche) et β^+ (droite).	8
1.2	Dans le cas des atomes de plomb, la section efficace de l’effet photoélectrique décroît de plusieurs ordres de grandeurs avec l’énergie des γ . Le pouvoir d’arrêt photoélectrique du plomb décroît de plus de 2 000 fois dans la plage d’énergie représentée. Cette décroissance impressionnante est toutefois freinée par le franchissement des seuils d’interactions du photon avec les électrons des couches L et K les plus internes de l’atome. Source : ©IN2P3.	13
1.3	Schéma du processus photoélectrique. Après l’éjection du photoélectron, un réarrangement électronique s’opère; conduisant à l’émission d’un photon de fluorescence ou à l’émission d’un électron Auger.	13
1.4	Schéma du processus de la diffusion Compton.	14
1.5	Schéma du processus de création de paire.	15
1.6	Coefficient d’atténuation massique d’un détecteur iodure de sodium dopé au thallium (NaI(Tl)) en fonction de l’énergie du flux de photons incident. Source : INFN.	16
1.7	Fonction de réponse (échelle logarithmique) d’un détecteur CdTe irradié par un flux de photons mono-énergétiques à 50 keV. Le comptage brut est représenté en vert, le bruit de fond en bleu, et le comptage net en rouge. Source : [Krumrey et al., 2006].	17
1.8	Trois histogrammes de mesures d’émission γ sur un spectromètre germanium haute pureté. 1. : mesure d’un étalon de ^{137}Cs pendant 55 000 s. 2. : mesure d’un échantillon faiblement actif en ^{137}Cs pendant 250 000 s. 3. : mesure d’un bruit de fond pendant 260 000 s. La zone ombragée bleue correspond à la ROI du ^{137}Cs . Dans cette ROI : le comptage est très largement dominé par des événements attribuables au ^{137}Cs (<i>i.e.</i> $C \approx C_{\text{net}}$) lors de la mesure d’un étalon (histogramme 1), le comptage est attribuable uniquement à des événements de bruit de fond radioactif (<i>i.e.</i> $C = B$) lors d’une mesure de bruit de fond (histogramme 3). Enfin, le comptage est conjointement attribuable aux événements de bruit de fond et à l’échantillon lors de la mesure d’un échantillon faiblement actif (histogramme 2). Image tirée de [Cagniant, 2015].	19
1.9	Famille radioactive du ^{238}U . Image tirée de [Bé et al., 2008a].	22
1.10	Schéma de principe du système de détection utilisé dans le procédé ARIX. D’après [Popov et al., 2005].	26
1.11	Schéma du système de détection utilisé dans le procédé SAUNA. D’après [Ringbom et al., 2003].	27
1.12	Principe de fonctionnement du procédé SPALAX. D’après [Topin et al., 2015].	28

1.13 Gauche : détecteur PIPSBox™ posé sur la fenêtre d'entrée d'un détecteur germanium de type BeGe. Centre : détecteur PIPSBox™ ouvert (sans les fenêtres de carbone). Droite : détecteur PIPSBox™ complet. Image tirée de [Le Petit et al., 2015].	29
1.14 Schéma de principe du système SPALAX-NG. Deux compresseurs en parallèle vont échantillonner l'air atmosphérique. À l'instar du procédé SPALAX, l'air comprimé va traverser un jeu de membranes de perméation, puis sera purifié (<i>i.e.</i> séparation xénon/radon) avant d'être concentré dans une colonne de zéolithe de type Ag@ZSM-5 [Deliere, 2015]. Les mesures se font en coïncidence entre le détecteur GeHP (mesure des photons) et la PIPSBox™ (mesure des électrons). L'ajout d'un veto cosmique et d'un blindage au plomb permet de réduire considérablement le bruit de fond spectral. Image tirée de [Cagniant et al., 2017].	29
1.15 Schéma de principe du système de détection utilisé dans le procédé ARSA. Haut : schéma d'une cellule β , incluant ses deux photomultiplicateurs, le tube d'injection du gaz échantillon, et le conduit de transfert de la source d'étalonnage. Bas : diagramme de l'ensemble du système de détection. Les quatre cellules β sont insérées dans entre les deux NaI(Tl) usinés en fonction. D'après [McIntyre et al., 2001].	30
1.16 Photographie du système TECZT [Ranjbar et al., 2017].	31
1.17 Histogramme de coïncidence du ^{135}Xe obtenu avec le système TECZT [Ranjbar et al., 2017].	31
1.18 Schéma de principe du détecteur phoswatch proposé par [Hennig et al., 2009a].	32
1.19 Schéma de principe du détecteur WASPD développé à l'OSU [Alemayehu et al., 2014].	32
1.20 Gauche : vue interne de la cellule gaz du détecteur 24 x Si-PIN. Droite : vue externe. Images tirées de [Cox et al., 2013].	33
1.21 Gauche : détecteur PIPSBox™ inséré dans la fente d'un NaI(Tl) usiné à cet effet. Droite : Vue interne du détecteur PIPSBox™ . Images tirées de [Le Petit et al., 2013].	34
1.22 Facteur de dilution à appliquer à l'activité atmosphérique mesurée à une certaine distance du point source pour remonter à l'activité initiale. Ces calculs ont été effectués avec le modèle de transport atmosphérique proposé par [Eslinger et al., 2015] (pour un temps d'échantillonnage de 12 h).	36
1.23 Activités volumiques (moyenne sur une année) du ^{133}Xe . Calculs basés sur deux ans de données simulées. Les stations radionucléide gaz du SSI sont indiquées en noir. Figure tirée de [Achim et al., 2016].	36
1.24 Comparaison des activités volumiques (moyenne sur un an) en ^{133}Xe simulées (en bleu) et mesurées (en rouge) au niveau du sol pour différentes stations de mesures radionucléide gaz du SSI. Figure tirée de [Achim et al., 2016].	37
1.25 Diagrammes de corrélation des rapports isotopiques des données génériques annuelles des émissions des radionucléides provenant des centrales nucléaires pour différents types d'émission (émission continue, rejet prompt, combinaison des deux). La ligne centrale en pointillés est la « droite de Kalinowski » : tous les points situés à sa gauche sont d'origine civile, ceux à droite d'origine militaire. À droite, chaque point est une signature typique d'une explosion nucléaire et les lignes associées correspondent à leur décroissance dans le temps. Sur la gauche, les points correspondent aux rejets civils (données répertoriées). La croix correspond à leur moyenne logarithmique (en négligeant les rejets aberrants). Les points connectés suivent le cycle de fonctionnement triennal d'un réacteur à eau légère, et le grand carré marque sa valeur d'équilibre atteinte après quelques semaines de fonctionnement en régime permanent. Images tirées de [Kalinowski and Tuma, 2009].	37

2.1	Principe de la mesure en coïncidence. Un noyau va décroître et l'atome va émettre un EC (en bleu) ainsi qu'un photon X (en rouge) : si l'EC et le photon X associé sont tous deux détectés simultanément, cet événement sera représenté par un point dans un histogramme 2D, ayant pour abscisse l'énergie déposée par l'électron dans le détecteur 2 (cylindre bleu) et pour ordonnée celle déposée par le photon X dans le détecteur 1 (cylindre rouge). En revanche si une seule particule est détectée, l'événement est perdu.	45
2.2	Schéma de décroissance du ^{60}Co . Source : [Bé et al., 2006].	45
2.3	Acquisition de 1 h avec une source ponctuelle de ^{60}Co placée entre deux détecteurs NaI(Tl). Haut : fonction de réponse de chaque NaI(Tl). Milieu : Histogramme 2D de coïncidence. Bas gauche : projection selon l'axe Z de l'histogramme du milieu. Bas droite : vue de dessus. Les ROI de coïncidences à 1173 et 1332 keV sont visibles, ainsi que les diffusions Compton (anti-diagonales).	46
2.4	Schémas de décroissance simplifiés des quatre radionucléides du xénon d'intérêt.	47
2.5	Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du $^{131\text{m}}\text{Xe}$ (1 million de désintégrations).	48
2.6	Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ (1 million de désintégrations).	48
2.7	Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133}Xe (1 million de désintégrations).	49
2.8	Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{135}Xe (1 million de désintégrations).	49
2.9	Principe d'un détecteur à scintillation. Le matériau scintillant est couplé à un PMT. Un photon incident va interagir dans le cristal en excitant les électrons. Lors de la relaxation, des photons de fluorescence sont émis et vont générer à leur tour dans la photocathode (généralement du quartz), par effet photoélectrique, des électrons. Ces électrons sont accélérés vers plusieurs dynodes et produisent une cascade d'électrons secondaires. La charge totale est collectée à l'anode. Crédit : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photomultiplicateur.svg	53
2.10	Variations du temps de décroissance d'un détecteur BGO en fonction de la température du cristal. Image tirée de [Mykhaylyk et al., 2017].	54
2.11	Comparaison des résolutions en énergie d'un détecteur $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, d'un CeBr_3 et d'un NaI(Tl) avec utilisation d'une source de ^{137}Cs . Dans le cas du $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, les pics du ^{138}Ba (fils du ^{138}La présent dans le $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$) et du $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (fils du ^{137}Cs) se chevauchent. Figure tirée de [Quarati et al., 2013].	57
2.12	Comparaison des résolutions en énergie à 661,7 keV de différents scintillateurs inorganiques. La valeur mesurée est indiquée à côté de chaque pic. Image tirée de [Shah et al., 2010].	57
2.13	Vue éclatée du système de détection MARGOT modélisé sous Geant4. Le gaz est injecté dans la partie centrale à l'aide d'un tube en acier inox (non représenté ici).	66
2.14	Simulation sous Geant4 de la réponse du prototype développé à la décroissance d'un million de noyaux de $^{133\text{m}}\text{Xe}$. Gauche : aucun <i>cut</i> appliqué. Droite : <i>cut</i> appliqué.	69
2.15	Simulation Geant4 de la réponse du prototype MARGOT à la décroissance d'un million de noyaux de ^{135}Xe . Gauche : résolution en énergie des différents détecteurs non prise en compte. Droite : prise en compte de la résolution en énergie de chaque détecteur (<i>i.e.</i> chaque volume sensible défini).	70
2.16	Schéma simplifié du code Geant4 développé dans le cadre de ces travaux.	71
2.17	Droite : simulation sous Geant4 du bruit de fond intrinsèque d'un détecteur $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ engendré par le ^{138}La et ses descendants. La signification des chiffres 1 à 6 est donnée dans le texte. Les données nucléaires (gauche) proviennent de [Bé et al., 2016].	72

2.18 Simulation sous Geant4 du bruit de fond intrinsèque de coïncidences de deux détecteurs LaBr ₃ (Ce) en géométrie MARGOT engendré par le ¹³⁸ La et ses descendants. La raie visible dans l'encart en rouge est la coïncidence K-X/β+EC.	74
2.19 Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{131m} Xe (1 million de désintégrations). La somme de l'énergie déposée dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs au NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.	75
2.20 Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133m} Xe (1 million de désintégrations). La somme de l'énergie déposée dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs au NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.	77
2.21 Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ¹³³ Xe (1 million de désintégrations). La somme des énergies déposées dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.	78
2.22 Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ¹³⁵ Xe (1 million de désintégrations). La somme des énergies déposées dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.	80
2.23 Histogramme de coïncidences simulé d'un échantillon contenant les 4 radioxénon (un million de désintégration par radionucléide). L'encart en bleu donne la localisation de la ROI propre de chaque radionucléide du xénon : la zone 1 est celle du ¹³⁵ Xe, la zone 2 celle du ¹³³ Xe, la zone 3 celle du ^{133m} Xe et la zone 4 celle du ^{131m} Xe.	82
2.24 Schémas de décroissance du ²²² Rn, du ²¹⁸ Po et du ²¹⁴ Po. Les données nucléaires proviennent de [Bé et al., 2008b]. Les probabilités des émissions α sont indiquées en bleu, celles des γ (non convertis) en noir, et sont exprimées en pourcentage. Le chemin de décroissance par émission β ⁻ du ²¹⁸ Po n'a pas été représenté ici en raison de sa très faible probabilité d'occurrence.	85
2.25 Spectre de coïncidences simulé du ²¹⁴ Pb seulement, avec le système MARGOT. Un million d'événements simulés. La chaîne de décroissance a été virtuellement bloquée au ²¹⁴ Bi. L'encart en rouge représente la zone dans laquelle les émissions en coïncidence des radioxénons se situent.	85
2.26 Spectre de coïncidences simulé du ²¹⁴ Bi avec le système MARGOT. Un million d'événements simulés. La chaîne de décroissance a été virtuellement bloquée au ²¹⁰ Pb. L'encart en rouge représente la zone dans laquelle les émissions en coïncidence des radioxénons se situent.	86
2.27 Illustration du chemin effectué par un photon émis dans le volume source et qui aurait effectué un dépôt d'énergie partiel dans les deux détecteurs NaI(Tl).	88
2.28 Histogramme 2D de coïncidences d'un photon à 81 keV avec lui-même (dépôts partiels dans les deux détecteurs NaI(Tl)). Un million de photons a été tiré. L'énergie de coupure E _C à 10 keV de chaque détecteur est représentée en rouge.	89
2.29 Histogramme 2D de coïncidences d'un photon à 249,6 keV avec lui-même (dépôts partiels dans les deux NaI(Tl)). Un million de photons a été tiré. L'énergie de coupure E _C à 10 keV de chaque détecteur est représentée en rouge.	89
2.30 Spectre obtenu par simulation suite à l'émission d'un million de particules β ⁻ du ¹³³ Xe.	90
2.31 Variation du rendement de détection simulé du prototype pour les deux émissions β d'intérêt, en fonction de l'énergie de coupure appliquée au silicium.	91
2.32 Multiplicités simulées entre les pixels de silicium. Gauche : électrons à 129 keV (^{131m} Xe). Droite : électrons à 199 keV (^{133m} Xe). 1 million d'événements ont été tirés pour chaque cas.	92

2.33 Spectres de coïncidences silicium/silicium simulés (1 million de désintégration par radioxénon). Gauche : ^{131m}Xe ; Droite : ^{133m}Xe	92
2.34 Influence de la composition du gaz échantillon sur le rendement de détection du système MARGOT au pic de pleine absorption en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident. Les ROI des deux radionucléides métastables sont indiquées en rouge. Paramètres de la simulation : P = 1 bar, intervalle en énergie = 10 keV sur la plage [40-500] keV, un million d'événements simulés par intervalle.	93
2.35 Influence de la composition du gaz échantillon sur le rendement de détection du système MARGOT au pic de pleine absorption en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident. Les ROI des deux radionucléides métastables sont indiquées en rouge. Paramètres de la simulation : composition du gaz : 75 % N ₂ + 25 % Xe, intervalle en énergie = 10 keV sur la plage [40-500] keV, un million d'événements simulés par intervalle.	94
3.1 Schéma simplifié d'un préamplificateur de charge, couplé en mode Courant Continu (CC) à un détecteur. C _f est la capacité de rétro-action (en pF) et R _f est la résistance de rétro-action (en Ω).	97
3.2 Gauche : Préamplificateur de charge A1422 4 voies pour semi-conducteurs (type F2). Droite : Préamplificateur de charge A1424 pour scintillateurs.	98
3.3 Gauche : module CAEN DT5423 pour alimenter en BT les préamplificateurs. Droite : module CAEN DT5521HE pour alimenter en HT les détecteurs (silicium et NaI(Tl)) (6kV/20μA pour les détecteurs au silicium, 6kV/1mA pour les détecteurs au NaI(Tl)).	99
3.4 Module d'acquisition numérique ultra-compact : le Pixie-NET™ (XIA LLC). La carte FPGA ZYNQ-7000 SoC contenue dans le boîtier est visible à droite.	99
3.5 Schéma illustrant le fonctionnement d'une voie d'entrée d'un module Pixie-NET™ . Le signal de sortie du préamplificateur est représenté par des carrés, le signal en sortie du filtre numérique rapide est représenté par des croix. Le signal en sortie du filtre numérique lent est représenté par des losanges. Lorsque le signal du filtre rapide dépasse un certain seuil (paramétrable par l'utilisateur), ici représenté par la ligne horizontale en pointillés, l'horodatage est enregistré, et l'amplitude de l'événement est ensuite calculée par le filtre lent. Image tirée de [XIA LLC, 2018].	100
3.6 Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre trapézoïdal de temps de montée L et de temps de plateau G. Image tirée de [XIA LLC, 2018].	101
3.7 Schéma de principe des messages PTP échangés entre un maître et un esclave par transfert TWTT.	102
3.8 Schéma illustrant le principe de décalage en fréquence. Deux messages identiques sont envoyés du maître vers l'esclave, espacés de $t'_1 - t_1$. Dans le cas idéal (FFO=0), le même délai entre la réception des deux messages est observé ($t'_2 - t_2 = t'_1 - t_1$).	103
3.9 Schéma de la configuration expérimentale du réseau de communication PTP développé [Hennig et al., 2018] pour le système MARGOT (représenté à gauche).	104
3.10 Schéma de décroissance du ^{22}Na [Bé et al., 2010].	105
3.11 Les différences d'horodatage de chaque événement de coïncidences sont présentées en haut à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement (afin de ne pas prendre en compte les coïncidences fortuites) et en haut à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. L'histogramme de coïncidences est présenté en bas de la figure, en échelle logarithmique. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La synchronisation entre les différents modules est ici assurée par la distribution d'une horloge externe (méthode classique).	106
3.12 Différence d'horodatage entre l'horloge maître (PN1) et esclave (PN2) observé sur les voies pulseur des deux modules, avec le protocole PTP activé. Le comptage est donné en échelle logarithmique. Les messages échangés transitaient à travers un switch non-PTP (NetGear Prosafe GS108).	107

3.13	Les différences d'horodatage de chaque événement de coïncidences sont présentées en haut à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement (afin de ne pas prendre en compte les coïncidences fortuites) et en haut à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. L'histogramme de coïncidences est présenté en bas de la figure, en échelle logarithmique. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La synchronisation entre les différents modules est assurée de façon logicielle par échanges de messages PTP <i>via</i> un commutateur Dell Power-Connect 2216 non PTP.	108
3.14	Pour chaque couple d'histogrammes, les différences d'horodatages de chaque événement de coïncidences sont présentées à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement et à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La configuration utilisée (horloge externe ou distribution <i>via</i> le réseau) dans chaque cas est précisée dans l'encart rouge en bas à droite.	110
3.15	Logigramme du code de traitement permettant l'écriture de l'arbre ROOT. Les notations utilisées sont celles de la norme ISO 5807.	113
3.16	Logigramme du code de traitement permettant la lecture de l'arbre ROOT. Les notations utilisées sont celles de la norme ISO 5807.	113
3.17	Captures d'écran de la partie « communication/paramétrisation » du logiciel MSS développé dans ces travaux.	115
3.18	Captures d'écran de la partie « analyse » du logiciel MSS développé dans ces travaux.	115
3.19	Photographie de la plaquette de silicium segmentée en quatre pixels indépendants et montée sur circuit imprimé avant montage dans la cellule en acier inoxydable du prototype I.	116
3.20	Dessin industriel du prototype I réalisé par Mirion Technologies.	116
3.21	Vue Geant4 du prototype I et du scintillateur NaI(Tl) associé. Les deux entités ont volontairement été éloignées pour plus de visibilité.	117
3.22	Courbes d'étalonnage du temps de montée RT du filtre lent d'un détecteur NaI(Tl). Ce paramètre permet de régler la résolution en énergie des pics. La durée d'acquisition pour chaque point du graphe est de 1 h.	118
3.23	Courbes d'étalonnage du FT du filtre lent d'un détecteur NaI(Tl). Ce paramètre n'a pas d'influence notable sur la résolution en énergie.	118
3.24	Courbes de réglages du temps de décroissance du préamplificateur CAEN A1424 placé entre un détecteur NaI(Tl) et un module Pixie-NET™, autour de la valeur donnée par le constructeur. Ce paramètre n'a pas d'influence notable sur la résolution en énergie.	119
3.25	Spectre de bruit de fond d'un détecteur NaI(Tl) (en noir) et du détecteur CeBr ₃ (en rouge) utilisés dans ces travaux. L'encart en vert est un zoom sur la plage en énergie d'intérêt.	120
3.26	Résolution en énergie à 59,5 keV (^{241}Am) des quatre pixels de silicium, en fonction du temps de montée du filtre énergie. Acquisition de 3 600 s pour chaque point.	121
3.27	Fonction de réponse des détecteurs du prototype 1 après injection d'un échantillon de $^{131\text{m}}\text{Xe}$. Gauche : spectre en énergie du scintillateur NaI(Tl). Droite : spectre en énergie de chaque pixel de silicium. La durée d'acquisition est 43 200 secondes.	122
3.28	Histogramme de coïncidences obtenu avec le prototype 1 suite à l'injection d'un échantillon de $^{131\text{m}}\text{Xe}$. La durée d'acquisition est 43 200 secondes.	122
4.1	Photographie de la PIXELBox avant assemblage. Le tube d'injection des gaz est situé en haut. Le bouchon pour l'insertion des sources d'étalonnage est visible en bas de l'image, l'étanchéité étant assurée par un joint torique élastomère de type <i>O-ring</i>	126
4.2	Gauche : assemblage du système MARGOT dans le laboratoire de Mirion Technologies (Belgique). Droite : vue complète du système MARGOT après assemblage.	126

4.3	Photographie du système MARGOT et de sa chaîne d'alimentation et de traitement du signal. Les câbles ont été retirés pour plus visibilité.	127
4.4	Photographie du système MARGOT relié au banc de volumétrie du laboratoire. . . .	128
4.5	Source radioactive sur mesure (Eckert & Ziegler) pour étalonner en énergie le système MARGOT. La source est directement insérée dans la cellule de mesure.	129
4.6	Fonction de réponse de chaque pixel de silicium pour une acquisition de 12 h avec une source ponctuelle d' ^{241}Am insérée et centrée dans le volume source de la PIXEL-Box TM . Le pic à basse énergie est le pic d'échappement de la raie K'_{β_1} de l'iode contenue dans les deux scintillateurs.	130
4.7	Comparaison de la fonction de réponse globale des huit détecteurs au silicium simulée et mesurée. Le rapport des spectres simulés/expérimentaux est proposé au bas de la figure.	131
4.8	Fonction de réponse du détecteur NaI(Tl) 1 pour une acquisition de 3 h avec la source ponctuelle multi- γ posée et centrée sur la fenêtre d'entrée du détecteur NaI(Tl) 1.	132
4.9	Fonction de réponse du détecteur NaI(Tl) 2 pour une acquisition de 3 h avec la source ponctuelle multi- γ posée et centrée sur la fenêtre d'entrée du détecteur NaI(Tl) 2.	132
4.10	Réponse du détecteur NaI(Tl) 1 simulée (en rouge) et expérimentale (en noir) pour une acquisition de 7 200 s avec une source ponctuelle de ^{137}Cs . L'histogramme du bas représente le rapport spectre simulé / spectre expérimental. Au delà de 800 keV, le rapport augmente significativement mais cela est dû à la très faible statistique de comptage à ces énergies (quelques coups seulement).	133
4.11	Énergie déposée dans la tige en acier inoxydable du support de la source de ^{137}Cs par les désintégrations de ce dernier. 28 millions de désintégrations ont été simulés (correspondant à une acquisition de 7 200 s avec la source disponible au laboratoire).	133
4.12	Énergie déposée dans la tige en acier inoxydable du support de la source de ^{137}Cs . Gauche : simulation d'un million de photons à 32,0 keV. Droite : simulation d'un million de photons à 661,7 keV.	134
4.13	Histogramme de coïncidences NaI(Tl) 1 / NaI(Tl) 2. Gauche : histogramme simulé sous Geant4. Droite : mesure expérimentale pour une durée d'acquisition de 7 200 s avec une source ponctuelle de ^{137}Cs insérée et centrée dans le volume échantillon du système MARGOT. L'antidiagonale est la signature des photons ayant effectué un dépôt d'énergie multiple dans chacun des deux scintillateurs. L'axe Z est en échelle logarithmique. Les maximums d'intensité correspondent au pic de rétrodiffusion (effet Compton).	134
4.14	Variation de la position relative du centroïde du pic à 661,7 keV après correction de la variation de la sortie du PMT et du rendement lumineux d'un détecteur NaI(Tl) (16"x4"x2"). Les variations observées sont dues à l'impact de la température sur l'électronique d'acquisition seulement (préamplificateur, câble, amplificateur). Image tirée de [Alexandrov et al., 2005].	135
4.15	Schéma d'un détecteur NaI(Tl) intégré au système MARGOT. L'encart en rouge est un zoom montrant le capteur AD592 intégré au photomultiplicateur. Le courant de sortie généré par ce capteur en fonction de la température du cristal est proposé en bas à droite.	136
4.16	Haut : Variation de la température du cristal placé dans l'enceinte thermique. Bas : dérive mesurée expérimentalement du centroïde des pics par rapport à leur position d'origine à $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$	137
4.17	Spectres obtenus avec l'un des deux détecteurs NaI(Tl) après insertion d'une source d'étalonnage multi- γ . Gauche : spectres bruts obtenus pour deux températures fixes. Droite : spectre noir normalisé à la $T=T_{\text{ref}}$. Le rapport des histogrammes est proposé en dessous de chaque spectre.	137

4.18 Haut : Évolution de la température du détecteur NaI(Tl) une fois que l'ensemble a été sorti de l'enceinte thermique. Bas : correction à appliquer sur le centroïde des pics pour les recentrer à leur position à température ambiante.	138
4.19 Spectres obtenus pour des acquisitions de 21 600 secondes d'une source d'étalonnage multi- γ avec le détecteur NaI(Tl). Rouge : température stable pendant toute la durée de l'acquisition ($T \approx 21$ °C). Noir : température variable lors de l'acquisition (détecteur préalablement refroidis dans une enceinte climatique). Le spectre noir brut est visible à gauche. À droite, chaque événement composant le spectre brut a été corrigé.	138
4.20 Différences d'horodatage mesurées entre les trois modules Pixie-NET™ . Les détecteurs NaI(Tl) sont reliés au PN1, les 4 pixels de silicium de la plaquette 1 au PN2, et les 4 pixels de silicium de la plaquette 2 au PN3. Acquisition de 600 s avec un générateur de pulse ($F=100$ Hz).	140
4.21 Différence des horodatages des coïncidences K_{α} -X/K-CE (^{131m}Xe) enregistrés par deux modules Pixie-Net™	140
4.22 Spectre de bruit de fond de coïncidences Si/Si obtenu avec une acquisition de trois jours avec le système MARGOT positionné de telle sorte que la surface des détecteurs au silicium soit parallèle à la surface du sol (et donc perpendiculaire à la direction du flux de muons cosmiques).	141
4.23 Spectre de bruit de fond de coïncidences Si/Si obtenu avec une acquisition de trois jours avec le système MARGOT positionné de telle sorte que la surface des détecteurs au silicium soit perpendiculaire à la surface du sol (et donc parallèle à la direction du flux de muons cosmiques).	142
4.24 Spectre de bruit de fond de coïncidence NaI(Tl)/NaI(Tl) obtenu pour une durée d'acquisition de 43 200 s avec le système MARGOT, sans blindage. Les antidiagonales témoignent de diffusions Compton subies par le photon γ à 1460,8 keV du ^{40}K	142
4.25 Acquisition de 43 200 s avec l'échantillon contenant les quatre radioxénons.	144
4.26 Bruit de fond de coïncidences mesuré pour une acquisition de 604 800 s avec le système MARGOT. Avant le début de la mesure, l'échantillon gazeux contenant les quatre radioxénons était présent dans la cellule. Celle-ci a été tirée sous vide pendant 12 h pour évacuer les radioxénons restant.	146
4.27 Bruit de fond de coïncidences mesuré pour une acquisition de 604 800 s avec le système MARGOT.	148
4.28 Photographie du système MINOS (à droite) auquel est branché le système MARGOT (à gauche).	149
4.29 Spectre de coïncidences mesuré pendant 43 200 s avec le système MARGOT. L'échantillon gazeux injecté a été préparé par le système MINOS.	150
4.30 Zoom de la figure 4.29 sur les quatre régions d'intérêt des radioxénons.	150
4.31 AMD (normalisées à une acquisition de 12 h) de chaque système de détection des radioxénons (tri croissant).	153
C.1 Le Système de Surveillance International (SSI) et ses stations de mesures réparties sur la surface du globe. Source : www.ctbto.org	185
C.2 Stations de mesures radionucléide réparties sur la surface du globe. Source : www.ctbto.org	185
D.1 Modélisation d'une cellule de mesure de gaz en acier inoxydable. Les détecteurs Si(Li) sont représentés en rouge et les cristaux de CeBr_3 sont représentés en vert. Les PMT ainsi que le tube d'injection de gaz ne sont pas représentés ici.	188
D.2 Vue Geant4 du système « NaI(Tl), silicium et silicium dopé au lithium ». Les différents éléments de l'ensemble sont décrits dans le texte.	188

D.3	Vue SolidWorks du système « NaI(Tl), et double PIPSBox™ ». Une vue éclatée de la PIPSBox™ est proposée en haut à gauche : les fenêtres de carbone sont en noir, et les plaquettes de silicium sont visibles entre les fenêtres de carbone et la cellule en acier inoxydable située au centre. Le système complet est proposé en bas à gauche, où les deux PIPSBox™ sont insérées dans le détecteur NaI(Tl). Une vue transparente du système est donné à droite.	189
E.1	Photographie du banc de volumétrie utilisé au laboratoire FRL 08 du CEA-DIF. Les éléments numérotés sont explicités dans le texte.	192

Liste des tableaux

1.1	Principales émissions α , électrons ou photons du ^{222}Rn et de ses descendants (les descendants des branches minoritaires sont négligés). Chacune des émissions est donnée avec son énergie et sa probabilité d'émission. L'énergie des émissions β correspond à l'énergie maximale du spectre d'émission β du radionucléide considéré. Les émissions dont les probabilités sont faibles (inférieures à 1 %) ont été négligées. Dans le cadre d'émissions multiples (plusieurs γ , β^- , X, etc), seules les émissions principales ou ayant un intérêt particulier ont été relevées. Les données nucléaires présentées ici sont tirées de [Chisté et al., 2014].	21
1.2	Comparaison du volume échantillon et des CMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour les systèmes de type phoswich, pour une acquisition de 12 h. . .	33
1.3	Rendements de fission des quatre radionucléides d'intérêt pour les deux combustibles nucléaires des bombes à fission, un jour après la fission. Ces rendements ont été estimés avec le code de calcul GEF	35
2.1	Principales émissions des quatre radionucléides du xénon d'intérêt. les données nucléaires du $^{131\text{m}}\text{Xe}$ proviennent de [Bé et al., 2016], celles du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et du ^{133}Xe de [Bé et al., 2008b], et celles du ^{135}Xe proviennent de Singh et al. [2008].	50
2.2	Propriétés des différents matériaux inorganiques étudiés. ρ est la masse volumique du matériau, τ est le temps de décroissance, LO le rendement lumineux, ΔE la résolution FWHM à $T = 300$ K (des valeurs légèrement différentes peuvent être trouvées dans la littérature en fonction des dimensions du cristal utilisé), T_C est la dérive du gain en fonction de la température. Les données tabulées proviennent de http://scintillator.lbl.gov/	59
2.3	Propriétés physiques du silicium et du germanium intrinsèques [Knoll, 2010], ainsi que du CdTe et du CZT [Takahashi and Watanabe, 2001].	61
2.4	Interférences simulées dans les ROI de coïncidences des radioxénons dues au ^{138}La si le système MARGOT était équipé de cristaux de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ au lieu de $\text{NaI}(\text{Tl})$. Dans la deuxième colonne, les valeurs sont données sous forme de comptage intégral dans la ROI de chaque radioxénon pour une acquisition d'une durée standard de 43 200 s. Dans la troisième colonne, ce comptage intégral a été normalisé par rapport à la durée d'acquisition.	74
2.5	Énergie d'émission des EC des couches K, L, M et N du $^{131\text{m}}\text{Xe}$ et probabilités associées. Dans le cas où la couche concernée possède des sous-couches, un intervalle d'énergie est donné et la probabilité correspond à la moyenne pondérée des probabilités d'émissions de chaque sous-couche [Bé et al., 2016].	75
2.6	Énergie d'émission des EC des couches K, L, M et N du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et probabilités associées. Dans le cas où la couche concernée possède des sous-couches, un intervalle d'énergie est donné et la probabilité correspond à la moyenne pondérée des probabilités d'émissions de chaque sous-couche [Bé et al., 2008b].	76
2.7	Principales transitions β^- du ^{133}Xe et probabilités associées. L'énergie libérée est partagée entre la particule β^- et l'antineutrino émis [Bé et al., 2008b].	78

2.8	Principales transitions β^- du ^{135}Xe et probabilités associées. L'énergie libérée est partagée entre la particule β^- et l'antineutrino émis [Singh et al., 2008].	80
2.9	Principales transitions entre niveaux excités du ^{135}Cs consécutives à une décroissance β^- du ^{135}Xe [Singh et al., 2008].	80
2.10	Surface des ROI à prendre en compte en fonction de la précision choisie (en termes de σ). Les surfaces sont exprimées ainsi : hauteur{ROI photon} x longueur{ROI électron}, en keV. Le terme E_c correspond à l'énergie de coupure.	83
2.11	Rendement d'interférences croisées, pour des largeurs de ROI prises à $\pm 3\sigma$	84
2.12	Rendements d'interférences simulés du ^{214}Pb et du ^{214}Bi dans la géométrie du système de détection simulé, pour des largeurs de ROI prises à $\pm 3\sigma$	86
2.13	Rendements simulés au pic de pleine absorption (colonne 2), et par reconstruction des dépôts partiels dans les deux détecteurs NaI(Tl). Pour chaque énergie, un million de photons ont été tirés (énergie de coupure des NaI(Tl) : 10 keV).	90
2.14	Efficacité d'absorption simulées des électrons de conversion d'intérêt.	92
3.1	Messages PTP échangés entre une horloge maître et une (des) horloge(s) esclave(s).	102
3.2	Résolution temporelle (FWHM) obtenues avec différentes méthodes de synchronisation temporelle (partage d'horloge externe ou échange de messages PTP à travers un commutateur).	109
3.3	Contenu de l'en-tête d'un fichier binaire de type 0x400. D'après [XIA LLC, 2018].	111
3.4	Contenu du bloc d'un événement dans un fichier binaire de type 0x400. D'après [XIA LLC, 2018].	111
3.5	Protocoles et langages de communication utilisés dans le réseau développé. Le module Keysight DC Power Supply sera introduit en section 4.4, page 135.	114
3.6	Valeurs optimales des paramètres des filtres du Pixie-NET TM pour les différents détecteurs utilisés.	119
3.7	Résolutions en énergie (exprimée en %) des différents scintillateurs utilisés. Chaque résolution a été calculée à partir d'une acquisition de 3 600 secondes, avec les paramètres de filtres optimaux pour chaque détecteur.	119
3.8	Courant de fuite mesuré des différents pixels de silicium.	121
3.9	Comparaison des rendements simulés et mesurés du prototype 1 pour les raies d'émission principales du $^{131\text{m}}\text{Xe}$. Le rendement NaI(Tl) correspond au rendement de détection de la superposition des raies K_α et K_β . Le rendement silicium correspond au rendement de détection de la raie $\text{EC}_{1,0\text{K}}$. Les incertitudes sur les résultats expérimentaux sont dues en majorité à l'incertitude sur l'activité de l'échantillon.	123
4.1	Comparaison de la PIPSBox TM et de la PIXELBox.	127
4.2	Contribution au volume mort des différents éléments présents dans la PIXELBox.	129
4.3	Les incertitudes sur les courants de fuite, mesurées avec les générateurs haute tension CAEN DT5521HE, sont celles données par le constructeur ($\pm 100\text{ pA}$) [CAEN, 2017]. E_c correspond à l'énergie de coupure appliquée.	131
4.4	Taux de comptage mesuré expérimentalement et imputable au ^{40}K et aux muons. Les largeurs des ROIs considérées sont de $\pm 3\sigma$ en largeur et en hauteur.	143
4.5	Contenu des deux échantillons gazeux de référence certifiés par Seibersorf Laboratories GmbH. Date de référence : 4 juin 2019 à 12 h 00 UTC. Le fournisseur précise que les incertitudes fournies sur les activités incluent les variations statistiques et les incertitudes géométriques ($k=1$).	144
4.6	Comparaison des rendements de détection en coïncidences simulés et mesurés expérimentalement. Les corrections dues aux interférences croisées ont été prises en compte dans la valeur spécifiée des données expérimentales. Les incertitudes sur les valeurs sont les incertitudes relatives.	144

4.7	Estimation du temps mort en fonction de la fréquence d'événements générés en entrée (source radioactive ou générateur d'impulsions). Pour les hautes fréquences, la durée d'acquisition a été réduite afin de ne pas générer des fichiers de données trop volumineux.	145
4.8	Comptage intégral dans chaque ROI : comparaison d'une mesure faite avant injection de l'échantillon radioactif contenant les quatre radionucléides et après retrait du même échantillon.	147
4.9	Bruit de fond de coïncidences Si/NaI(Tl) mesuré pendant une semaine avec le système MARGOT. Les largeurs des ROI considérées sont de $\pm 3\sigma$ en largeur et en hauteur.	147
4.10	AMD estimées de chaque radionucléide pour une mesure de 12 h avec le système MARGOT. Les incertitudes ($k=1$) ont été ajoutées à la valeur des AMD.	148
4.11	Estimation des CMD de chaque radionucléide pour la configuration « MINOS + MARGOT », pour une acquisition de 12 h.	151
4.12	Comparaison du volume échantillon et des CMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour différents systèmes de détection.	152
4.13	Comparaison des AMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour différents systèmes de détection. Le type de blindage utilisé pour chaque système est spécifié en deuxième colonne. Les valeurs entre crochets sont les AMD normalisées à une acquisition de 12 h.	153
A.1	Correspondance entre la notation de Siegbahn et celle recommandée par l'IUPAC, pour la série K.	181
B.1	Rendements de fission cumulés de $^{235}\text{U}(n_{\text{th}},f)$ et de $^{239}\text{P}(n_{\text{th}},f)$ pour les radionucléides d'intérêt. Valeurs estimées par le code GEF.	183

Glossaire et acronymes

AIEA	Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), ou <i>International Atomic Energy Agency (IAEA)</i> . Il s'agit de la principale instance gouvernementale au monde pour la coopération scientifique et technique dans le domaine nucléaire. Elle s'emploie à promouvoir les utilisations sûres, sécurisées et pacifiques de la science et de la technologie nucléaires, et contribue ainsi à la paix et à la sécurité internationales et aux objectifs de développement durable de l'Organisation des Nations Unies (ONU). 23
AMD	Activité Minimale Détectable, ou <i>Minimal Detectable Activity (MDA)</i> . S'exprime en Bq. Paramètre fondamental d'un système de mesure et relatif à une durée d'acquisition. 26, 127, 148, 149, 152, 154
ARIX	<i>Automatic Radioanalyzer for Isotopic Xenon</i> . Développement russe pour le prélèvement et la mesure des traces atmosphériques de radionucléides du xénon dans le cadre du TICE. 25–27
ARSA	<i>Automated Radioxenon Sampler and Analyzer</i> . Développement américain pour le prélèvement et la mesure des traces atmosphériques de radionucléides du xénon dans le cadre du TICE. 30, 31
BC	En théorie des bandes, la Bande de Conduction (BC) est la première couche vide à 0 K, dans le cas des semi-conducteurs ou des isolants (pour les métaux, cette bande n'est pas vide, même à 0 K). 51, 52
BV	En théorie des bandes, la Bande de Valence (BV) est la dernière couche remplie par des électrons à 0 K. 51, 52
CAMAC	<i>Computer Automated Measurement and Control</i> . Norme pour l'électronique nucléaire. 27, 98

CERN	Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire, couramment désignée sous l'acronyme CERN. Fondé en 1954 et situé de part et d'autre de la frontière franco-suisse, le CERN a pour vocation la physique fondamentale, la découverte des constituants et des lois de l'Univers. Il possède l'accélérateur de particules le plus grand et le plus puissant au monde : le LHC. 64
CLHEP	<i>Class Library for High Energy Physics</i> . Bibliothèque C++ qui fournit des classes utiles pour les simulations en physique de haute énergie. Bibliothèque utilisée par Geant4. 70, 71
CMD	Concentration Minimale Détectable, ou <i>Minimal Detectable activity Concentration (MDC)</i> . S'exprime en Bq m^{-3} . Paramètre fondamental d'un système d'enrichissement et de mesure. Relatif à une durée d'acquisition. 27, 30–34, 39, 127, 149–154, 156
CMS	Tamis moléculaire carbogène, ou <i>Carbon Molecular Sieve (CMS)</i> . Matériel adsorbant, solide et poreux. Souvent utilisé pour filtrer des gaz et des liquides. 26
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse. Technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange. 26
DC	Courant Continu, ou <i>Direct Current (DC)</i> . Il s'agit d'un courant électrique dont l'intensité est indépendante du temps. C'est le type de courant le plus communément utilisé en électronique nucléaire, et génère ainsi la ligne de base d'un signal (sortie d'un détecteur par exemple). xv, 97
EC	Électron de Conversion, ou <i>Conversion Electron (CE)</i> . La conversion interne est un mode de désexcitation d'un noyau qui concurrence l'émission d'un photon γ . Elle survient après une désintégration radioactive (β ou α) qui a laissé le noyau dans un état excité. La conversion interne est une émission de photon γ et ce dernier disparaît car il interagit avec un des électrons qui circule autour du noyau et auquel il transfère son énergie. Les électrons de conversion se caractérisent par des énergies uniques, par opposition avec les électrons de la radioactivité β . 9, 28, 33, 61, 73, 75–78, 80–83, 92, 130, 183

FFO	<i>Fractional Frequency Offset</i> . Variation pouvant être observée entre le délai d'émission de deux paquets (horloge maître) et le délai de réception de ces mêmes paquets (horloge(s) esclave(s)). 102, 103
FPGA	<i>Field Programmable Gate Array</i> . Carte électronique reprogrammable. 104
FT	<i>Flat Top</i> . Temps de plateau d'un filtre numérique. 118, 119
FWHM	Largeur à mi-hauteur, ou <i>Full Width at Half-Maximum (FWHM)</i> . Pour une distribution gaussienne, FWHM est égale à $2\sqrt{2\ln(2)}$ ($\approx 2,355$) fois la valeur du paramètre σ , écart-type de ladite distribution. 33, 55, 61, 83, 106–109, 130, 132, 140
GAP	Bande interdite. Énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Comme, en physique quantique, l'énergie est quantifiée (structure en bandes), aucun électron ne peut se situer dans le GAP. 51, 61
GEF	Code de calcul en libre accès permettant de calculer des observables de fission (rendement de fission, multiplicité de neutrons, etc.). 34
GeHP	Germanium à Haute Pureté, ou <i>High Purity Germanium (HPGe)</i> . Détecteur semi-conducteur de premier choix en spectrométrie γ . 28, 29, 50, 143
GPS	Géo-Positionnement par Satellite, ou <i>Global Position System (GPS)</i> . Système de positionnement par satellites appartenant au gouvernement des États-Unis. Mise en place à des fins militaires à partir de 1973, il s'ouvre au civil au début des années 2000. 101, 102
ICRM GSWG	<i>International Committee for Radionuclide Metrology - Gamma Spectrometry Working Group</i> . Association de laboratoires de métrologie des radionucléides dont les membres sont activement engagés dans la métrologie de la radioactivité. 63, 189
IN2P3	Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules. xi, 13
INFN	<i>Istituto Nazionale di Fisica Nucleare</i> . xi, 16
ISP	Inspection Sur Place.. 157
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> . 6, 177
L _C	Seuil de Décision, ou <i>Detection Treshold (L_C)</i> . S'exprime en nombre de coups. Relatif à un radionucléide et à un système de mesure. 18, 19, 147

L_D	Limite de Détection, ou <i>Detection Limit</i> (L_D). S'exprime en nombre de coups. Relatif à un radionucléide et à un système de mesure. 18, 23, 34, 38, 74, 147, 148
LBNL	<i>Lawrence Berkeley National Laboratory</i> . 55
LNHB	Laboratoire National Henri Becquerel. 6
LO	<i>Light Output</i> . Nombre de photons de scintillations produits dans un scintillateur par quantité d'énergie déposée. S'exprime en photon MeV^{-1} ou parfois en pourcentage du LO du NaI(Tl). 55, 59
MARGOT	<i>Mobile Analyzer of Radioactive Gases Outflows</i> . Système de détection développé dans les présents travaux. 65, 72–74, 82, 86, 91, 93, 94, 96, 116, 120, 123, 126–130, 132, 135, 136, 141, 143, 144, 146–148, 150–158, 183–185, 189
MINOS	<i>Mobile Implement for NOble gas Separation</i> . Système de prélèvement d'air atmosphérique permettant de concentrer le xénon contenu dans l'air tout en le séparant du radon. Système développé en parallèle du système MARGOT par A. Monpezat. 150, 151, 153, 154, 156–158, 189
MSS	<i>Margot System Software</i> (MSS). Logiciel développé dans le cadre des présents travaux, et permettant de communiquer avec le système MARGOT de façon simple et pérenne. 114, 123, 156, 157
NEDB	<i>Nuclear Explosion DataBase</i> . Base de données libre d'accès répertoriant différentes statistiques sur les tests nucléaires, leur puissance, localisation, etc. xi, 1
NIM	<i>Nuclear Instrumentation Module</i> . Norme pour l'électronique nucléaire. 27, 98
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> . 65
NTP	<i>Network Time Protocol</i> . Protocole permettant de synchroniser, via un réseau informatique, l'horloge locale d'ordinateurs sur une référence d'heure. 101, 102
OSI	<i>Open System Interconnection</i> . Le modèle OSI est une norme de communication, en réseau, de tous les systèmes informatiques. C'est un modèle de communications entre ordinateurs qui décrit les fonctionnalités nécessaires à la communication et l'organisation de ces fonctions. 102
OSU	<i>Oregon State University</i> . 30

OTICE	Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Éssais nucléaires, ou <i>Comprehensive nuclear Test Ban Treaty Organization (CTBTO)</i> . 83
OWTT	<i>One Way Time Transfer</i> . Protocole permettant d'envoyer des messages dans un unique sens. L'exemple le plus connu est le GPS. 101, 102
PDV	<i>Packet Delivery Variation</i> . Variation des délais de transfert de paquets échangés par exemple entre un serveur et un client, au travers d'un réseau informatique. 102, 103, 107
PIPS	<i>Passivated Implanted Planar Silicon</i> . Technologie de détecteur Si-PIN développé par la société Mirion Technologies (ex-Canberra). 28, 62, 154
PIPSBox™	Cellule de mesure gaz composée de deux détecteurs silicium de type PIPS, conçu par le CEA-DAM et développé sous licence par Mirion Technologies. Cette cellule de mesure est présente dans la partie détection des systèmes SPALAX-NG. xii, 28, 29, 34, 50, 65, 185
PIXELBox	Cellule de mesure gaz composée de deux plaquettes segmentées de silicium de type PIPS, conçu durant ces travaux de thèse et développé par Mirion Technologies. Cette cellule de mesure est présente dans le système de détection MARGOT présenté ici. xvii, xxii, 94, 116, 126, 129, 130, 136, 140, 153, 154
PMT	Tube Photo-Multiplicateur, ou <i>PhotoMultiplier Tube (PMT)</i> . 31, 53, 54, 58, 59, 66, 96, 135, 139
PNNL	<i>Pacific NorthWest National Lab</i> . 30, 35
PTP	<i>Precision Time Protocol</i> . Protocole de communication permettant de synchroniser différents appareils. Voir norme IEEE 1588. 101–105, 107–109, 123, 139
ROI	Région d'intérêt, ou <i>Region Of Interest (ROI)</i> . Correspond à un intervalle sur un spectre 1D, et à une surface sur un spectre 2D de coïncidence. Les dimensions d'une ROI sont en général fonction de l'intervalle de confiance retenu pour le pic concerné. 17–19, 47–49, 69, 74–76, 78–88, 113, 115, 142, 146, 148, 150
ROOT	Programme d'analyse de données écrit en C++, orienté objet et développé par le CERN. 64, 72, 112
RT	<i>Rise Time</i> . Temps de montée d'un filtre numérique. Relatif à une chaîne d'acquisition numérique. 117, 119
S-C	Semi-Conducteur. 30, 51, 55, 60–62, 67

SAUNA	<i>Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition</i> . Développement suédois pour le prélèvement et la mesure des traces atmosphériques de radionucléides du xénon dans le cadre du TICE. 26, 27, 152, 153
SCPI	Commande standard pour instruments programmables, ou <i>Standard Commands for Programmable Instruments (SCPI)</i> . Il s'agit d'un langage ASCII de commandes conçu pour les instruments de tests et de mesures. Les commandes SCPI sont basées sur une structure hiérarchique appelée <i>système arborescent</i> . Dans ce système, les commandes associées sont regroupées dans une racine commune pour un sous-système. 136
SDAT	<i>Simultaneous Deconvolution Analytical Technique</i> . Technique utilisée pour traiter les interférences entre radionucléides en radioanalyse bas niveau. 87
SDJ	Silicium à Jonction Diffuse. 62
SPALAX	Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse du Xénon. Développement français pour le prélèvement et la mesure des traces atmosphériques de radionucléides du xénon dans le cadre du TICE. 27, 29, 30, 152
SPALAX-NG	SPALAX Nouvelle Génération. Voir SPALAX. 29, 30, 34, 151, 153, 184
SSB	Silicium à Barrière de Surface. 62
SSH	<i>Secure SHell (SSH)</i> . SSH est à la fois un programme informatique et un protocole de communication sécurisé. En effet, au contraire du protocole Telnet, l'ouverture d'une communication SSH impose un échange de clefs de chiffrement. Ainsi, tous les messages envoyés entre un serveur et un client sont chiffrés. 104, 112, 114
SSI	Système de Surveillance International, ou <i>International Monitoring System (IMS)</i> . Ensemble de capteurs répartis sur toute la surface du globe par l'OTICE pour la détection de toutes les observables (ondes et radionucléides) émises lors d'un essai nucléaire. 24, 25, 29, 30, 151, 153, 155
TCD	Détecteur à Conductivité Thermique, ou <i>Thermal Conductivity Detector (TCD)</i> . 26
TIAN	Traité sur l'Interdiction des Armes Nucléaires, ou <i>Treaty on the Prohibition of Nuclear Weapons (TPNW)</i> . 24
TICE	Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires, ou <i>Comprehensive nuclear Test Ban Treaty (CTBT)</i> . 24, 38, 155, 157
TNP	Traité de Non Prolifération. 23, 24

TWTT	<i>Two Ways Time Transfer</i> . Contrairement au protocole OWTT, ce protocole permet d'échanger des messages dans les deux sens lors de l'établissement d'une communication réseau. 101, 102
UV	Ultra-Violet. Rayonnements électromagnétiques ayant des longueurs d'onde comprises entre 100 et 400 nm (c'est-à-dire d'énergie comprise entre 3 et 12 eV). 51
VME	<i>Versa Module Europa</i> . Norme pour l'électronique nucléaire. 98
WASPD	<i>Well-type Actively Shielded Phoswich Detector</i> . 32, 33

Introduction

Si les tirs nucléaires sur Hiroshima et Nagasaki ont signé la fin de la deuxième guerre mondiale, ces événements ont également projeté l'humanité dans l'ère du nucléaire militaire et instauré la guerre froide entre les États-Unis d'Amérique et l'Union soviétique. En effet, face à la démonstration de la supériorité de feu américaine, une course à l'armement atomique a vu le jour. De 1945 à aujourd'hui, ce ne sont pas moins de 2000 essais qui ont été répertoriés (voir figure 1).

Face à ces chiffres alarmants, à la pollution de l'atmosphère liée aux retombées radioactives et surtout aux risques qu'engendre la maîtrise de cette arme, de nombreux traités ont été mis en place par l'Organisation des Nations Unies (ONU). À ce jour, les deux traités majeurs sont le TNP (Traité sur la Non-Prolifération des armes nucléaires, 1968) et le TICE (Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires, 1996). À eux deux, ces traités empêchent tout essai nucléaire ainsi que tout transfert de connaissance et de matière pour la maîtrise de l'arme atomique, prévenant ainsi l'acquisition de cette arme par de nouveaux pays.

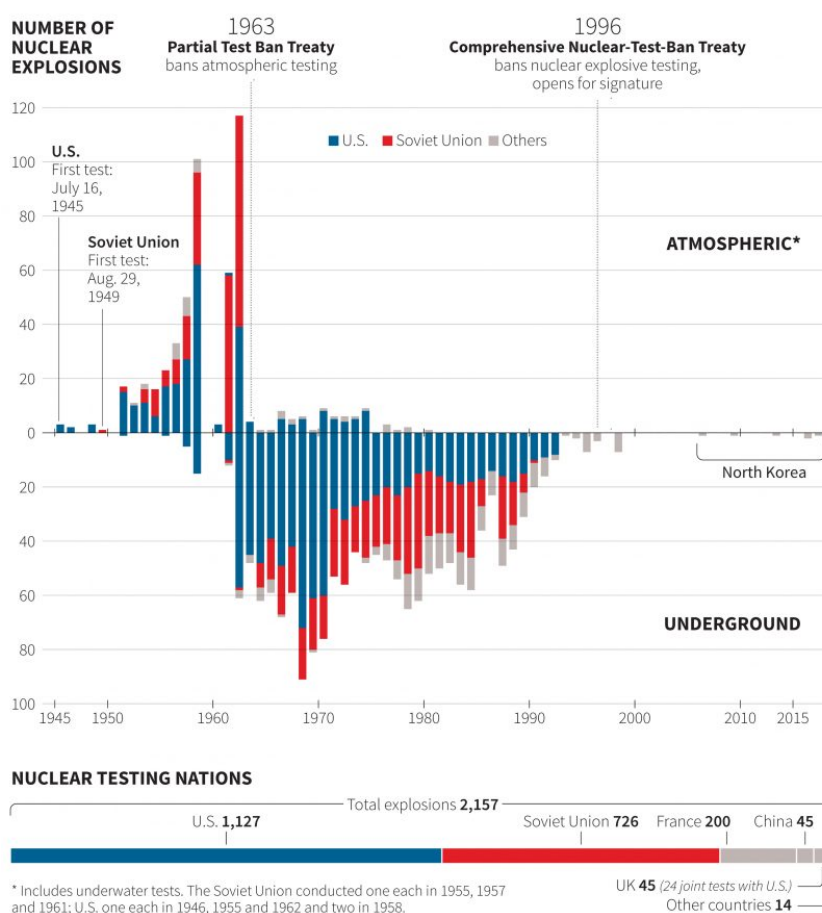


FIGURE 1 – Frise chronologique répertoriant les essais nucléaires effectués dans le monde, de 1945 à 2017. Source : NEDB [Bennett et al., 2010].

Dans le cas particulier d'un essai nucléaire souterrain, la majorité des produits de fission se retrouvent piégés dans la cavité et sont ainsi indétectables. Cependant, une faible proportion d'entre eux sont des radionucléides du xénon. Gaz noble, le xénon peut diffuser à travers la roche et les fractures causées par l'explosion, et ainsi se retrouver dans l'atmosphère. Ces quantités relâchées (figure 2) sont ensuite dispersées sur toute la surface du globe suivant les conditions météorologiques. Ces radionucléides du xénon¹ sont ainsi exploités en tant que traceurs d'un essai nucléaire.



FIGURE 2 – Nuage radioactif relâché de façon accidentelle suite à l'essai nucléaire souterrain *Baneberry* au Nevada, le 18 décembre 1970. Ce test était enterré à 275 mètres de la surface et avait une puissance de dix kilotonnes équivalent TNT. Source : National Nuclear Security Administration (NNSA).

La détection de ces radionucléides du xénon peut ainsi mettre en évidence qu'un essai nucléaire a eu lieu. Le Système de Surveillance International (SSI) a été développé dans le but de détecter les signatures d'un essai nucléaire clandestin.

Dans les années 2000, le CEA-DAM a développé un système de détection des radionucléides du xénon : le système SPALAX, intégré au SSI (voir figure 3). Les stations de mesure de gaz radioactifs sont composées de deux blocs opérationnels : une partie « préparation de l'échantillon », et une partie « analyse de l'échantillon ». Le premier bloc consiste à prélever de grandes quantités d'air (plusieurs dizaines de m³) et de les faire circuler dans des colonnes remplies de matériaux adsorbants (charbon actif et/ou zéolithe). Les atomes de xénon vont ainsi être adsorbés par le matériau. Une fois la colonne chargée, une élution en température permet de désorber le xénon. Poussé par une petite quantité de diazote faisant office de gaz vecteur, cet échantillon enrichi est transféré dans la cellule de mesure pour y être analysé.

Aujourd'hui, une quarantaine de stations de mesure de gaz rares sont installées et réparties

1. Dans tout le document, le terme « radionucléide du xénon » sera simplifié par « radioxénon ».

sur toute la surface du globe. Toutefois, ces stations sont fixes, et éloignées les unes des autres de plusieurs milliers de kilomètres. À cause de la dilution atmosphérique, les concentrations atmosphériques en radioxénon potentiellement relâchées suite à un essai confiné sont diluées d'un facteur 10^{14} à 10^{16} , ce qui peut rendre la détection complexe.

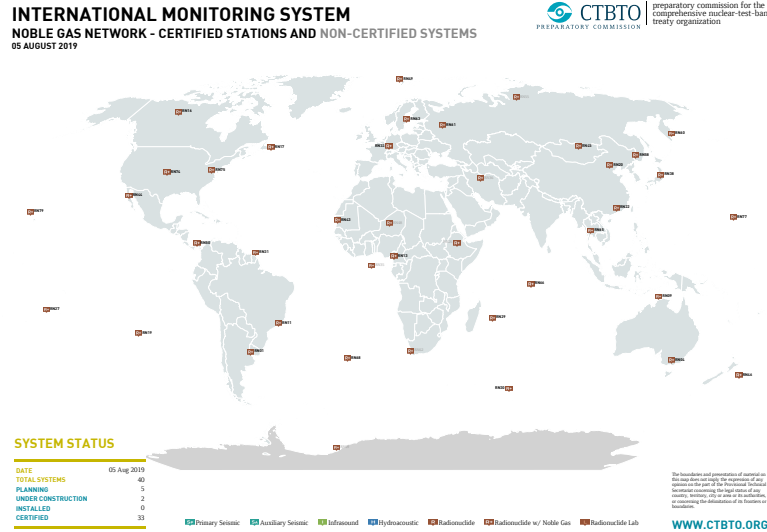


FIGURE 3 – Le système SPALAX, développé par le CEA-DAM et intégré au SSI.

Pour renforcer le SSI, le CEA-DAM a proposé de développer un système de détection mobile permettant d'effectuer des mesures de vérification sur site. Ainsi, dans le cas d'une mesure suspecte, ce système de support pourrait effectuer des mesures proche de la source pour valider ou infirmer la détection.

Ce projet a été proposé sous la forme de deux sujets de thèse de doctorat, qui se sont déroulées en parallèle. La première thèse, effectuée par A. Monpezat [Monpezat, 2019], avait pour objet de développer un système d'enrichissement, de séparation et de concentration de gaz rares atmosphériques. La seconde thèse, portant sur la partie détection, fait l'objet du présent manuscrit.

Les contraintes imposées sur la partie détection ont été les suivantes : le système doit être ultra-compact, fonctionner à température ambiante (pas de système de refroidissement), et être indépendant des variations de la température. Son utilisation doit être simple : si un essai nucléaire avait lieu, un utilisateur non formé sur le fonctionnement dudit système devrait être en mesure de lancer une analyse et d'obtenir automatiquement les résultats. Il a également été demandé de développer une chaîne d'acquisition numérique robuste, compacte, et portable.

Une bibliographie exhaustive sur les différents principes de détection en physique nucléaire, les techniques de mesures nucléaires, et les matériaux candidats a été effectuée durant la première année de thèse. Le logiciel de simulation Geant4 a également pu être pris en main.

Durant la deuxième année de la thèse, le système, baptisé MARGOT pour *Mobile Analyzer for Radioactive Gases Outflows*, a été modélisé sur ordinateur et ses performances en terme de rendement de détection ont été simulées avec Geant4. La réalisation du système de détection a été proposée à Mirion Technologie. De nombreux échanges ont eu lieu afin de concilier géométrie optimale et faisabilité technique. Avant de valider le développement, un prototype simplifié a été commandé afin d'effectuer des mesures et de confronter les résultats expérimentaux à ceux obtenus par simulation. Les résultats se sont avérés similaires, ainsi la réalisation du système final, le système MARGOT, a pu être initiée. Durant la construction dudit système (qui a nécessité environ un an), les travaux se sont concentrés sur le développement de la chaîne d'acquisition et d'alimentation ultra-compacte. Ces développements se sont faits conjointement avec la société américaine XIA LLC, qui a proposé d'implémenter une électronique d'acquisition numérique pour les besoins

des présents travaux.

Durant la dernière année de thèse, le système MARGOT a pu être testé au laboratoire. Suite à la phase d'étalonnage des détecteurs et d'optimisation des paramètres de la chaîne de traitement du signal, des mesures d'échantillons de radioxénon ont été effectuées. Les performances obtenues ont alors pu être comparées aux simulations, ainsi qu'aux performances d'autres systèmes similaires développés par d'autres pays. Un code de traitement et d'analyse a également été développé pour rendre l'utilisation du système pérenne à tout utilisateur non initié. Les résultats ont été mis en avant lors de plusieurs conférences internationales ainsi qu'au siège de l'Organisation des Nations Unies, à Vienne. Les travaux réalisés ont également fait l'objet de plusieurs articles scientifiques, joint en annexe F de ce document.

Le présent manuscrit est orienté de la façon suivante :

- **Chapitre 1** : après quelques rappels succincts sur les notions de base en physique nucléaire, le cas particulier de la mesure de la radioactivité à bas-niveau sera présenté. Le contexte géopolitique (historique des traités et moyens mis en place pour veiller à leur application) sera détaillé. Un état de l'art complet et à jour portant sur les différents systèmes de mesures de radioxénon est ensuite proposé au lecteur. Enfin, les enjeux de la thèse et les contraintes imposées au commencement de ces travaux sont listés.
- **Chapitre 2** : ce chapitre regroupe tous les travaux effectués durant la première moitié de la thèse; à savoir le choix de la technique de mesure et des détecteurs à retenir et à tester. De nombreuses simulations ont été effectuées sous Geant4 afin d'optimiser au mieux la géométrie du système de détection.
- **Chapitre 3** : ce chapitre se concentre sur la chaîne d'acquisition développée pendant cette thèse. Un réseau de communication a également été pensé et développé. Le choix des différents modules composant ce réseau sont discutés. Suite à la réception du prototype simplifié du système de détection MARGOT, ce réseau a pu être testé et optimisé. Les mesures d'échantillons de radioxénons effectuées avec le prototype simplifié sont présentées en fin de chapitre.
- **Chapitre 4** : dans ce chapitre sont présentés les résultats de mesure obtenus avec le système MARGOT. Ces résultats sont comparés aux performances obtenues par simulations, ainsi qu'aux performances d'autres systèmes de détection. Les méthodes développées pour respecter les contraintes imposées (stabilité en température par exemple) y sont également proposées.
- **Conclusion et perspectives** : ce court chapitre synthétise puis conclue les travaux effectués durant ces trois années de thèse de doctorat. Quelques perspectives sont proposées par la suite, car le système développé pourrait potentiellement trouver d'autres applications.

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS

« Vos pensées sont des citations, vos émotions sont des imitations, vos actions sont des caricatures. »

S. Prajnanpad

Sommaire

1.1 Bases de physique nucléaire	6
1.1.1 Processus de transformations nucléaires	6
1.1.2 Phénomènes secondaires aux transformations nucléaires	10
1.1.3 Interaction photon matière	12
1.1.4 Interaction des particules chargées avec la matière	16
1.2 La mesure de la radioactivité	16
1.2.1 Caractéristiques générales d'un spectre γ	16
1.2.2 Notion de Région d'Intérêt (ROI)	17
1.2.3 Cas de la mesure à bas niveau d'activité	18
1.3 Le bruit de fond en mesure de radioactivité	19
1.3.1 La radioactivité environnementale	20
1.3.2 Le ^{222}Rn et ses descendants	20
1.3.3 Contribution des muons sur le bruit de fond	23
1.4 La limitation des essais nucléaires dans le monde	23
1.4.1 Le Traité de Non-Prolifération des armes nucléaires	23
1.4.2 Le Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires	24
1.4.3 Le Traité sur l'Interdiction des Armes Nucléaires	24
1.4.4 Le Système de Surveillance International	24
1.4.5 Les stations radionucléides gaz intégrées au SSI	25
1.4.6 Autres systèmes non intégrés à l'IMS	30
1.5 Problématiques et enjeux de la thèse	34
1.5.1 La dilution atmosphérique	34
1.5.2 Les autres sources de production de radionucléides du xénon	36
1.5.3 Méthode de discrimination d'un événement (nucléaire ou civil)	37
1.6 Enjeux des présents travaux	38

1.1 Bases de physique nucléaire

La radioactivité a été découverte en 1896 par le physicien français Henri Becquerel. Becquerel voulait savoir si les rayons qu'émettaient des sels fluorescents d'uranium étaient les mêmes que les rayons X découverts l'année précédente par le physicien allemand Wilhelm Roentgen. Becquerel cherchait à exciter ces sels en les exposant à la lumière, puis à mesurer les rayons X émis par la relaxation des orbitales électroniques. Il découvrit un jour qu'un film photographique, placé dans l'obscurité et à proximité de sels d'uranium, avait été impressionné sans avoir été exposé à la lumière naturelle. Il en conclut que l'uranium émettait de façon spontanée des rayonnements invisibles, d'une nature différente des rayons X. Ce sont Pierre et Marie Curie qui, à la suite des travaux de Becquerel, isolent en 1898 le polonium et le radium, éléments radioactifs inconnus jusqu'alors et présents dans les sels d'uranium.

La désintégration radioactive est une transformation nucléaire particulière, d'origine naturelle. Un noyau atomique n'est pas forcément dans son état fondamental, et peut émettre de façon spontanée des particules pour s'en rapprocher et ainsi gagner en stabilité. Chaque radionucléide a une radioactivité qui lui est propre. C'est cette propriété qui est utilisée pour leur détection et leur identification. La radioactivité d'un radionucléide donné est caractérisée par une constante de désintégration et par un schéma de décroissance qui décrit les différentes probabilités d'émission de particules, qui le conduira à un état plus stable.

Des rappels élémentaires sur les différents processus nucléaires sont proposés dans cette section. Les formules et notations présentées ici sont celles recommandées par [Bé et al., 2011] du Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB). Concernant les transitions électroniques, la notation de Siegbahn est utilisée dans ce document. Si le lecteur préfère se référer à la notation recommandée par l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), la correspondance entre ces deux nomenclatures est donnée en annexe A, page 181.

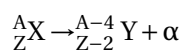
1.1.1 Processus de transformations nucléaires

Les mécanismes d'émission de particules qui traduisent la désintégration d'un radionucléide sont des phénomènes de nature aléatoire qui suivent une statistique binomiale. Les mécanismes les plus courants sont les radioactivités α , β , ϵ (capture électronique) et les émissions γ , ces dernières étant souvent consécutives aux processus de désintégration cités, ou à la désintégration d'un noyau métastable. Il en existe d'autres, comme la fission spontanée ou encore l'émission de neutrons retardés, cependant ces derniers ne seront pas présentés ici.

Un noyau radioactif peut donc se désintégrer *via* un seul mode de transition, ou *via* quelques modes qui sont en compétition, par exemple β^- et α , ou encore l'émission γ et le mécanisme de conversion interne.

Décroissance α

Un noyau de numéro atomique Z et de nombre de masse A , se désintègre en émettant une particule α (*i.e.* un noyau d' ^4He), donnant un noyau fils, de numéro atomique $Z-2$ et de nombre de masse $A-4$:



Le noyau fils peut se retrouver dans un état d'énergie excité E_i . L'énergie de désintégration Q_α est donc :

$$Q_\alpha = E_{\alpha_i} + E_i + E_{r_i} \quad (1.1)$$

Où E_{α_i} représente l'énergie de la particule α émise (constante pour une transition donnée) et E_{r_i} représente l'énergie de recul du noyau :

$$E_{r_i} = \frac{M_\alpha}{M_N + M_\alpha} [Q_\alpha - E_i] \quad (1.2)$$

Avec M_N la masse du noyau fils et M_α la masse de la particule α .

En utilisant les équations 1.1 et 1.2, l'énergie de recul du noyau fils s'écrit :

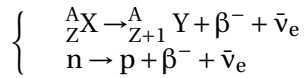
$$E_{r_i} = \frac{M_\alpha}{M_N} E_{\alpha_i} \quad (1.3)$$

Hormis pour les faibles numéros atomiques et pour les transitions α , cette énergie de recul peut être négligée.

Décroissances β

Lors d'une décroissance β , le nombre de masse A reste inchangé, tandis que le numéro atomique Z varie d'une unité.

Décroissance β^- : un neutron du noyau va se transformer en proton, émettant ainsi un électron et un anti-neutrino électronique.

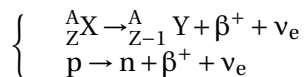


L'énergie d'une transition β^- , qui correspond à l'énergie maximale de la particule β émise est (en négligeant l'énergie de recul) :

$$E_{\beta^- \max} = Q^- - E_i \quad (1.4)$$

Où Q^- représente l'énergie de désintégration, égale à la différence des masses atomiques entre les états du noyau père et du noyau fils, et E_i représente l'énergie du niveau depuis lequel la désintégration se produit.

Décroissance β^+ : un proton du noyau va se transformer en neutron, en émettant un positron et un neutrino électronique.



$$E_{\beta^+ \max} = Q^+ + 2m_0c^2 - E_i \quad (1.5)$$

Avec Q^+ l'énergie de la désintégration, et :

$$2m_0c^2 \simeq 1,022 \text{ MeV} \quad (1.6)$$

Où m_0 est la masse de l'électron au repos. Une désintégration β^+ est donc une réaction à seuil qui ne peut se produire que si :

$$Q^+ - E_i > 2m_0c^2 \quad (1.7)$$

Notion d'énergie moyenne : l'énergie d'une désintégration β^- est partagée entre l'électron et le neutrino avec une distribution continue pour les deux particules, allant de 0 à $E_{\beta \max}$. Si $N(E) dE$ représente le nombre de particules β d'énergie appartenant à $[E, E+dE]$, alors l'énergie moyenne peut s'écrire :

$$\bar{E} = \int_0^{E_{\beta \max}} E N(E) dE / \int_0^{E_{\beta \max}} N(E) dE \quad (1.8)$$

La décroissance obéit aux lois de l'interaction faible entre la paire électron-neutrino et le noyau et intègre une constante de couplage très faible : $g = 1,41 \times 10^{-56} \text{ J cm}^{-3}$. La probabilité de décroissance par unité de temps d'un noyau atomique par une transition β donnée est, en unités naturelles ($\hbar = m_0 = c = 1$) :

$$\lambda_n = \int_1^{W_0} N(W) dW \quad (1.9)$$

$$\lambda_n = \frac{g^2}{2\pi^3} \int_1^{W_0} W \sqrt{W^2 - 1} (W_0 - W)^2 F(Z, W) L_0(Z, W) (1 + \delta_R(Z, W)) C_n dW \quad (1.10)$$

Avec :

- n : l'ordre d'interdiction de la transition ;
- $N(W) dW$: le nombre de particules β émises par unité de temps avec une énergie comprise entre W et $W + dW$;
- $F(Z, W)$: la fonction de Fermi ;
- $L_0(Z, W)$: la correction d'écrantage (screening correction en anglais) ;
- $\delta_R(Z, W)$: les corrections radiatives ;
- C_n : le facteur de forme ;
- Z : le numéro atomique du noyau fils ;
- W : l'énergie totale normalisée de la particule β , $W = 1 + E/m_0$;
- W_0 : l'énergie maximale totale normalisée de la particule β , $W = 1 + E_{\beta\text{max}}/m_0$.

Le terme $W\sqrt{W^2 - 1}(W_0 - W)^2$ est un facteur statistique déterminant la distribution en énergie entre l'électron et le neutrino. La fonction de Fermi $F(Z, W)$ et le terme L_0 prennent en compte la perturbation de la fonction d'onde de l'électron induite par le champ électrique du noyau. Cette interaction de Coulomb entraîne un enrichissement en électrons et une déplétion en positrons aux basses énergies, comme le montre la figure 1.1.

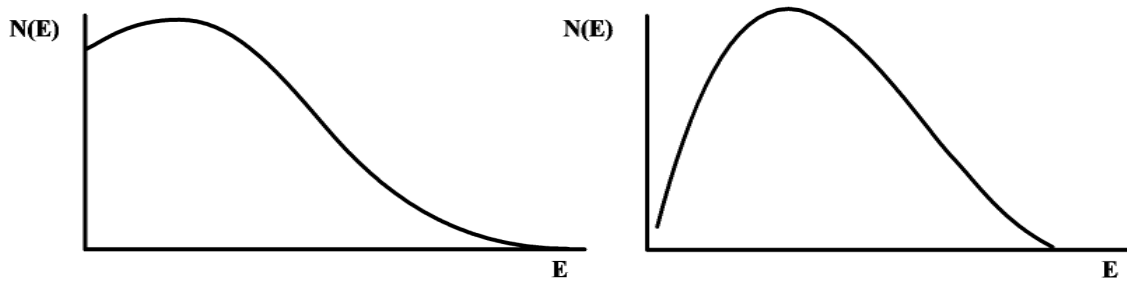


FIGURE 1.1 – Exemples d'un spectre typique β^- (gauche) et β^+ (droite).

Le terme $(1 + \delta_R(Z, W))$ prend en compte les corrections radiatives, par exemple l'émission de photons due à un rayonnement de freinage interne durant la décroissance.

Décroissance par capture électronique

Ce mécanisme est dû aux interactions qui existent entre le noyau et le cortège électronique. Ce mécanisme est en compétition avec le mécanisme de décroissance β^+ (cas du ^{22}Na qui sera étudié en section 3.5.3 du chapitre 3). Dans ce cas, un électron du cortège électronique est capturé par le noyau :

$$\left\{ \begin{array}{l} {}^A_Z X + e^- \rightarrow {}^A_{Z-1} Y + \nu_e \\ p + e^- \rightarrow n + \nu_e \end{array} \right.$$

Un proton est alors transformé en neutron et le numéro atomique décroît d'une unité. La capture s'accompagne d'une émission d'un neutrino mono-énergétique, d'énergie q_X ($X = K, L, M, \dots$) :

$$q_X = Q^+ - E_i - E_X \quad (1.11)$$

Avec :

- Q^+ : l'énergie de désintégration correspondant à la différence des masses atomiques entre les états fondamentaux du noyau père et du noyau fils;
- E_i : l'énergie du niveau nucléaire vers lequel la capture électronique se produit;
- E_X : l'énergie de liaison de l'électron dans la couche X (ou une sous-couche de X) de l'atome fils;
- $Q^+ - E_i$: l'énergie de transition.

La condition sur l'énergie qui détermine si une capture peut se produire sur la couche X est :

$$Q^+ - E_i \geq E_X \quad (1.12)$$

De plus, si :

$$Q^+ - E_i \gg E_X \quad (1.13)$$

Alors la capture électronique est plus probable dans la couche K que dans les couches supérieures [Bosch et al., 1969]. Aussi, si :

$$Q^+ - E_i \geq 2m_0c^2 \quad (1.14)$$

Alors l'émission β^+ entre en compétition avec la capture électronique.

Après une capture électronique s'ensuit nécessairement un réarrangement du cortège électronique avec émission d'un rayonnement X caractéristique du nouveau noyau ${}^A_{Z-1} Y$ formé. Ce réarrangement peut également conduire à l'émission d'électrons Auger caractéristiques (voir page 12).

Transitions γ

Une transition γ se produit lorsqu'un noyau se désexcite vers un niveau d'énergie inférieur (qui peut être, ou non, le niveau fondamental). Cela conduit à l'émission d'un photon γ ou à l'éjection d'un électron des couches électroniques, alors appelé Électron de Conversion (EC); et, très rarement, lorsque les conditions sur l'énergie le permettent, à une paire électron-positron ($e^- - e^+$).

Émission de photon γ

L'énergie d'un photon γ est :

$$E_\gamma = (E_i - E_f) - E_r \quad (1.15)$$

Où $E_i - E_f$ est la différence d'énergie entre le niveau initial et final de la transition γ considérée, et E_r l'énergie de recul du noyau dans son état final, donnée par :

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2M_N c^2} \quad (1.16)$$

Avec M_N la masse du noyau fils. Dans ces travaux, l'énergie de recul peut être considérée comme négligeable (de l'ordre de l'eV).

$$E_\gamma \simeq (E_i - E_f) \quad (1.17)$$

Conversion interne

L'énergie de désexcitation d'un noyau peut également être transférée directement à un électron d'une couche profonde X (X = K, L, M ...), qui est alors éjecté de l'atome avec une énergie cinétique :

$$E_{EC_X} = E_\gamma - E_X \quad (1.18)$$

Avec E_{EC_X} l'énergie de l'électron de conversion éjecté de la couche X, E_γ l'énergie du photon converti, émis par le noyau et E_X l'énergie de liaison de l'électron de la couche X.

La conversion interne dépend du niveau initial de l'électron (couche ou sous-couche atomique), du numéro atomique Z et de la multi-polarité de la transition nucléaire. La probabilité de conversion augmente avec la multi-polarité, et diminue lorsque l'énergie du photon γ augmente; jusqu'à devenir négligeable pour les hautes énergies [Bé et al., 2011]. La conversion interne dépend également de la taille finie du noyau et de deux processus : un processus statique dû à la distribution finie de la charge nucléaire, et un processus dynamique (processus de pénétration), qui exprime les probabilités non-nulles de conversion dans le volume du noyau. Cet effet de pénétration peut devenir non négligeable seulement dans des cas spécifiques (noyaux lourds).

1.1.2 Phénomènes secondaires aux transformations nucléaires

Les transitions sont souvent accompagnées d'effets secondaires, comme l'émission d'électrons et de photons. Ces émissions sont fréquemment masquées par les rayonnements principaux ou par les effets induits par les rayonnements, par exemple l'effet Compton, ce qui en fait des phénomènes difficiles à mesurer directement. Dans le cadre de ces travaux, seuls les réarrangements des couches électroniques sont présentés.

La capture électronique et la conversion interne (cf. section 1.1.1) entraînent des vacances dans le nuage électronique. Le remplissage d'une vacance est accompagné de l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger, créant de nouvelles vacances dans les couches supérieures. La vacance initiale est alors transférée par cascade à la couche périphérique. L'énergie libérée est égale à l'énergie de liaison de l'électron dans la couche où la vacance initiale a été produite. Dans ce travail, seules les émissions dues à un réarrangement de la couche K possèdent assez d'énergie pour être mesurables avec le prototype développé (cf. chapitre 2). Les couches supérieures ne sont donc pas traitées.

Vacances dans la couche K

La probabilité de la création d'une vacance dans la couche K durant une transition par capture électronique de probabilité P_e est $P_e P_K$, P_K étant la probabilité de formation d'une vacance dans la couche K. La probabilité de création d'une vacance dans la couche K pendant un processus de conversion interne d'une transition γ de probabilité P_γ est $P_\gamma P_{CI}$.

Pour un radionucléide donné, le nombre total de vacances créées dans la couche K, suivant une désintégration du nucléide initial, en prenant en compte toutes les transitions autorisées, est :

$$n_K = \sum P_e P_K + \sum P_\gamma P_{CI} \quad (1.19)$$

Rendement de fluorescence de la couche K

La couche K ne possède pas de sous-couches. Le rendement de fluorescence de la couche K ω_K est la probabilité que le remplissage d'une vacance de la couche K soit accompagné d'une radiation X_K ($0 \leq \omega_K \leq 1$).

$$\omega_K = \frac{n_{X_K}}{n_{X_K} + n_{A_K}} = \frac{I_{X_K}}{I_{X_K} + I_{A_K}} \quad (1.20)$$

Avec :

- n_{X_K} : le nombre de photons X_K ;
- n_{A_K} : le nombre d'électrons K-Auger;
- I_{X_K} : l'intensité d'émission de photons X_K ;
- I_{A_K} : l'intensité d'émission d'électrons K-Auger.

Le rendement K-Auger dérive du rendement de fluorescence :

$$\alpha_K = 1 - \omega_K \quad (1.21)$$

Le nombre de photons X_K et d'électrons Auger est donc :

$$I_{X_K} = \omega_K(I_{X_K} + I_{A_K}) = \omega_K n_K \quad (1.22)$$

$$I_{A_K} = \alpha_K(I_{X_K} + I_{A_K}) = \alpha_K n_K \quad (1.23)$$

Le rendement de fluorescence ω_K dépend exclusivement du numéro atomique Z , à l'exception des faibles valeurs de Z , pour lesquelles ω_K est influencé par l'état chimique. $\omega_K \ll 1$ pour les faibles numéros atomiques, et ω_K tend vers 1 pour les numéros atomiques élevés.

Photons X de la couche K

L'énergie d'un photon X pour une transition K-X ($X=L, M, N \dots$) est la différence des énergies de liaison de la couche K et de la couche X :

$$E_{K_X} = E_K - E_X \quad (1.24)$$

Par conséquent, l'énergie des photons X de la couche K est quantifiée. Ces rayonnements sont classés en série :

$$K_\alpha \left\{ \begin{array}{ll} K_{\alpha_2} & K-L_2 \\ K_{\alpha_1} & K-L_3 \end{array} \right.$$

$$K'_{\beta_1} \left\{ \begin{array}{ll} K_{\beta_3} & K-M_2 \\ K_{\beta_1} & K-M_3 \\ K_{\beta_5''} & K-M_4 \\ K_{\beta_5'} & K-M_5 \end{array} \right.$$

$$K'_{\beta_2} \left\{ \begin{array}{ll} K_{\beta_2} \left\{ \begin{array}{ll} K_{\beta_2''} & K-N_2 \\ K_{\beta_1'} & K-N_3 \end{array} \right. \\ K_{\beta_4} \left\{ \begin{array}{ll} K_{\beta_4''} & K-N_4 \\ K_{\beta_4'} & K-N_5 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

La probabilité d'émission des groupes spécifiques des photons X de la couche K peut être calculée à partir de la probabilité d'émission totale, P_{X_K} , en considérant les rapports des probabilités d'émission :

$$I(K_\alpha) = I_{K_X} \left[1 + \frac{P(K_\beta)}{P(K_\alpha)} \right]^{-1} \quad (1.25)$$

$$I(K_\beta) = I_{K_X} \left[1 + \frac{P(K_\alpha)}{P(K_\beta)} \right]^{-1} \quad (1.26)$$

$$I(K_{\alpha_1}) = I(K_\alpha) \left[1 + \frac{P(K_{\alpha_2})}{P(K_{\alpha_1})} \right]^{-1} \quad (1.27)$$

$$I(K_{\alpha_2}) = I(K_\alpha) \left[1 + \frac{P(K_{\alpha_1})}{P(K_{\alpha_2})} \right]^{-1} \quad (1.28)$$

Électrons K-Auger

Une vacance dans la couche K est remplie par un électron venant d'une couche supérieure (*i.e.* moins liée). Si l'énergie disponible est transférée à un électron d'une autre couche supérieure, alors ce dernier est éjecté (électron Auger).

L'énergie d'un électron K-Auger est donc :

$$E_{A_K} = E_K - E_X - E_Y - \Delta E \quad (E_Y \leq E_X) \quad (1.29)$$

Avec :

- E_K, E_X, E_Y : les énergies de liaison des électrons de la couche K et des deux couches (ou sous-couches) supérieures considérées (X, Y) ;
- ΔE : Un terme correctif prenant en compte que l'énergie de liaison d'un atome excité est supérieure à celle d'un atome dans son état fondamental.

On peut distinguer trois groupes d'électrons K-Auger. En utilisant les notations conventionnelles, on a :

- Les électrons KLL-Auger, ayant six composantes : $KL_1L_1, KL_1L_2, KL_1L_3, KL_2L_2, KL_2L_3, KL_3L_3$;
- Les électrons KLX-Auger (X=M, N ...) avec les composantes suivantes : $KL_1M_1, KL_1M_2, KL_1M_3, KL_1M_{4,5}, KL_2M_1, KL_2M_{2,3}, KL_2M_{4,5}, KL_3M_1, KL_3M_{4,5}, KL_1N, KL_2N, KL_3N$;
- Les électrons KXY-Auger (X=M, N ... ; Y=M, N ...). Le spectre d'un électron KXY-Auger est très complexe et ses composantes ne seront pas exposées ici.

Les électrons KLL-Auger étant les plus intenses, leur intensité d'émission P_{A_K} est généralement écrite sous la forme suivante (avec $\frac{I_{A_{KLX}}}{I_{A_{KLL}}} = \frac{KLX}{KLL}$) :

$$I_{A_K} = KLL \left(1 + \frac{KLX}{KLL} + \frac{KXY}{KLL} \right) \quad (1.30)$$

1.1.3 Interaction photon matière

Les photons interagissent avec la matière selon trois processus¹ : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton, et la création de paire.

L'effet photoélectrique

Le photon incident va céder toute son énergie à un électron du milieu qu'il traverse. Cet électron est alors expulsé du cortège électronique avec une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie cinétique du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron (équation 1.31). Dans ce domaine d'énergie, les photons interagissent principalement avec les électrons des couches internes (K, plus rarement L) [Siegbahn, 2012]. En effet, si les photons lumineux de faible énergie n'arrachent que les électrons les moins liés et les plus externes des atomes, cette capacité diminue très vite (exemple avec le plomb en figure 1.2), jusqu'au moment où l'énergie des photons dépasse le seuil de l'énergie de liaison de la première couche interne de l'atome : le photon devient capable d'arracher les électrons plus profonds de cette couche interne. Au-delà de ce seuil, la probabilité d'arracher les électrons de la nouvelle couche s'ajoute à celle des couches précédentes. La probabilité de l'effet photoélectrique augmente d'autant. Elle fait un « saut ». La probabilité d'arracher les électrons de la nouvelle couche décroît à son tour jusqu'au moment où l'énergie du photon dépasse le seuil de l'énergie de liaison des électrons de la couche suivante qui deviennent alors les principaux contributeurs. Au fur et à mesure que son énergie augmente, le photon interagit tour à tour avec des couches de plus en plus profondes de l'atome. Ce sont

1. À très basse énergie (de l'ordre de quelques eV), il existe un quatrième effet : la diffusion du photon sur un électron du milieu, sans perte d'énergie. Si cette diffusion a lieu sur un électron libre, on parle de diffusion de Thomson ; si elle a lieu sur un électron lié, on parle de diffusion de Rayleigh.

les deux électrons de la couche K la plus profonde, en prise directe avec le noyau de l'atome qui constituent en quelque sorte la dernière « cartouche ». Après un saut ultime, la section efficace décroît inexorablement.

$$E_{c,e^-} = E_{c,\gamma} - E_{L,e^-} \quad (1.31)$$

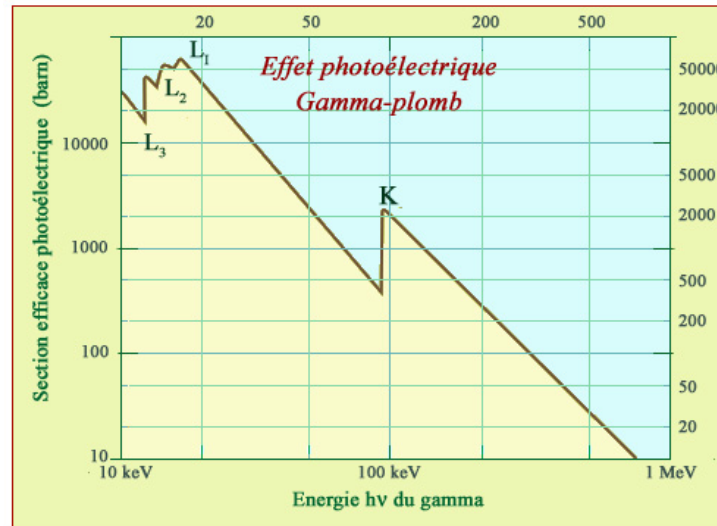


FIGURE 1.2 – Dans le cas des atomes de plomb, la section efficace de l'effet photoélectrique décroît de plusieurs ordres de grandeurs avec l'énergie des γ . Le pouvoir d'arrêt photoélectrique du plomb décroît de plus de 2 000 fois dans la plage d'énergie représentée. Cette décroissance impressionnante est toutefois freinée par le franchissement des seuils d'interactions du photon avec les électrons des couches L et K les plus internes de l'atome. Source : ©IN2P3.

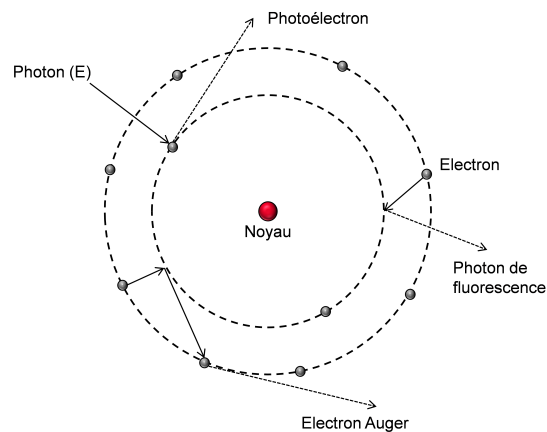


FIGURE 1.3 – Schéma du processus photoélectrique. Après l'éjection du photoélectron, un réarrangement électronique s'opère; conduisant à l'émission d'un photon de fluorescence ou à l'émission d'un électron Auger.

Suite à l'expulsion de l'électron, le cortège électronique est énergétiquement instable et une réorganisation en cascade des couches électroniques se produit. La différence d'énergie entre les différentes couches atomiques donne lieu à l'émission d'un photon de fluorescence X, ou d'un électron Auger, comme représenté sur la figure 1.3. Ce processus est dominant pour $E_\gamma < 200$ keV.

En physique nucléaire, la probabilité d'interaction d'une particule est donnée par une section efficace, notée σ . C'est une grandeur (exprimée en *barn*, $b = 10^{-24} \text{ cm}^2$) qui représente la surface fictive qu'aurait une particule cible pour reproduire la probabilité de collision observée avec une particule incidente, en considérant que l'interaction n'est qu'une simple collision. Actuellement, il n'existe pas d'expression analytique décrivant la section efficace de l'effet photoélectrique sur l'ensemble de la gamme d'énergie et des numéros atomiques Z possibles. Toutefois, l'équation empirique 1.32 en donne une bonne approximation (n environ égal à 4 si E_i est inférieur au MeV) [Davisson, 1968].

$$\sigma_{\text{photoelec}} \approx \frac{Z^n}{E_i^3} \quad (1.32)$$

La diffusion Compton

Le photon incident cède une partie de son énergie à un électron des couches externes (considéré comme quasi-libre) des atomes constituant le milieu traversé. Il s'agit donc d'une interaction inélastique. À partir des lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on peut construire l'équation 1.33 qui permet de calculer l'énergie du photon après collision en fonction de l'énergie du photon avant collision et de l'angle de déviation. Le photon diffusé peut à son tour subir une nouvelle diffusion Compton, et ainsi de suite jusqu'à ce que le rayonnement s'échappe du milieu ou soit complètement absorbé par effet photoélectrique. Ce processus est dominant aux énergies intermédiaires, typiquement pour $200 \text{ keV} < E_\gamma < 6 \text{ MeV}$ [Knoll, 2010].

$$E_{\gamma'} = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} \quad (1.33)$$

Avec :

- $E_{\gamma'}$ l'énergie du photon après collision (en MeV) ;
- E_γ l'énergie du photon avant collision (en MeV) ;
- $\cos(\theta)$ l'angle de déviation ;
- m_0 la masse de l'électron au repos ($9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$) ;
- c la célérité de la lumière ($299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$).

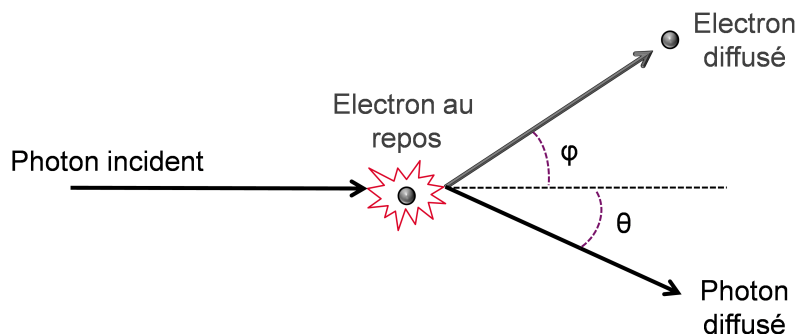


FIGURE 1.4 – Schéma du processus de la diffusion Compton.

La création de paire

Le photon incident se matérialise en une paire électron-positron. L'énergie électromagnétique est ainsi convertie en énergie de masse et en énergie cinétique. Pour des raisons de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, ce mécanisme ne peut se produire qu'au voisinage du noyau d'un atome et seulement si l'énergie du photon est au moins deux fois supérieure à l'énergie

de l'électron au repos ($m_0c^2 \approx 511 \text{ keV}$). L'énergie de l'électron et du positron sont données par l'équation 1.34. En général, après avoir cédé son énergie cinétique, le positron s'annihile avec un électron en produisant deux photons γ d'énergie $E_\gamma = 511 \text{ keV}$. Ce processus apparaît pour des énergies supérieures à 1,022 MeV; énergie seuil pour que la matérialisation du photon γ en paire $e^- - e^+$ puisse avoir lieu. Il devient dominant pour des énergies supérieures à 6 MeV.

$$E_{e^-} + E_{e^+} = E_\gamma - 2m_0c^2 \quad (1.34)$$

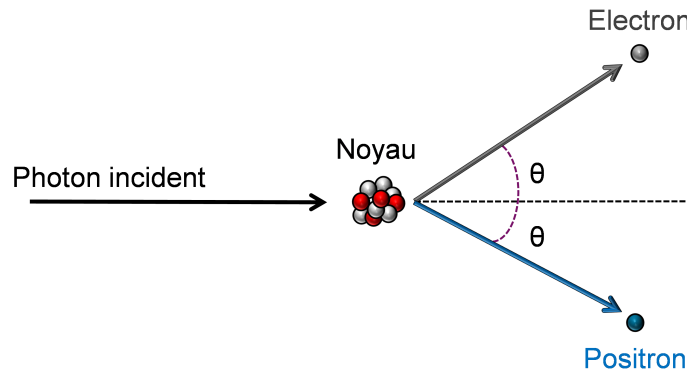


FIGURE 1.5 – Schéma du processus de création de paire.

Coefficient d'atténuation

La probabilité qu'un photon interagisse avec la matière sur un parcours infiniment petit dx est : μdx , avec μ le coefficient d'atténuation linéique (en cm^{-1}). Ce coefficient est la somme des coefficients des trois mécanismes d'interaction décrits précédemment. La variation du flux sur un parcours infiniment petit dx est :

$$\frac{dN}{N} = -\mu dx \quad (1.35)$$

En intégrant l'équation 1.35, on obtient :

$$N(x) = N(0)e^{-\mu x} \quad (1.36)$$

Cette équation 1.36 permet de calculer l'épaisseur de matériau nécessaire pour atténuer un flux de photons mono-énergétiques. Dans ce travail, on utilise de préférence le coefficient d'atténuation massique ξ (coefficient d'atténuation linéique normalisé à la masse volumique du matériau considéré). Ce coefficient d'atténuation est particulièrement utile pour étudier :

- L'épaisseur de blindage nécessaire autour du détecteur pour stopper les rayonnements parasites;
- L'épaisseur de matériau du détecteur pour absorber complètement les photons d'intérêt.

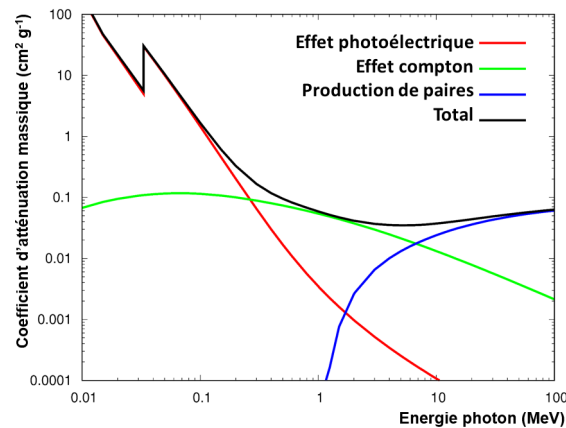
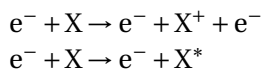


FIGURE 1.6 – Coefficient d'atténuation massique d'un détecteur iodure de sodium dopé au thallium (NaI(Tl)) en fonction de l'énergie du flux de photons incident. Source : INFN.

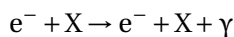
1.1.4 Interaction des particules chargées avec la matière

Dans le cas des particules chargées, on distingue deux types d'interaction avec la matière :

→ Les interactions coulombiennes (ionisation et excitation d'atomes, notés X ci-dessous) :



→ Le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) :



Quand les électrons interagissent avec la matière, une partie de leur énergie est convertie en radiations électromagnétiques sous forme de rayonnements de freinage (bremsstrahlung)². Cette fraction augmente lorsque l'énergie initiale de l'électron augmente et que le matériau absorbant a un numéro atomique élevé [Bernard, 1961]. Hormis pour quelques radionucléides (comme l'⁹⁰Y ou le ³²P) le rayonnement de freinage intervient peu dans le domaine de la radioactivité, les électrons des désintégrations β^- n'étant souvent pas assez énergétiques pour être mesurables. Néanmoins, il joue un rôle important dans le rayonnement cosmique et le fonctionnement des accélérateurs de particules.

Pour des électrons mono-énergétiques qui ralentissent et sont stoppés dans un matériau donné, le spectre en énergie du rayonnement est un continuum avec les énergies des photons qui appartiennent au même domaine en énergie que les électrons. L'émission de photons à basse énergie prédomine, et l'énergie moyenne des photons émis représente une petite fraction de l'énergie de l'électron incident.

1.2 La mesure de la radioactivité

1.2.1 Caractéristiques générales d'un spectre γ

Comme il l'a été explicité dans la section précédente, lorsque les orbitales électroniques des atomes d'un matériau (ici, le détecteur) sont perturbées par rapport à leur configuration normale

2. Les rayonnements électromagnétiques sont produits par l'interaction des électrons rapides avec le champ coulombien des noyaux du milieu. Ceux-ci sont alors freinés et déviés. Or toute charge dont la vitesse varie, en valeur absolue ou en direction, rayonne. Comme l'énergie liée à la décélération des électrons est quantifiée suivant des valeurs fortement rapprochées (comme le prévoit la fonction de distribution de translation associée), cela génère un flux de photons dont le spectre en énergie est quasiment continu. C'est pourquoi ce phénomène ne se produit qu'au voisinage des noyaux.

par des procédés d'excitation (rayonnement électromagnétique incident, passage d'une particule chargée, etc.), les atomes peuvent se placer dans un état excité pendant un temps court (typiquement quelques nanosecondes). Les électrons se réarrangent ensuite naturellement pour que l'atome retrouve son état fondamental. Ce réarrangement se traduit par l'émission de rayonnements X (raies K_α , K_β) lorsqu'un électron d'une couche donnée comble une lacune d'une couche inférieure. Le photon X a pour énergie la différence des énergies des deux couches. Un exemple est donné sur la figure 1.7 : un détecteur au tellure de cadmium (CdTe) est irradié par un flux de photons mono-énergétiques à 50 keV. Certains de ces photons interagissent alors par effet photoélectrique avec les électrons des atomes de cadmium et de tellure. Ces électrons se désexcitent ensuite en émettant des rayons X (ou des électrons Auger). Si l'interaction entre les photons γ à 50 keV et les atomes se produit proche de la surface du matériau, alors certains rayons X peuvent s'échapper du matériau. Ils n'ont pas redéposé leur énergie et un décalage du pic par rapport au centroïde du pic d'absorption totale est observé. Par exemple, le cadmium émet des photons K_α -X à 23,2 keV [Bearden and Burr, 1967]. Le pic d'échappement traduisant ce phénomène est ainsi situé à 26,8 keV :

$$E_{\text{dep}} = E_\gamma - E_{K_\alpha\text{-X}}^{\text{Cd}} = 50 - 23,2 = 26,8 \text{ keV}$$

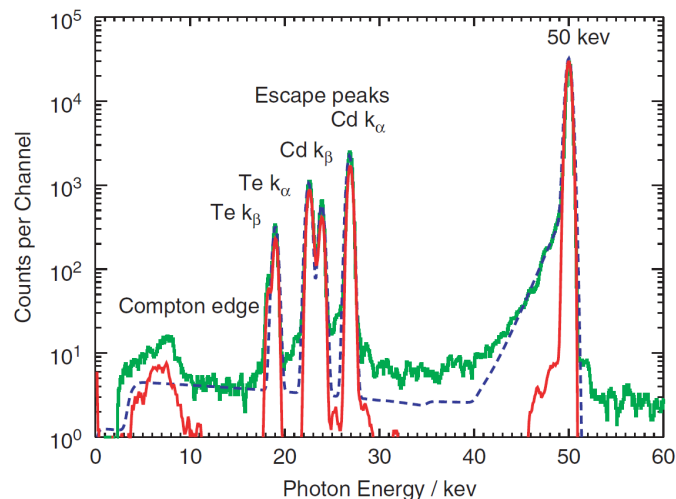


FIGURE 1.7 – Fonction de réponse (échelle logarithmique) d'un détecteur CdTe irradié par un flux de photons mono-énergétiques à 50 keV. Le comptage brut est représenté en vert, le bruit de fond en bleu, et le comptage net en rouge. Source : [Krumrey et al., 2006].

1.2.2 Notion de Région d'Intérêt (ROI)

En spectrométrie γ , la distribution des coups constituant un pic obéit à une distribution gaussienne, centrée sur la valeur de l'énergie de la particule incidente, est de largeur à mi-hauteur $2\sqrt{2\ln 2} \sigma$, avec σ l'écart-type de la distribution (son carré étant la variance de la distribution). Une Région d'intérêt (ROI) est un intervalle, en général défini en fonction de σ , spécifique à une émission d'un radionucléide et au détecteur utilisé. Si un coup est détecté dans cet intervalle, il peut être attribué soit au bruit de fond, soit à la désintégration du radionucléide considéré. La largeur de la distribution dépend de la résolution en énergie du détecteur utilisé, elle-même dépendante de l'énergie déposée. Par exemple, si on souhaite mesurer un échantillon contenant du ^{137}Cs , émetteur de rayons γ à 661,7 keV³, avec un détecteur NaI(Tl) dont la résolution en énergie

3. Plus précisément, le ^{137}Cs se désintègre par émission β^- vers le deuxième niveau excité de 661,7 keV du ^{137}Ba (probabilité de 94,4 %). Cet état isomère émet ensuite un photon γ pour atteindre le niveau fondamental.

à 661,7 keV est de 7 %, et en prenant comme largeur de ROI $\pm 3 \sigma$, alors la ROI du ^{137}Cs pour son émission à 661,7 keV avec ce détecteur NaI(Tl) sera un intervalle allant de 603,8 à 719,6 keV.

Dans le chapitre 2, page 41, la notion de ROI est étendue dans le cas de la technique de mesure en coïncidence. Dans ce cas, les spectres sont des spectres en deux dimensions, et la ROI est une surface dont la longueur est fonction de la résolution en énergie du détecteur dont la réponse est en abscisse, et la hauteur est fonction de la résolution en énergie du détecteur dont la réponse est en ordonnée.

1.2.3 Cas de la mesure à bas niveau d'activité

Un spectre γ peut donc être schématiquement représenté par une distribution continue sur laquelle se superposent un ou plusieurs pics. En spectrométrie γ à bas niveau d'activité, ces pics sont peu intenses, par conséquent leur détection est difficile en raison des fluctuations statistiques du contenu de chaque canal de la région étudiée. Lors d'analyse par spectrométrie γ ou X d'échantillons radioactifs, l'analyste se retrouve confronté à deux problèmes [CEA, 1989] :

1. L'observation d'un pic dans le spectre est-il réel ou non ? C'est-à-dire provient-il de l'échantillon lui-même ou du bruit de fond environnant ?
2. Étant données les conditions expérimentales de mesure, l'analyste doit évaluer une limite inférieure à partir de laquelle un pic γ devient détectable, c'est-à-dire une limite à partir de laquelle une succession de contenus de canaux peut être assimilée à un pic⁴.

La première décision est prise *a posteriori*, alors que le second aspect conduit à une estimation *a priori* des possibilités de détection d'un appareillage déterminé et pour des conditions expérimentales données. Deux risques sont définis : le risque de première espèce, qui est de décider qu'un pic est présent alors qu'il ne l'est pas, avec une probabilité α ; et le risque de deuxième espèce, qui est d'affirmer qu'un pic n'est pas détecté alors qu'il est présent, avec une probabilité β ⁵. Le Seuil de Décision (L_C) est la valeur du résultat de mesure au-dessus de laquelle la grandeur mesurée est détectée. Ce seuil est choisi de façon à ce que la probabilité de la décision « grandeur détectée » soit égale à une valeur α donnée lorsque la grandeur mesurée a une valeur nulle. La probabilité de cette décision augmente avec la valeur de la grandeur mesurée. La Limite de Détection (L_D), correspond à la grandeur mesurée qui a une probabilité $1-\beta$ d'être détectée, c'est-à-dire de donner un résultat supérieur au L_C . Toute grandeur de valeur supérieure à la L_D a donc une probabilité supérieure à $1-\beta$ d'être détectée. Les valeurs recommandées par [CEA, 1989] sont $\alpha=\beta=2,5$ %. Ainsi, si la grandeur mesurée est détectée, c'est un intervalle en général centré sur le résultat de mesure, qui a une probabilité de 95 % de contenir la valeur de la grandeur : on parle alors de niveau de confiance de l'intervalle.

Il est souvent demandé de fournir, *a priori*, la L_D d'un radionucléide déterminé, dans des conditions opératoires fixées. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir évaluer ce seuil indépendamment de la connaissance de la distribution continue qu'aurait eu le spectre d'analyse si on avait fait la mesure. Pour des mesures de radioactivité environnementale, où les activités des différents radionucléides présents dans l'échantillon sont très faibles (cas de ces travaux), la distribution continue sous les pics est très peu différente de celle obtenue avec une mesure du bruit de fond (aussi appelé blanc de mesure). Il est alors possible d'évaluer cette limite *a priori*, à partir d'un spectre de bruit de fond obtenu auparavant. La L_D est donc une valeur optimale atteinte uniquement dans les meilleures conditions opératoires, c'est-à-dire pour des mesures spectrométriques de très faibles activités.

Pour résumer, le L_C est donc principalement utilisé en tant que critère de détection (*a posteriori*) : si la valeur observée est inférieure au L_C , il n'y a pas détection; si la valeur observée est supérieure au L_C , il y a eu détection. La L_D correspond à la plus faible activité que doit avoir un radionucléide, pour un système de détection, un protocole expérimental, et un environnement

4. Notion de surface minimale, voir [CEA, 1978].

5. Dans la littérature, on trouvera aussi les quantités $1-\alpha$ et $1-\beta$, appelées niveaux de confiance et correspondant aux probabilités de ne pas commettre d'erreurs.

donnés, pour pouvoir être déclaré détecté (valeur observée supérieure à L_C) avec une probabilité donnée.

On attachera un comptage et un bruit de fond spécifique à chaque ROI, correspondant aux domaines d'émissions des radionucléides recherchés. Par la suite, on utilisera les notations de la figure 1.8 :

- C_{net} , le comptage net attribuable à l'échantillon dans la ROI considérée;
- B , le comptage attribuable au bruit de fond dans la ROI considérée;
- C , le comptage total ou comptage « brut » dans la ROI considérée.

Le comptage net C_{net} dans la ROI d'un radionucléide X est donc le comptage brut auquel on a soustrait le comptage attribuable au bruit de fond :

$$C_{net}(ROI(X)) = C(ROI(X)) - B(ROI(X)) \quad (1.37)$$

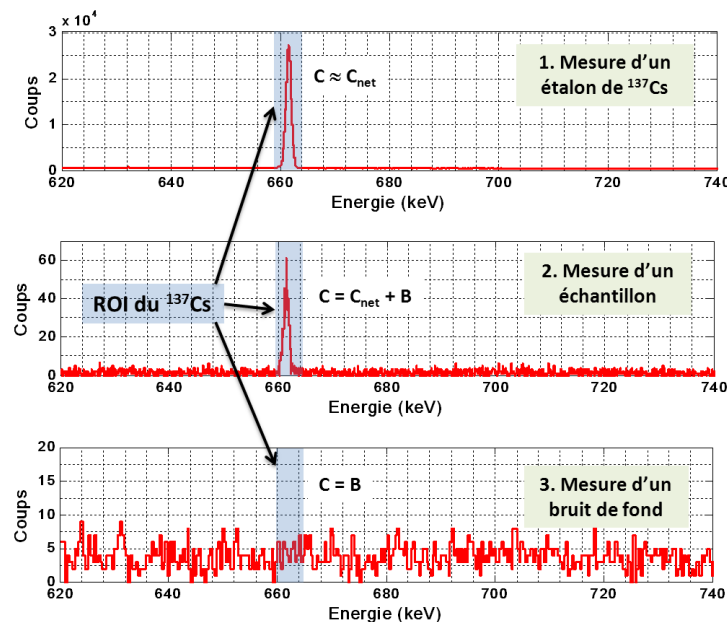


FIGURE 1.8 – Trois histogrammes de mesures d'émission γ sur un spectromètre germanium haute pureté. 1. : mesure d'un étalon de ^{137}Cs pendant 55 000 s. 2. : mesure d'un échantillon faiblement actif en ^{137}Cs pendant 250 000 s. 3. : mesure d'un bruit de fond pendant 260 000 s. La zone ombragée bleue correspond à la ROI du ^{137}Cs . Dans cette ROI : le comptage est très largement dominé par des événements attribuables au ^{137}Cs (*i.e.* $C \approx C_{net}$) lors de la mesure d'un étalon (histogramme 1), le comptage est attribuable uniquement à des événements de bruit de fond radioactif (*i.e.* $C = B$) lors d'une mesure de bruit de fond (histogramme 3). Enfin, le comptage est conjointement attribuable aux événements de bruit de fond et à l'échantillon lors de la mesure d'un échantillon faiblement actif (histogramme 2). Image tirée de [Cagniant, 2015].

1.3 Le bruit de fond en mesure de radioactivité

Les différentes sources qui composent le bruit de fond peuvent être classées en cinq catégories [Heusser, 1995], qui sont, par ordre d'importance :

1. La radioactivité environnementale;
2. Les impuretés radioactives contenues dans le détecteur et éventuellement son blindage;
3. Le radon et ses descendants;
4. Les rayons cosmiques (particules primaires et secondaires);

5. Les neutrons issus de fissions naturelles et de réactions (α, n), négligeables dans ce travail en raison des détecteurs utilisés.

1.3.1 La radioactivité environnementale

Les radionucléides présents dans l'environnement peuvent être de trois natures différentes : radionucléides primordiaux, cosmogéniques ou anthropogéniques (c'est-à-dire liés à l'activité humaine). Certains de ces radionucléides ont une période radioactive très longue (de quelques centaines à quelques millions d'années).

Concernant les radionucléides primordiaux, la majorité des rayonnements γ proviennent de la décroissance du ^{40}K , de l' $^{235,238}\text{U}$, du ^{232}Th et de leurs descendants. Leur concentration moyenne⁶ sont de l'ordre de 850 Bq kg^{-1} pour le ^{40}K , 44 Bq kg^{-1} pour le ^{232}Th , 3 Bq kg^{-1} pour le ^{235}U et 36 Bq kg^{-1} pour le ^{238}U [Heusser, 1995]. Ces valeurs moyennes sont peu représentatives car les concentrations varient très fortement d'une région du globe à une autre (voir par exemple l'étude réalisée par [Nguelem et al., 2016] au Cameroun).

Concernant les radionucléides d'origine cosmogéniques, on retiendra l' ^3H , le ^7Be , le ^{10}Be , le ^{11}C , le ^{14}C , le ^{18}F , le ^{22}Na , le ^{24}Na , le ^{26}Al , le ^{28}Mg , le ^{31}Si , le ^{32}Si , le ^{32}P , le ^{34}mCl , le ^{35}S , le ^{36}Cl , l' ^{37}Ar , le ^{38}Cl , l' ^{39}Ar , le ^{39}Cl , l' ^{41}Ar et le ^{81}Kr , formés par l'interaction des rayons cosmiques avec les atomes de la haute atmosphère, et le ^{41}Ca ainsi que l' ^{129}I , formés *in situ* dans le sol et la roche terrestre exposée aux rayons cosmiques [Warner and Harrison, 1994]. Parmi les radionucléides précédemment énumérés, ceux dont la période radioactive est suffisamment longue (quelques dizaines à quelques milliers d'années) se retrouvent donc à l'état de trace dans la plupart des matériaux entourant un détecteur. Le choix des matériaux environnants est donc un critère de première importance. Par exemple, dans le cas des cristaux scintillants, le choix du matériau encapsulant le cristal sensible ainsi que le choix du matériau constituant la fenêtre d'entrée sont très importants si on effectue des mesures de radioactivité à bas niveau d'activité. La pureté radiologique du cristal et de son environnement (capot, fenêtre d'entrée, etc.) demeure le paramètre le plus impactant.

Enfin, les principaux radionucléides anthropogéniques sont le ^{60}Co , le ^{137}Cs et le ^{90}Sr [Gilmore, 2011]. Ils sont dus aux retombées radioactives des essais nucléaires menés pendant la guerre froide, ainsi qu'aux accidents nucléaires tels que Tchernobyl (26 avril 1986) ou Fukushima (11 mars 2011). Aujourd'hui encore, le ^{137}Cs formé lors de l'accident de Tchernobyl reste mesurable sur l'ensemble du territoire français.

1.3.2 Le ^{222}Rn et ses descendants

La radioactivité provenant du radon et de ses descendants est particulièrement complexe. Le radon est un gaz rare issu de la désintégration du thorium et de l'uranium (et par conséquent produit naturellement en continu). Parmi les descendants des ^{235}U , ^{232}Th et ^{238}U on trouve respectivement le ^{219}Rn ($T_{1/2}^{(219)\text{Rn}} = 3,96$ secondes), le ^{220}Rn ($T_{1/2}^{(220)\text{Rn}} = 55,8$ secondes) et le ^{222}Rn ($T_{1/2}^{(222)\text{Rn}} = 3,82$ jours). La période radioactive du ^{219}Rn et celle du ^{220}Rn étant très courtes, ces deux radionucléides n'ont pas le temps de diffuser depuis leur point de production jusqu'à l'appareil de mesure. Finalement, c'est le ^{222}Rn et ses descendants qui génèrent la part dominante de bruit de fond. Ses descendants sont présentés sur la figure 1.9 et leurs différentes émissions sont consignées dans le tableau 1.1.

6. Au niveau de la croûte terrestre supérieure.

²²² Rn et ses descendants	Émissions principales				
	α	électrons (β et EC)		photons (γ et X)	
²²² Rn (3,82 jours)	[5489 keV; 99,92 %]	Aucune		Négligeable (< 0,1 %)	
²¹⁸ Po (3,1 min)	[6002 keV; 99,98 %]	Négligeable (< 0,1 %)		Négligeable (< 0,1 %)	
					[351,9 keV; 36,6 %]
					[295,2 keV; 18,4 %]
		β ⁻	[667 keV; 46,5 %]	γ	[242,0 keV; 7,3 %]
			[724 keV; 41,1 %]		[786,0 keV; 1,1 %]
			[1019 keV; 9,2 %]		[53,2 keV; 1,1 %]
²¹⁴ Pb (26,9 min)	aucune	L-CE	[36,8-39,8 keV; 10,4 %]	X-L	[9,4-16,4 keV; 12,4 %]
			[261,4 keV; 9,3 %]		[77,1 keV; 10,5 %]
		K-CE	[204,7 keV; 7,2 %]	K-X	[74,8 keV; 6,3 %]
			[151,5 keV; 5,3 %]		[86,8/87,3/87,9 keV; 3,6 %]
					[89,7/90,1/90,4 keV; 1,1 %]
²¹⁴ Bi (19,8 min)	< 0,1 %	β ⁻	[3270 keV; 19,7 %]	γ	[609,3 keV; 45,5 %]
			[1540 keV; 17,5 %]		[1764,5 keV; 15,3 %]
			[1506 keV; 17,1 %]		[1120,3 keV; 14,9 %]
					[1238,1 keV; 5,8 %]
²¹⁴ Po (162,3 μs)	[7687 keV; 99,99 %]	Aucune		Négligeable (< 0,1 %)	
²¹⁰ Pb (22,2 ans)	Négligeable	β ⁻	[17,0 keV; 80,2 %]	γ	[46,5 keV; 4,3 %]
		L-CE	[63,5 keV; 19,8 %]	X-L	[9,4-15,7 keV; 22 %]
²¹⁰ Bi (5,0 jours)	< 10 ⁻⁴ %	β ⁻	[30,2-33,1 keV; 58 %]		Négligeable (< 10 ⁻⁴ %)
²¹⁰ Po (138,4 jours)	[5304 keV; 99,999 %]	Négligeable (< 10 ⁻³ %)		Négligeable (< 10 ⁻³ %)	

TABEAU 1.1 – Principales émissions α, électrons ou photons du ²²²Rn et de ses descendants (les descendants des branches minoritaires sont négligés). Chacune des émissions est donnée avec son énergie et sa probabilité d'émission. L'énergie des émissions β correspond à l'énergie maximale du spectre d'émission β du radionucléide considéré. Les émissions dont les probabilités sont faibles (inférieures à 1 %) ont été négligées. Dans le cadre d'émissions multiples (plusieurs γ, β⁻, X, etc), seules les émissions principales ou ayant un intérêt particulier ont été relevées. Les données nucléaires présentées ici sont tirées de [Chisté et al., 2014].

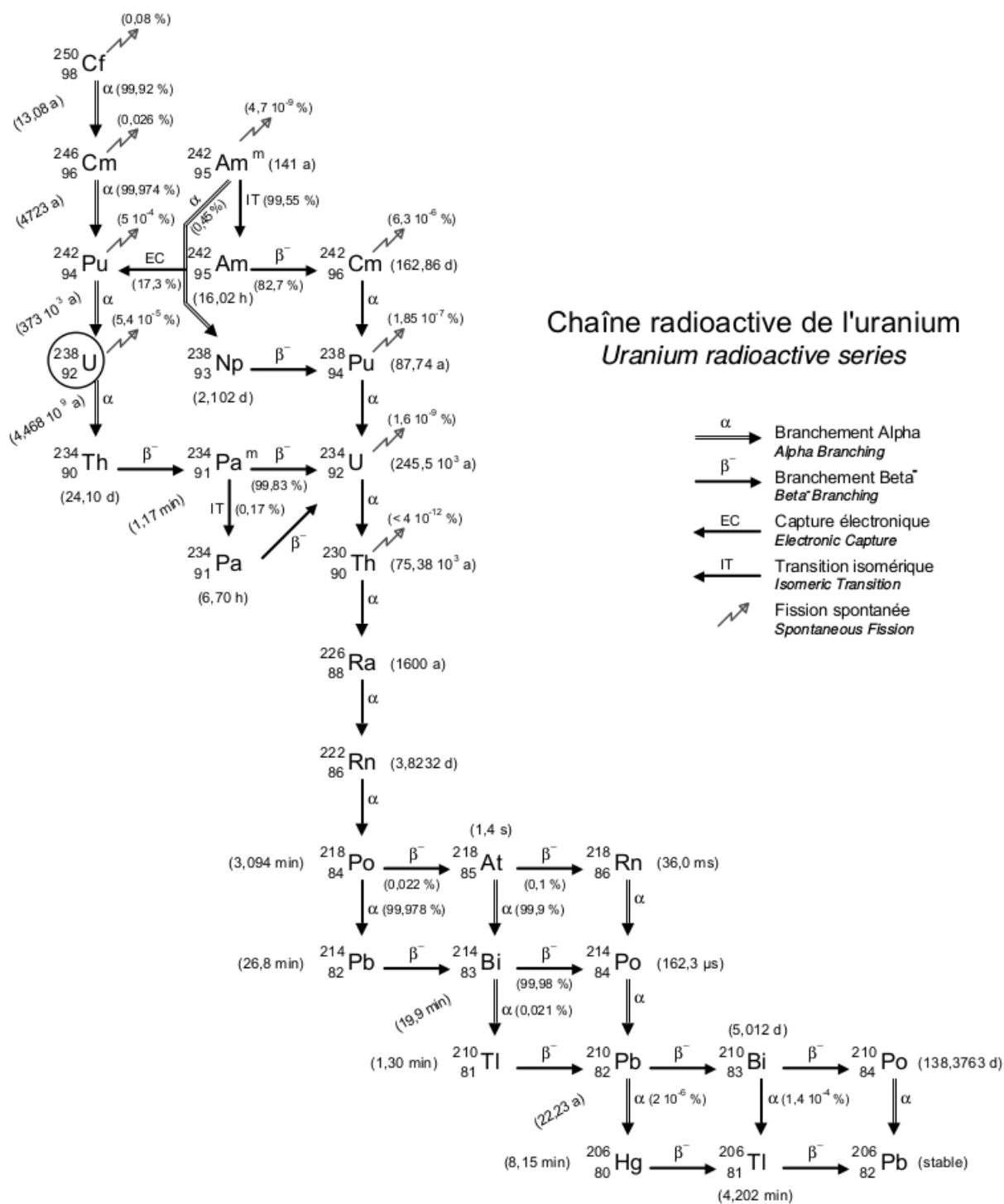


FIGURE 1.9 – Famille radioactive du ^{238}U . Image tirée de [Bé et al., 2008a].

1.3.3 Contribution des muons sur le bruit de fond

Observé pour la première fois en 1936 par les physiciens américains Carl Anderson⁷ et Seth Neddermeyer [Neddermeyer and Anderson, 1937], [Neddermeyer and Anderson, 1938], le muon est une particule élémentaire chargée (positivement ou négativement) et instable (durée de vie moyenne de l'ordre de 2,2 μs). Il possède les mêmes propriétés physiques que l'électron mais sa masse est 207 fois plus élevée. Les muons sont produits lorsque les rayons cosmiques atteignent la haute atmosphère⁸. Les muons atmosphériques ont des énergies cinétiques de plusieurs GeV lorsqu'ils atteignent le sol, leur flux moyen au niveau de la mer est estimé entre 130 $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ et 190 $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ [Allkofer et al., 1971], [Tsuji et al., 1998], [Hebbeker and Timmermans, 2002] [Motoki et al., 2003], [Duranti, 2011]. Les muons sont particulièrement gênants lorsqu'on utilise un blindage autour d'un détecteur : en effet, leur interaction avec un matériau lourd comme le plomb entraîne des cascades de particules tertiaires (en majorité des neutrons et des photons) qui peuvent interagir avec le détecteur. Une méthode pour diminuer le flux neutronique tertiaire consiste à avoir recours à un blindage passif supplémentaire de type polyéthylène boré. Une étude portant sur l'utilisation des différents types de blindage à utiliser dans le cadre de la mesure à bas niveau d'activité a été effectuée par [Cagniant, 2015]. Dans le cadre de ces travaux, aucun blindage n'est nécessaire et seule la contribution des muons par ionisation directe avec les matériaux des détecteurs utilisés a un impact sur le bruit de fond des mesures. Des méthodes de mesure en anti-coïncidence muon-photon permettent, en moyenne, de réduire d'un facteur 2 le bruit de fond d'un détecteur [Schroettner et al., 2010], [Cagniant, 2015]. De telles méthodes permettent ainsi de réduire les L_D d'un système de mesure et ainsi de détecter des activités encore plus basses.

1.4 La limitation des essais nucléaires dans le monde

Si l'énergie nucléaire permet de satisfaire des besoins énergétiques en forte croissance de nombreux pays, la communauté internationale doit encadrer la coopération nucléaire pour s'assurer que celle-ci reste exclusivement destinée à un usage civil. Tout manquement à ces obligations de la part d'un État ébranle la confiance mutuelle et nuit au développement des coopérations internationales dans le domaine des usages pacifiques de l'énergie nucléaire, au détriment de l'immense majorité des États qui s'acquittent de bonne foi de leurs obligations. La prolifération nucléaire est également susceptible de freiner les efforts de désarmement, notamment nucléaire.

1.4.1 Le Traité de Non-Prolifération des armes nucléaires

Le Traité de Non Prolifération (TNP) est l'un des fondements du système de sécurité collective et est un pilier pour le maintien de la paix et de la sécurité internationales. Signé le 1^{er} juillet 1968 et entré en vigueur le 5 mars 1970, il est aujourd'hui proche de l'universalité car seuls quatre États n'y ont pas encore adhéré (l'Inde, Israël, la Corée du Nord et le Pakistan). Son organisation est composée de cinq États dotés d'armes nucléaires, à savoir la France, les États-Unis, la Russie, le Royaume-Uni et la Chine, et d'États non dotés d'armes nucléaires (tous les autres). Ce traité comporte onze articles [El Baradei, 2005] et se divise en trois axes principaux (www.un.org) :

1. Engagements de désarmement : les États signataires s'engagent à poursuivre des négociations sur des mesures relatives au désarmement nucléaire ainsi que sur un traité de désarmement général et complet (sous contrôle international) ;
2. Engagements de non-prolifération nucléaire : les États ayant acquis l'arme nucléaire s'engagent à ne transférer ni savoir, ni armes, ni matière fissile à quiconque ; les États non-dotés s'engagent à ne pas acquérir d'armes et à placer leurs installations nucléaires sous garanties de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) ;

7. C. Anderson est également à l'origine de la découverte du positron.

8. Plus précisément, l'interaction des rayons cosmiques avec la haute atmosphère produit des mésons π chargés, appelés méson de Yukawa qui, en se désintégrant, produisent des muons.

3. Engagements de coopération sur les usages pacifiques de l'énergie nucléaire.

Initialement conçu pour une durée de 25 ans, le TNP a finalement été prorogé indéfiniment et de façon inconditionnelle en 1995. Un processus d'examen prévoit la tenue de conférences tous les cinq ans.

1.4.2 Le Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires

Dans la suite logique du TNP, le Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE) [Hoffmann et al., 1999], ouvert à la signature le 24 septembre 1996, interdit toute explosion nucléaire : « *Chaque État s'engage à ne pas effectuer d'explosion expérimentale d'arme nucléaire ou d'autre explosion nucléaire et à interdire et empêcher toute explosion de cette nature en tout lieu placé sous sa juridiction ou son contrôle* » (article premier du TICE). Ce traité (signé par 183 États et ratifié par 161 d'entre eux) ne pourra entrer en vigueur que lorsque la Chine, l'Égypte, les États-Unis, l'Iran, Israël, la Corée du Nord, le Pakistan et l'Inde l'auront signé et ratifié. Ce traité prévoit un régime de vérification destiné à détecter tout essai nucléaire d'énergie supérieure à une kilotonne équivalent TNT. Pour ce faire, un réseau de surveillance a été développé sur toute la surface du globe, il s'agit du Système de Surveillance International (SSI).

1.4.3 Le Traité sur l'Interdiction des Armes Nucléaires

Le Traité sur l'Interdiction des Armes Nucléaires (TIAN) est un traité international des Nations Unies visant à interdire l'utilisation d'armes nucléaires. Il a ainsi pour objectif de renforcer l'article VI du TNP relatif à la clause de désarmement. Le TIAN vise à interdire la fabrication, les transferts, l'emploi et la menace d'emploi des armes nucléaires. Sa ratification a commencé le 20 septembre 2017 et il entrera en vigueur 90 jours lorsque 50 États l'auront signé et ratifié. Au 31 juillet 2019, 70 États l'ont signé et 24 l'ont ratifié.

Le préambule du traité explique la motivation par les « conséquences catastrophiques » de l'emploi des armes nucléaires, par le risque de leur existence même, par la souffrance des *hibakusha* (victimes survivantes des bombardements atomiques de 1945 à Hiroshima et Nagasaki) et des victimes des essais nucléaires, par « la lenteur du désarmement nucléaire » et par « le recours continu aux armes nucléaires dans les concepts militaires et de sécurité » comme la dissuasion. Il reconnaît « l'impact disproportionné des activités liées aux armes nucléaires sur les peuples autochtones ». Il exprime le respect du droit existant : la Charte des Nations Unies, le droit international humanitaire, le droit international des droits de l'Homme, la toute première résolution des Nations Unies adoptée le 24 janvier 1946, le TNP, le Traité d'interdiction complète des essais nucléaires et son régime de vérification, ainsi que les zones exemptes d'armes nucléaires. En outre, l'accent est mis sur le « droit inaliénable » d'une utilisation pacifique de l'énergie nucléaire. Enfin, les facteurs sociaux pour la paix et le désarmement sont reconnus : participation des femmes et des hommes, éducation, conscience publique, « organisations internationales et régionales, organisations non gouvernementales, chefs religieux, parlementaires, universitaires et les hibakusha ».

Le traité interdit la mise au point, les essais, la production, le stockage, le stationnement, le transfert, l'emploi et la menace d'emploi d'armes nucléaires, ainsi que l'assistance et l'encouragement aux activités interdites. Aussi, tout contrôle direct ou indirect des armes nucléaires ou autres dispositifs explosifs nucléaires est interdit. Enfin, le traité fait obligation à chaque partie de déclarer si elle possède ou a déployé des armes nucléaires sur son territoire, y compris l'élimination ou la conversion des installations connexes.

1.4.4 Le Système de Surveillance International

Le SSI⁹ a été conçu pour la détection, la localisation et la confirmation de tout essai nucléaire dont l'énergie est supérieure à une kilotonne, en tout point du globe et quel que soit le type d'expérimentation (sous-marin, atmosphérique, extra-atmosphérique ou souterrain). Ce système est

9. <https://www.ctbto.org/verification-regime/background/overview-of-the-verification-regime/>.

composé d'un réseau de 321 stations de détection réparties sur toute la planète, ainsi que de 16 laboratoires d'analyse de radionucléides (cartes C.1 et C.2 en annexe C, page 185).

Le SSI comprend quatre types de stations. Les stations dites sismiques, infrasons et hydro-acoustiques permettent d'analyser les formes d'ondes générées par une explosion nucléaire. Les stations radionucléides, quant à elles, analysent en continu la radioactivité présente dans l'air atmosphérique, *via* des prélèvements d'aérosols et de gaz rares radioactifs, et recherchent d'éventuels produits de fission ou d'activation. La méthode de détection d'un essai diffère selon la nature de ce dernier; ainsi un essai nucléaire souterrain engendre des ondes sismiques, et peut donc être détecté avec des sismomètres. Un essai nucléaire aérien génère des perturbations acoustiques dans l'atmosphère; des micro-baromètres sont donc adaptés pour les détecter. Un essai nucléaire sous-marin engendre des ondes acoustiques qui peuvent se propager à très grande distance dans l'eau et peuvent être mesurées par des hydrophones. Lorsque ces ondes rencontrent la terre ferme, elles sont converties en ondes sismiques et les stations sismiques prennent le relais de la détection. Enfin, l'explosion est susceptible de disperser des produits radioactifs dans l'atmosphère. Des stations de détection recueillent ces particules en suspension et analysent les échantillons afin d'identifier la signature d'un essai nucléaire et fournir, le cas échéant, des informations sur le type de combustible utilisé. Actuellement, il s'agit de la seule technique de détection capable de mettre en évidence le caractère « nucléaire » de l'explosion. Concernant les stations radionucléides aérosols, leur principe consiste à prélever des particules atmosphériques par aspiration de grands volumes d'air (environ $1,4 \cdot 10^4 \text{ m}^3$ par cycle de 24 h). Les aérosols sont alors piégés dans un filtre qui est par la suite compressé pour optimiser la détection, par spectrométrie γ ¹⁰.

Les présents travaux s'inscrivent dans le développement des mesures de radionucléides gaz environnementaux. Par conséquent, seul ce type de station sera détaillé par la suite. Si le lecteur souhaite approfondir ses connaissances sur les différents types de stations, il peut se référer à [Schweitzer, 2001] et en particulier à [Hannon, 1985] pour les stations sismiques, à [Guilbert et al., 2005] pour les stations hydroacoustiques. Le réseau infrasons est explicité dans [Christie and Campus, 2009]. [Maceira et al., 2017] est un rapport complet sur le SSI et la détection d'essais nucléaires en général.

1.4.5 Les stations radionucléides gaz intégrées au SSI

La localisation des stations radionucléides sur la surface du globe est donnée en annexe C (carte C.1). Les stations de mesures opérationnelles, fixes, sont toutes composées de deux blocs opérationnels : un module prélèvement de l'air atmosphérique + purification/enrichissement des gaz rares contenu dans l'air prélevé, et un module détection des gaz rares radioactifs. Le premier bloc consiste à prélever et purifier d'importantes quantités d'air (plusieurs dizaines de m^3) et de concentrer le xénon (et de séparer le ^{222}Rn) contenu dans ce volume. Une fois concentré et purifié, l'échantillon est transféré au bloc de mesure. Aujourd'hui, trois types de stations sont installés dans le réseau SSI : ARIX, SAUNA et SPALAX.

Le système ARIX

Le système *Automatic Radioanalyzer for Isotopic Xenon* (ARIX) a été développé à l'Institut Khlopin Radium, en Russie. Il extrait en continu le xénon de l'air, prépare les échantillons et effectue des analyses spectrométriques et des mesures d'activité. La détection des radioxénon est basée sur la technique de mesure en coïncidence électron/photon (technique qui sera détaillée au chapitre 2). La partie détection consiste en un détecteur NaI(Tl) cylindrique de diamètre externe 40 mm pour une hauteur de 37 mm. Le NaI(Tl) est usiné en puits. Ce puits a une profondeur de 28 mm, pour un diamètre de 18 mm, soit un volume échantillon de $7,3 \text{ cm}^3$ [Popov et al., 2005]. Un scintillateur organique (polystyrène) placé sur les parois du puits permet de mesurer les particules

10. http://www-dase.cea.fr/public/dossiers_thematiques/detection_des_radionucleides_atmospheriques/description.html.

chargées. Son épaisseur est de 100 μm . Deux photomultiplicateurs sont utilisés pour amplifier les signaux issus de ces deux détecteurs à scintillation (figure 1.10).

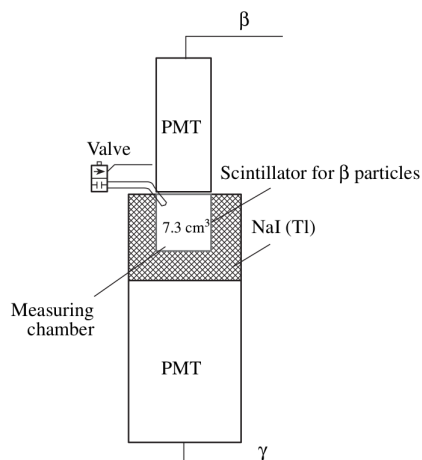


FIGURE 1.10 – Schéma de principe du système de détection utilisé dans le procédé ARIX. D'après [Popov et al., 2005].

Les Activités Minimales Détectables (AMD) du système ARIX, pour une acquisition de 10 h et un intervalle de confiance de 95 % ($k=2$) sont 6,2 mBq pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$, 6,8 mBq pour le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, 4,8 mBq pour le ^{133}Xe et 7,2 mBq pour le ^{135}Xe [Popov et al., 2005]. L'Institut Khlopin Radium a également développé un système mobile et semi-automatique : l'ARIX-03E. Ses performances sont indiquées dans [Prelovskii et al., 2007].

Les systèmes SAUNA

Le système *Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition* (SAUNA) est un système automatique permettant de détecter le xénon radioactif contenu dans l'atmosphère. Le xénon de l'air prélevé est purifié, concentré, quantifié, et les concentrations des quatre radionucléides d'intérêt sont calculées en utilisant la technique de mesure en coïncidence électron/photon. Suite au premier SAUNA mis en service à Spitsbergen au début des années 2000, la Suède a développé en 2004 le SAUNA II, en 2006 un système d'échantillonnage mobile, le système SAUNA-OSI en 2014 et le SAUNA III à partir de 2015.

L'étape de purification est composée de deux fours contenant chacun une colonne de tamis moléculaire en série avec une colonne de charbon actif. Chaque ensemble est capable de collecter le xénon contenu dans 7 m^3 d'air. Les impuretés sont éliminées de l'échantillon à l'aide de deux étapes de filtres et d'une membrane sécheuse. Le dioxyde de carbone ainsi que les traces d'eau restantes sont piégés par le tamis moléculaire avant que l'échantillon gazeux ne pénètre dans les colonnes de charbon actif où le xénon est adsorbé. Une fois l'échantillonnage complet dans l'un des deux fours, une élution des colonnes de charbon actif à 300 °C permet de désorber le xénon piégé. Celui-ci est alors transféré hors de la colonne, poussé par un gaz vecteur (hélium) vers l'étape de procédé. Cette étape est composée de deux fours supplémentaires. En entrée, un piège au tamis moléculaire permet de retenir les éventuelles traces de dioxyde de carbone, puis l'échantillon est adsorbé dans une nouvelle colonne de charbon actif. Deux échantillonnages en xénon peuvent être adsorbés dans cette colonne, chacun ayant été collecté pendant 6 heures dans l'étape d'échantillonnage. Une fois les deux échantillons adsorbés, la colonne est éluée et l'échantillon est transporté vers des pièges de type tamis moléculaires supplémentaires pour une ultime purification, puis est quantifié par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) à l'aide d'un Détecteur à Conductivité Thermique (TCD). Enfin, l'échantillon de xénon est introduit par détente dans le détecteur par élution de la dernière colonne de Tamis Moléculaire Carbogène (CMS). La

partie détection consiste en un détecteur NaI(Tl) creusé en puits. Ce puits (6 cm^3 pour le SAUNA II) fait office de cellule de mesure et les parois sont recouvertes d'un scintillateur plastique BC-404 d'épaisseur 1 mm permettant de détecter les particules chargées (cf. figure 1.11), à l'instar du système ARIX. L'électronique associée est basée sur les standards *Computer Automated Measurement and Control* (CAMAC) et *Nuclear Instrumentation Module* (NIM) (cf. section 3.3 page 98), et la chaîne d'acquisition numérique utilisée est composée de deux modules d'acquisition numérique PIXIE-4™. Le système SAUNA est capable de traiter environ 7 m^3 (8 m^3 pour le SAUNA II) d'air toutes les 12 heures, et produit environ $0,5 \text{ cm}^3$ de xénon pur [Ringbom et al., 2003]. Pour une acquisition de 12 h, les Concentrations Minimales Détectables (CMD) atteintes par le SAUNA sont de $0,7 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$, $0,6 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, $0,9 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{133}Xe et $0,9 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{135}Xe [Ringbom et al., 2003].

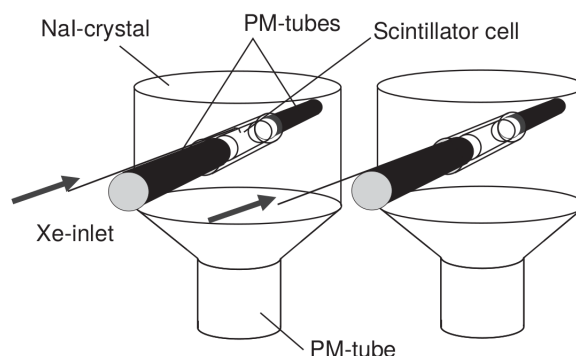


FIGURE 1.11 – Schéma du système de détection utilisé dans le procédé SAUNA. D'après [Ringbom et al., 2003].

Les modifications majeures apportées au SAUNA III par rapport à son prédécesseur sont [Ringbom et al., 2015] :

- Le gaz vecteur, au départ de l'hélium, a été remplacé par de l'azote ;
- Le volume d'air traité pour chaque échantillon a été multiplié par un facteur supérieur à 2 ($2 \times 18 \text{ m}^3$) ;
- Le facteur d'enrichissement en xénon stable a été multiplié par 2,5, alors que le temps de collection est passé de 12 h à 6 h ;
- La concentration minimale détectable en ^{133}Xe a été améliorée, atteignant $0,2 \text{ mBq m}^{-3}$.

Les systèmes SPALAX et SPALAX-NG

Le Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse du Xénon (SPALAX) a été développé au CEA/DAM à la fin des années 1990. Ce système (figure 1.12) est composé d'une étape d'échantillonnage (prélèvement d'importantes quantités d'air), de purification, de concentration du xénon et enfin d'une étape de détection. L'air atmosphérique prélevé est dans un premier temps comprimé à une pression de $9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Afin d'éliminer l'eau contenue dans le gaz, cet air est séché par une membrane sécheuse puis va traverser quatre membranes de perméation placées en série. Ces membranes permettent de filtrer l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau contenue dans le gaz prélevé, générant ainsi en sortie un gaz composé à 99,99 % d'azote ¹¹. L'intérêt de ces membranes est qu'elles ne filtrent pas le xénon, ce dernier est donc pré-enrichi en sortie d'un facteur 30 [Topin et al., 2017].

Ce gaz pré-enrichi va ensuite traverser deux colonnes C1 et C2 de charbon actif placées en parallèle. Le xénon va donc s'accumuler dans la colonne. Une fois la charge de la colonne com-

11. Pour cette raison, ces membranes de perméation sont également appelées « membranes génératrices d'azote ».

plète, elle est éluée à 250 °C afin de désorber le xénon et le radon. Plusieurs cycles de désorption/adsorption alternés entre C1 et C2 permettent de séparer efficacement le pic de radon et celui du xénon (basé sur leur temps de rétention sensiblement différents). Un faible débit d'azote (gaz vecteur) est utilisé pour pousser le xénon hors de la colonne et transférer cet échantillon vers l'étape de concentration ultime. Cette étape est composée de deux colonnes C3 et C4 de tamis moléculaire placées en série. Plusieurs cycles d'adsorption/élution entre les colonnes C1, C2 et C3 permettent d'accumuler le xénon dans C4. Enfin, le xénon est désorbé de C4 et transmis à la cellule de mesure. Finalement, pour un échantillonnage de 24 h, environ 7,5 cm³ de xénon pur est produit dans la cellule de mesure, ce qui correspond à 80 m³ d'air atmosphérique équivalent, conférant ainsi au procédé un facteur d'enrichissement en xénon stable de 3 10⁶ [Fontaine et al., 2004].

La particularité de ce système en regard des deux autres décrits plus haut est qu'il effectue des mesures de spectrométrie γ à haute résolution classique, et non en coïncidence, et ce avec un Germanium à Haute Pureté (GeHP). Si l'analyse spectrale s'en trouve simplifiée, la détection des deux radionucléides d'intérêt métastables (le ^{131m}Xe et le ^{133m}Xe, voir section 2.3 page 47) peut s'avérer délicate, en raison de leur faible probabilité d'émission $\gamma_{1,0}$ (1,9 % et 10,2 % respectivement).

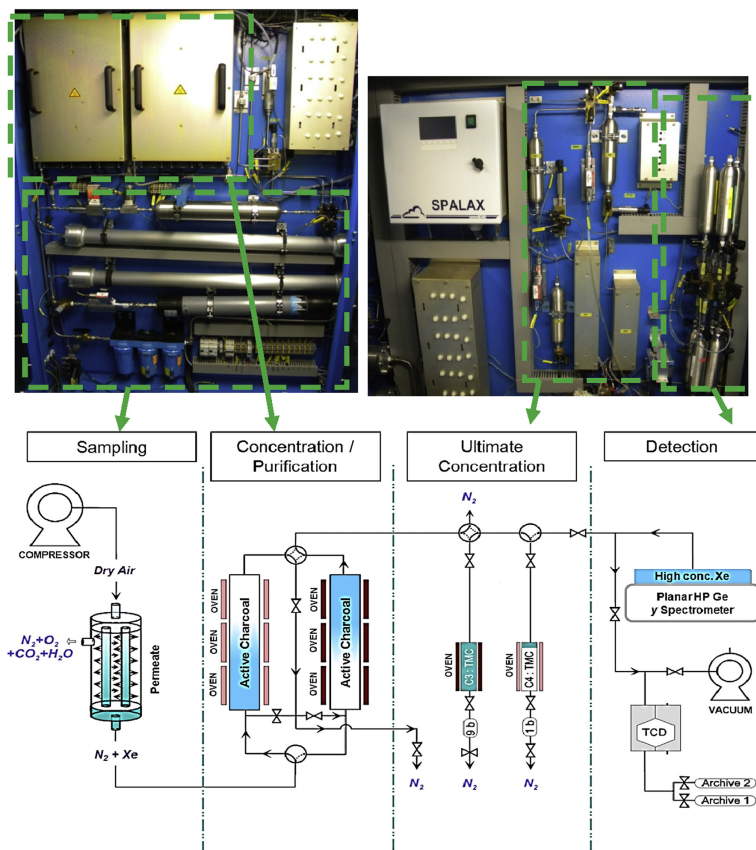


FIGURE 1.12 – Principe de fonctionnement du procédé SPALAX. D'après [Topin et al., 2015].

Le CEA a donc décidé d'associer au détecteur GeHP un deuxième détecteur dédié à la mesure des EC et des particules β émises par les quatre radionucléides. Ce détecteur silicium a été développé par le CEA et industrialisé sous licence par Mirion Technologies et est nommé PIPBox™ [Le Petit et al., 2013]. Il consiste en une cellule cylindrique en acier inox de volume utile 11,7 cm³, délimité par deux plaquettes de silicium (technologie *Passivated Implanted Planar Silicon* (PIPS)) de surface active 1200 mm², d'épaisseur 500 μ m et espacées l'une de l'autre de 7,6 mm. Une fois l'intérieur de la cellule tiré sous vide, le gaz précédemment enrichi y est injecté par détente. La faible distance qui sépare les deux détecteurs silicium permet de minimiser la perte d'énergie des

électrons par collision avec des atomes du gaz et ainsi d'optimiser la résolution en énergie. L'épaisseur de 500 μm est suffisante pour stopper les électrons d'énergie cinétique inférieure à 400 keV. Le rendement de détection moyen mesuré pour les électrons d'énergie cinétique comprise entre 120 et 400 keV est proche de 20% par PIPSTM [Le Petit et al., 2015]. Ce détecteur est présenté en figure 1.13 à droite.



FIGURE 1.13 – Gauche : détecteur PIPSBoxTM posé sur la fenêtre d'entrée d'un détecteur germanium de type BeGe. Centre : détecteur PIPSBoxTM ouvert (sans les fenêtres de carbone). Droite : détecteur PIPSBoxTM complet. Image tirée de [Le Petit et al., 2015].

Coupler un détecteur GeHP et un détecteur PIPSBoxTM (figure 1.13 gauche) permet d'utiliser la technique de mesure en coïncidence. En effet, une fois le gaz échantillon radioactif inséré dans la cellule de mesure (la PIPSBoxTM), les électrons déposent leur énergie dans les plaquettes de silicium, alors que les photons X et γ sont suffisamment énergétiques pour les traverser, et déposer leur énergie dans le détecteur au germanium. Ce nouveau système de détection, ainsi que dix ans de développements sur la partie procédé du SPALAX [Topin et al., 2015], a permis l'émergence d'un nouveau système de prélèvement et de mesure en ligne des radionucléides atmosphériques : le SPALAX Nouvelle Génération (SPALAX-NG) [Cagniant et al., 2017], actuellement en phase de test avant d'être intégré officiellement au SSI. Le principe de fonctionnement de ce système est exposé en figure 1.14.

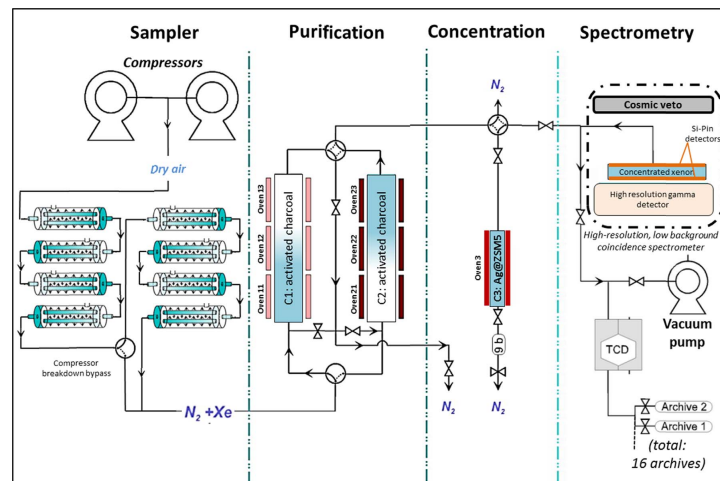


FIGURE 1.14 – Schéma de principe du système SPALAX-NG. Deux compresseurs en parallèle vont échantillonner l'air atmosphérique. À l'instar du procédé SPALAX, l'air compressé va traverser un jeu de membranes de perméation, puis sera purifié (*i.e.* séparation xénon/radon) avant d'être concentré dans une colonne de zéolithe de type Ag@ZSM-5 [Deliere, 2015]. Les mesures se font en coïncidence entre le détecteur GeHP (mesure des photons) et la PIPSBoxTM (mesure des électrons). L'ajout d'un veto cosmique et d'un blindage au plomb permet de réduire considérablement le bruit de fond spectral. Image tirée de [Cagniant et al., 2017].

Les CMD atteintes par le SPALAX sont de $4,13 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$, $1,25 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, $0,18 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{133}Xe et de $0,25 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{135}Xe , et ce pour une acquisition de 12 h [Le Petit et al., 2008].

Les CMD atteintes par le SPALAX-NG sont de $0,1 \text{ mBq m}^{-3}$ pour les $^{131\text{m}},^{133\text{m}},^{133}\text{Xe}$ et de $0,4 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{135}Xe , et ce pour une acquisition de 12 h [Le Petit et al., 2015].

1.4.6 Autres systèmes non intégrés à l'IMS

Le système ARSA

Le système *Automated Radioxenon Sampler and Analyzer* (ARSA) a été développé au *Pacific NorthWest National Lab* (PNNL), en vue d'être déployé sur le SSI. À l'instar des autres systèmes, il collecte, purifie et mesure les quatre radionucléides d'intérêt. Au niveau de la purification l'ARSA utilise du charbon actif refroidi et peut traiter 48 m^3 d'air atmosphérique toutes les huit heures [McIntyre et al., 2001].

Son système de détection, également basé sur la technique de mesure en coïncidence électron/photon, est composé de quatre cellules β entourées par deux cristaux de NaI(Tl). Les parois des cellules β (12,5 mm de diamètre pour 50 mm de hauteur) sont recouvertes d'un scintillateur organique Bicron BC-404 de 1,2 mm d'épaisseur. Les détecteurs au NaI(Tl) ont pour dimension 5"x8" et sont placés face à face. Ils ont été usinés de façon à pouvoir placer les quatre cellules β à leurs interfaces (voir figure 1.15).

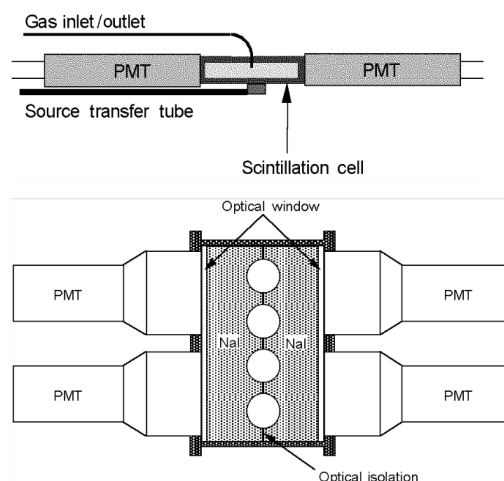


FIGURE 1.15 – Schéma de principe du système de détection utilisé dans le procédé ARSA. Haut : schéma d'une cellule β , incluant ses deux photomultiplicateurs, le tube d'injection du gaz échantillon, et le conduit de transfert de la source d'étalonnage. Bas : diagramme de l'ensemble du système de détection. Les quatre cellules β sont insérées dans entre les deux NaI(Tl) usinés en fonction. D'après [McIntyre et al., 2001].

Les CMD atteintes par le ARSA sont de $0,24 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$, $0,32 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, $0,8 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et de $0,26 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le ^{135}Xe , et ce pour une acquisition de 8 h et une durée de prélèvement de 12 h [Foltz Biegalski and Biegalski, 2001].

Le TECZT (Two Element CZT)

Un système de détection à bas bruit de fond intégrant des détecteurs Semi-Conducteur (SC) au tellure de cadmium-zinc (CdZnTe, souvent abrégé CZT dans la littérature) a été développé à l'*Oregon State University* (OSU) [Ranjbar et al., 2016]. Le système est présenté en figure 1.16. Ce matériau n'étant pas hygroscopique, il ne nécessite pas d'être encapsulé, ce qui lui permet de mesurer à la fois les particules chargées et les photons. Les coïncidences se font donc directement entre les deux cristaux de CZT (figure 1.17).

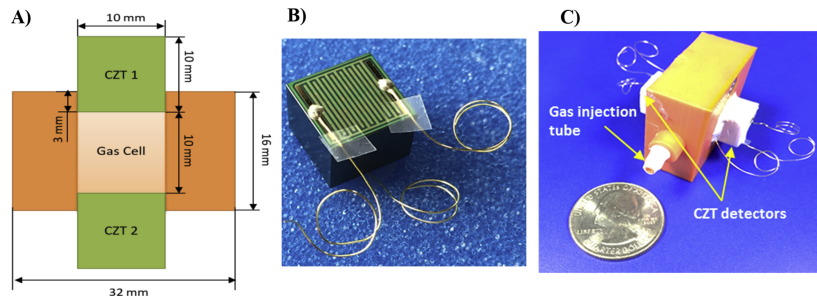


FIGURE 1.16 – Photographie du système TECZT [Ranjbar et al., 2017].

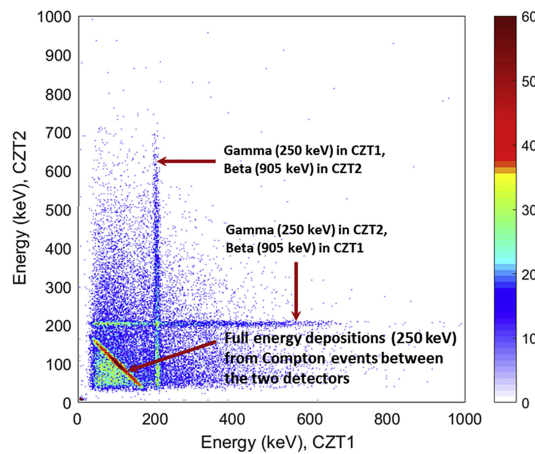


FIGURE 1.17 – Histogramme de coïncidence du ^{135}Xe obtenu avec le système TECZT [Ranjbar et al., 2017].

Le CZT possède une meilleure résolution en énergie que le NaI(Tl) pour des énergies supérieures à la centaine de keV (CZT : 2,3 à 2,7 % à 661,7 keV, NaI(Tl) : 7 % à 661,7 keV) ; leur résolution à basse énergie (dans le domaine 30 keV) étant similaire. Les CMD mesurées par [Ranjbar et al., 2016] sont respectivement de $1,5 \text{ mBq m}^{-3}$, $1,9 \text{ mBq m}^{-3}$, $1,3 \text{ mBq m}^{-3}$ et $1,5 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$, le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, le ^{133}Xe ¹² et le ^{135}Xe . L'inconvénient du CZT est qu'actuellement le volume des cristaux usinables est faible (typiquement 1 à 2 cm^3), ce qui induit un volume échantillon réduit (1 cm^3 seulement pour le volume échantillon du TECZT).

Les détecteurs de type phoswich

Le terme générique phoswich¹³ désigne un système de détection composé de plusieurs scintillateurs caractérisés par des signaux de réponses différents (forme et temps de montée des pulsations notamment). La forme des signaux mesurés par un Tube Photo-Multiplicateur (PMT) ou par une photodiode communs permet de savoir dans quel détecteur la particule incidente a déposé son énergie. Dans cette sous-section sont exposés, par ordre chronologique, quinze ans de développements de détecteurs phoswich utilisés pour la détection des radionucléides du xénon.

L'idée originale vient de [Ely et al., 2005], qui, en se basant sur le système de détection de l'ARSA, ont proposé un système de détection composé d'un détecteur NaI(Tl) cylindrique et d'une fenêtre en fluorure de calcium dopé à l'euprémium $\text{CaF}_2(\text{Eu})$. La cellule gaz cylindrique est constituée d'aluminium. La séparation est basée sur les temps de décroissance des deux scintillateurs :

12. [Ranjbar et al., 2016] utilisent une statistique différente de celle proposée dans ces travaux pour calculer la CMD du ^{133}Xe . En effet ils se basent sur deux régions d'intérêt distinctes ($\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}$ et $K_{\alpha, \beta} - X/\beta_{0,1}$). Par soucis de comparaison, seule celle qui est utilisée ici est présentée ($\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}$).

13. Abréviation de « PHOSphore sandWICH ».

celui du NaI(Tl), rapide ($\tau=230$ ns) et dédié à la mesure des photons et celui du CaF₂, lent ($\tau=940$ ns), dédié à la mesure des électrons. Cependant, les pulsations avec un temps de montée compris entre ces deux valeurs ne pouvaient être clairement identifiées [Ely et al., 2005]. [McIntyre et al., 2005] ont également développé un détecteur phoswich composé d'un scintillateur YAP (perovskite d'aluminium et d'yttrium, de formule chimique YAlO₃) et d'un scintillateur au germanate de bismuth (BGO) mais, à cause de la densité et des dimensions du YAP, les photons X à 30 keV étaient trop fortement atténués.

Les développements qui ont suivi ont conduit au détecteur phoswatch, dont le schéma est proposé en figure 1.18. Un scintillateur à l'iodure de césium dopé au thallium (CsI(Tl)) a été usiné en puits, dont les parois sont recouvertes par un scintillateur plastique à base de polyvinyle de toluène ($[(CH_2CH(C_6H_4CH_3))_n]$) de type BC-404 [Birks, 2013], destiné à la mesure des particules chargées; les photons étant mesurés par le scintillateur CsI(Tl). Différentes géométries et améliorations ont été développées par [Hennig et al., 2009a].

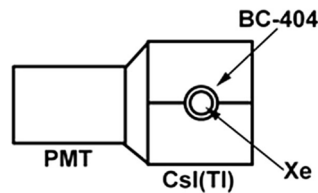


FIGURE 1.18 – Schéma de principe du détecteur phoswatch proposé par [Hennig et al., 2009a].

[Farsoni et al., 2013] et [Alemayehu et al., 2014] ont développé un détecteur phoswich composé de CsI(Tl), de BGO et de BC-400 (voir figure 1.19). Le BC-400 compose la cellule gaz et sert à la détection des électrons, à l'instar du BC-404¹⁴ utilisé dans les premières versions, les deux scintillateurs inorganiques étant quant à eux dédiés à la mesure des photons. Ce détecteur a été nommé *Well-type Actively Shielded Phoswich Detector* (WASPD). Les CMD de ces détecteurs sont consignées dans le tableau 1.2.

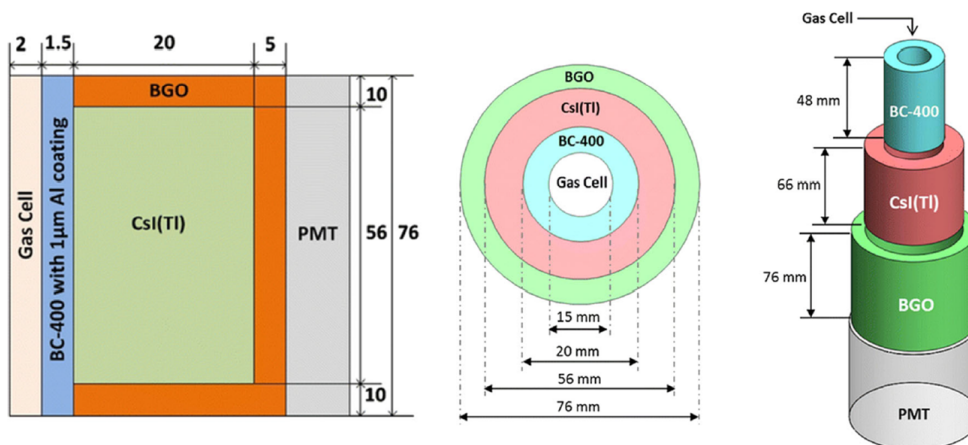


FIGURE 1.19 – Schéma de principe du détecteur WASPD développé à l'OSU [Alemayehu et al., 2014].

14. Les propriétés du BC-400 et du BC-404 sont similaires [Saint-Gobain Crystals, 2005].

DéTECTEUR	CMD (mBq m ⁻³)			
	^{131m} Xe	^{133m} Xe	¹³³ Xe	¹³⁵ Xe
Phoswatch [Hennig et al., 2009b]	1,4	2	0,5	NC
WASPD [Alemayehu et al., 2014]	0,9	0,5	0,5	0,5

TABLEAU 1.2 – Comparaison du volume échantillon et des CMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour les systèmes de type phoswich, pour une acquisition de 12 h.

DéTECTEUR À DIODE SILICIUM DE TYPE PIN

Un détecteur à diode PIN comprenant 24 segments de silicium ¹⁵ (surface active = 25 mm² par segment) a été développé par la société américaine XIA LLC [Cox et al., 2013]. Des photographies du système sont proposées en figure 1.20. Munies d'une fenêtre d'entrée très fine, ces diodes sont adaptées pour la mesure des photons X émis dans le domaine 30 keV par les quatre radionucléides d'intérêt ainsi que pour la mesure des EC et particules β⁻, mais les photons γ sont trop énergétiques pour être absorbés. La surface réduite des diodes silicium assure un courant de fuite très faible (typiquement 80 pA par pixel), ce qui permet d'avoir un seuil en énergie très bas (quelques keV seulement). Ce détecteur est alors capable de mesurer les K-CE du ¹³³Xe émis à 45 keV, ce qui est difficile avec des détecteurs silicium de plus grande surface en raison du seuil en énergie qui doit être appliqué pour couper le bruit électronique. Les mesures expérimentales ont mis en évidence que la séparation des isotopes métastables (^{131m,133m}Xe) et des ^{133,135}Xe par la différence en énergie de leurs raies d'émissions K-X était réalisable, et ce grâce à la résolution en énergie de ce détecteur (0,7 keV comme Largeur à mi-hauteur (FWHM) à 30 keV). Les CMD atteintes, pour un échantillonnage de 24 h, sont de 0,7 mBq m⁻³ pour le ^{131m}Xe et le ^{133m}Xe, de 0,1 mBq m⁻³ pour le ¹³³Xe et de 1,3 mBq m⁻³ pour le ¹³⁵Xe; cette dernière valeur « élevée » s'expliquant par le fait que le ¹³⁵Xe émet principalement des photons γ à 249,6 keV, trop énergétiques pour être absorbés par la faible épaisseur de silicium.

Comme on peut le voir sur la figure 1.20 à gauche, l'angle solide n'est pas optimal pour ce prototype car la surface morte ¹⁶ est très importante. Des améliorations futures sont prévues pour améliorer cet angle solide en remplaçant les diodes Si-PIN de 4x25 mm² par des diodes de type SDD ¹⁷ de 100 mm².



FIGURE 1.20 – Gauche : vue interne de la cellule gaz du détecteur 24 x Si-PIN. Droite : vue externe. Images tirées de [Cox et al., 2013].

15. diode PIN : Positive Intrinsic Negative diode.

16. C'est-à-dire le rapport « surface détecteur par surface totale ».

17. diode SDD : Silicon Drift Detector diode. Détecteurs utilisés en spectrométrie à rayon X, souvent refroidis par module Peltier, et possédant une résolution en énergie très fine, typiquement 123 eV pour la raie K_α à 5,4 keV du ⁵⁴Mn.

Le système NaI(Tl) + PIPSBox™

Le détecteur PIPSBox™, présenté en section 1.4.5, page 27, et actuellement intégré au système SPALAX-NG pour la mesure des particules chargées, avait historiquement été pensé pour être couplé à un détecteur NaI(Tl) usiné en puits [Le Petit et al., 2013]. Ce système est présenté en figure 1.21. Le spectre de bruit de fond en coïncidence obtenu avec ce système placé dans un château de plomb de 5 cm d'épaisseur a montré qu'aucune coïncidence fortuite n'a été enregistrée dans la région d'intérêt de chaque radionucléide métastable d'intérêt, pour une acquisition de 240 000 s, ce qui assure une L_D très basse. Des mesures expérimentales ont permis de calculer les CMD relatives aux deux radio-isotopes métastables ; soit $0,2 \text{ mBq m}^{-3}$ pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$ et le $^{133\text{m}}\text{Xe}$. Les CMD pour le ^{133}Xe et le ^{135}Xe ne sont pas précisées dans l'article.

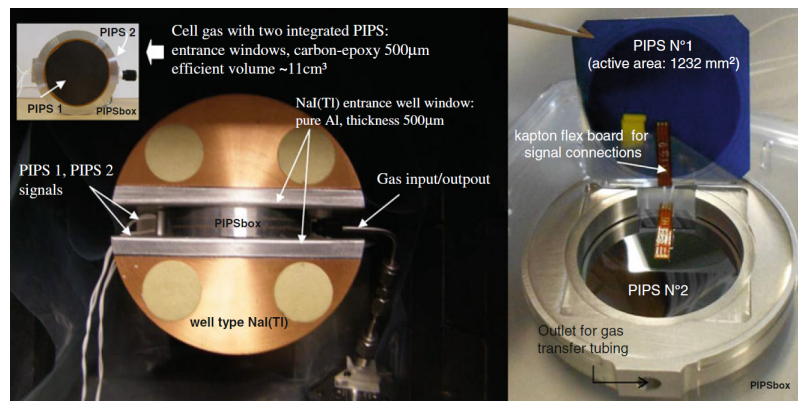


FIGURE 1.21 – Gauche : détecteur PIPSBox™ inséré dans la fente d'un NaI(Tl) usiné à cet effet. Droite : Vue interne du détecteur PIPSBox™. Images tirées de [Le Petit et al., 2013].

Enfin, quelques autres détecteurs alternatifs ont été développés et sont répertoriés dans [Sivels et al., 2017], mais ne seront pas présentés ici (pas de mesures expérimentales, CMD non tabulées, etc.).

1.5 Problématiques et enjeux de la thèse

Comme il l'a été énoncé dans l'introduction du présent document, un essai nucléaire souterrain est particulièrement difficile à détecter et à caractériser. Non seulement la quantité de radionucléides remise à l'atmosphère est potentiellement faible (du fait de la nature de la roche constituant le confinement et de la profondeur de la cavité), mais de plus, les vents et conditions météorologiques diluera le nuage radioactif sur toute la surface de globe. Enfin, depuis les années 2000, le bruit de fond atmosphérique en radionucléides n'a cessé d'augmenter du fait des centrales nucléaires et usines de fabrications d'isotopes médicaux qui en relâchent en continu dans l'atmosphère [Achim et al., 2016]. Les méthodes et moyens mis en œuvre pour traiter ces contraintes sont détaillées dans cette section.

1.5.1 La dilution atmosphérique

On peut voir sur la carte C.2 en annexe C, page 185, que les stations radionucléides opérationnelles réparties sur la surface du globe sont assez éloignées les unes des autres. Si les stations présentées plus haut doivent avoir des CMD aussi faibles, c'est à cause du phénomène de dilution atmosphérique.

Les rendements de fission des 4 radionucléides, calculés à l'aide du code *General description of Fission observables* (GEF)¹⁸, sont proposés dans le tableau 1.3 [Schmidt et al., 2016], [Schmidt et al.,

18. <http://www.khs-erzhausen.de/GEF.html>

2017]. Dans ce tableau, les rendements de fission sont donnés pour un délai de un jour¹⁹ après l'explosion²⁰. En effet, des noyaux du xénon sont formés en post-fission suite aux désintégrations radioactives β^- des autres noyaux formés lors de la fission (Sn, Sb, Te et I). Il est à noter que les radionucléides (131, 133 et 135) du Sn, Sb et du Te ont tous des périodes radioactives inférieures à la demi-heure; mais que l'¹³¹I a une période radioactive de 8,03 jours, l'¹³³I de 20,83 heures et l'¹³⁵I de 6,58 heures. En raison des valeurs de ces périodes radioactives, les radionucléides du xénon continuent d'être produits quelques semaines à quelques mois après la fission du combustible.

Combustible	Rendement de fission à $t_0 + 1$ jours (%)			
	^{131m} Xe	^{133m} Xe	¹³³ Xe	¹³⁵ Xe
²³⁹ Pu	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,86	5,20
²³⁵ U	$2,49 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-2}$	0,81	4,78

TABLEAU 1.3 – Rendements de fission des quatre radionucléides d'intérêt pour les deux combustibles nucléaires des bombes à fission, un jour après la fission. Ces rendements ont été estimés avec le code de calcul GEF.

Pour illustrer les contraintes engendrées par ce phénomène, le cas d'un essai confiné de 1 kt de TNT situé à 1 000 km d'une station de mesure est ici détaillé (les calculs ci-dessous sont seulement des ordres de grandeurs) :

1. L'énergie libérée dans la cavité par une telle explosion est d'environ $4,2 \cdot 10^{12}$ J (\approx 1 kt TNT).
2. 10^{23} produits de fission sont alors produits.
3. La plupart d'entre eux restent confinés dans la cavité (¹³¹I, ¹⁴⁰Ba, ¹⁴¹Ce) et seront indétectables.
4. Les rendements de fission de l'uranium et du plutonium (tableau 1.3) suggèrent que moins de 10 % de ces produits de fission sont des radioxénons.
5. Il est admis dans la littérature [Ringbom et al., 2014] qu'environ 1 à 10 % de ces 10^{22} radioxénons diffusent à travers la roche et peuvent potentiellement se retrouver dans l'atmosphère, quelques jours à quelques semaines après l'explosion.
6. Cela donne une activité au point source (au niveau du sol) de 10^{14} à 10^{15} Bq.
7. Le nuage de gaz radioactif se répand et se dilue dans l'atmosphère au gré de la météorologie.
8. À 1 000 km de distance du point source, un facteur de dilution de 10^{-14} à 10^{-16} doit être appliqué à l'activité initiale dans le cas du ¹³³Xe.
9. A cette même distance, l'activité volumique est donc de l'ordre de quelques unités à quelques dizaines de mBq m^{-3} .

Paul W. Eslinger, du PNNL, a proposé un modèle pour suivre la progression d'un panache radioactif atmosphérique en fonction du temps et de la distance depuis le point source [Eslinger et al., 2015]. Basé sur ce modèle, la figure 1.22 propose le facteur de dilution à appliquer à l'activité initiale libérée au point source, en fonction de la distance point source - station radionucléide et du temps écoulé entre le rejet et le début de la mesure (la durée de prélèvement est ainsi prise en compte). La pente abrupte du ¹³⁵Xe s'explique par la courte période radioactive de ce radionucléide en comparaison de celles des trois autres.

19. Les périodes radioactives des noyaux pères (Sn, Sb, Te et I) sont prises en compte dans le calcul.

20. Les rendements de fission directs sont donnés en annexe B, page 183.

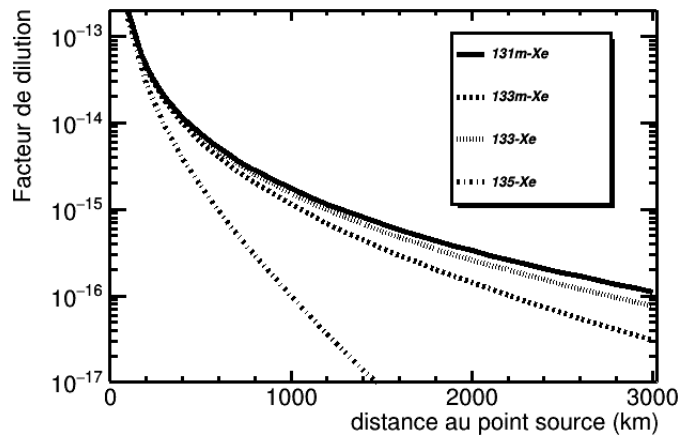


FIGURE 1.22 – Facteur de dilution à appliquer à l’activité atmosphérique mesurée à une certaine distance du point source pour remonter à l’activité initiale. Ces calculs ont été effectués avec le modèle de transport atmosphérique proposé par [Eslinger et al., 2015] (pour un temps d’échantillonnage de 12 h).

1.5.2 Les autres sources de production de radionucléides du xénon

Les radioxénons d’intérêt sont également produits de façon prompt et continue par des installations civiles. Par exemple, si on considère les émissions de ^{133}Xe au niveau mondial, les hôpitaux en relâchent 10^6 Bq j^{-1} dans l’atmosphère, les réacteurs de recherche 10^9 Bq j^{-1} , les centrales nucléaires 10^9 Bq j^{-1} par réacteur et les usines de production d’isotopes médicaux 10^9 à $10^{13} \text{ Bq j}^{-1}$ [Achim et al., 2016]. Le rejet prompt dû à l’accident de Fukushima, en a produit 10^{19} Bq [Achim et al., 2014], soit 10^3 fois plus qu’en produirait un essai nucléaire confiné de 1 kt (au niveau du sol, après trois jours de diffusion). Les variations saisonnières sont également à prendre en compte, le transport atmosphérique étant fortement corrélé au climat [Generoso et al., 2018]. Des codes de transport atmosphérique ont été développés pour a) reproduire les mesures expérimentales observables, b) estimer à l’avance les activités volumiques en radioxénon dans l’atmosphère et c) localiser un rejet de radioxénon par modélisation inverse. La figure 1.23 représente les activités volumiques simulées en ^{133}Xe moyennées sur un an, sur toute la surface du globe.

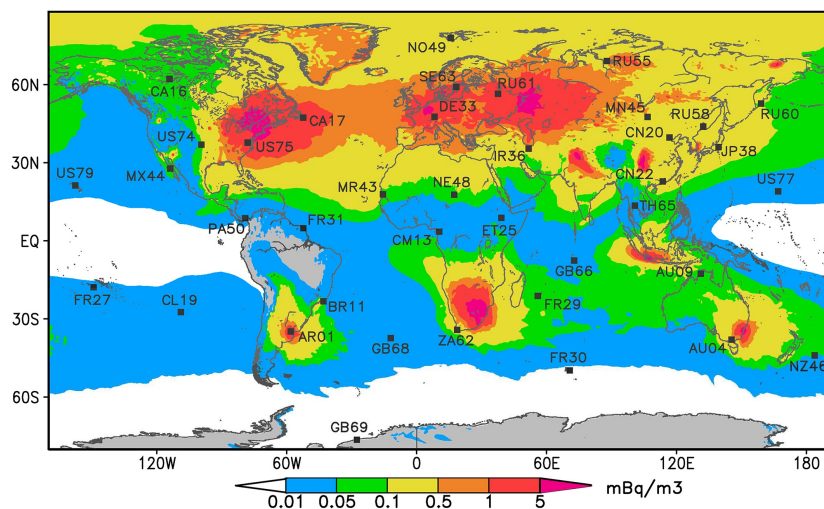


FIGURE 1.23 – Activités volumiques (moyenne sur une année) du ^{133}Xe . Calculs basés sur deux ans de données simulées. Les stations radionucléide gaz du SSI sont indiquées en noir. Figure tirée de [Achim et al., 2016].

Une comparaison entre les données simulées et mesurées est illustrée en figure 1.24. Cette figure montre que le code de simulation de transport atmosphérique utilisé est capable de reproduire globalement les mesures expérimentales (avec une erreur inférieure à un facteur 2 dans plus de 80% des cas).

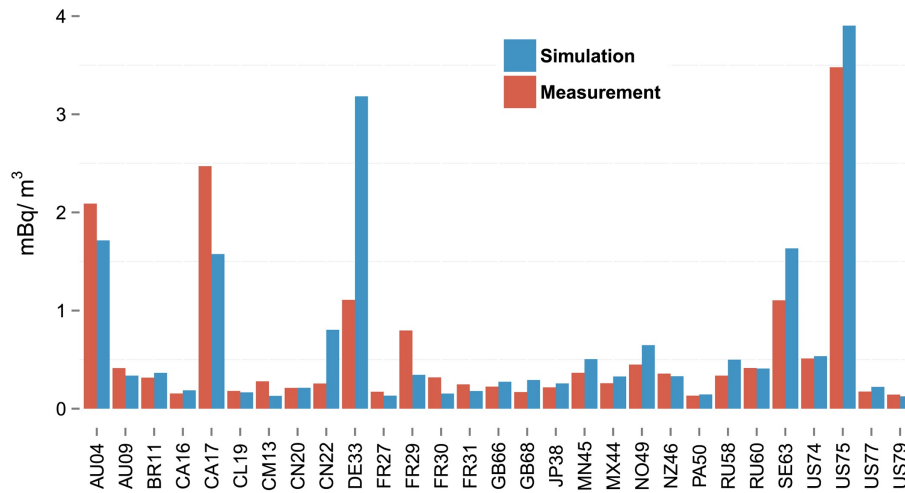


FIGURE 1.24 – Comparaison des activités volumiques (moyenne sur un an) en ^{133}Xe simulées (en bleu) et mesurées (en rouge) au niveau du sol pour différentes stations de mesures radionucléide gaz du SSI. Figure tirée de [Achim et al., 2016].

1.5.3 Méthode de discrimination d'un événement (nucléaire ou civil)

Les sections précédentes ont permis de mettre en évidence que la détection d'un ou plusieurs radionucléides d'intérêt par un système de détection ne signifie pas forcément qu'un essai nucléaire s'est produit.

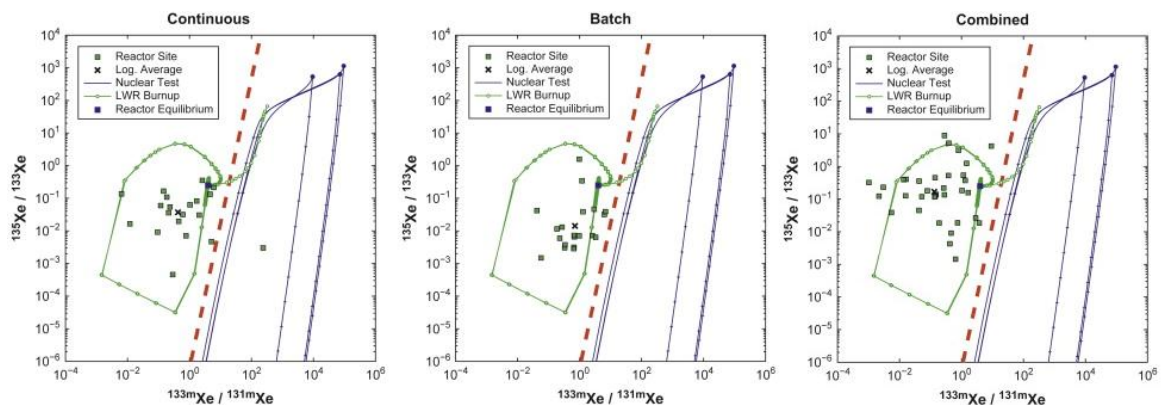


FIGURE 1.25 – Diagrammes de corrélation des rapports isotopiques des données génériques annuelles des émissions des radioxénons provenant des centrales nucléaires pour différents types d'émission (émission continue, rejet prompt, combinaison des deux). La ligne centrale en pointillés est la « droite de Kalinowski » : tous les points situés à sa gauche sont d'origine civile, ceux à droite d'origine militaire. À droite, chaque point est une signature typique d'une explosion nucléaire et les lignes associées correspondent à leur décroissance dans le temps. Sur la gauche, les points correspondent aux rejets civils (données répertoriées). La croix correspond à leur moyenne logarithmique (en négligeant les rejets aberrants). Les points connectés suivent le cycle de fonctionnement triennal d'un réacteur à eau légère, et le grand carré marque sa valeur d'équilibre atteinte après quelques semaines de fonctionnement en régime permanent. Images tirées de [Kalinowski and Tuma, 2009].

Afin de différencier les événements nucléaires clandestins potentiels et les événements civils (rejets de réacteurs, production d'isotopes médicaux, etc.), Martin B. Kalinowski a proposé de comparer les rapports isotopiques des quatre radionucléides et a mis en évidence qu'une ligne de démarcation permettait de connaître la nature de l'événement [Kalinowski and Tuma, 2009]. Les rapports comparés, en échelle logarithmique, sont : $\frac{^{135}\text{Xe}}{^{133}\text{Xe}} = f\left(\frac{^{133\text{m}}\text{Xe}}{^{131\text{m}}\text{Xe}}\right)$. Sur la figure 1.25, on distingue trois diagrammes, chacun représentatif d'un mode de rejet civil différent (les rejets d'origine militaire à droite de la courbe étant bien entendu identiques pour les trois cas). De gauche à droite : le mode continu, qui correspond aux rejets journaliers des centrales nucléaires ; le mode prompt, qui correspond à un rejet brut intervenant en moyenne tous les trois jours, et la combinaison des deux. Sur une année, la moyenne des rejets prompts est similaire à un rejet continu (*i.e.* journalier) [Kalinowski and Tuma, 2009]. Les lignes reliées aux points dans la partie droite représentent l'évolution dans le temps des rapports isotopiques, basée sur leurs différentes constantes de désintégration, et celles dans la partie gauche sont spécifiques à un cycle triennal d'un réacteur nucléaire standard (*i.e.* à eau légère). L'intérêt d'avoir des L_D basses pour les quatre radionucléides du xénon est ainsi de faire ces rapports isotopiques.

Cet inventaire incluant plus de dix ans de données (répertoriées ou estimées) est à ce jour le plus fiable possible et la droite de Kalinowski est utilisée par tous les Centres Nationaux de Données (CND) du TICE de mesures des radionucléides du xénon atmosphérique pour incriminer ou non un événement suspect.

1.6 Enjeux des présents travaux

Dans la section précédente, certaines difficultés ont été mises en lumière : les stations de mesures opérationnelles à ce jour sont fixes, éloignées les unes des autres avec des distances pouvant dépasser les 2 000 km. Le phénomène de dilution atmosphérique pourrait ainsi masquer un événement nucléaire militaire souterrain et clandestin. Ainsi, pour renforcer le réseau de surveillance, il a été décidé de développer un système mobile dont le rôle serait de confirmer ou d'infirmer une mesure suspecte effectuée par une station fixe. En effet, en se rapprochant suffisamment de la source, la concentration atmosphérique en particules radioactives est plus élevée et par conséquent la mesure plus fiable. Le système mobile est ainsi composé de deux blocs opérationnels : une partie « prélèvement et enrichissement » compacte, placée en amont de la partie détection. Le développement de ce système s'est divisé en deux thèses de doctorat, menées en parallèle au CEA-DAM. La partie « développement d'un système d'enrichissement compact pour le traitement des gaz rares » a été assurée par [Monpezat, 2019]. La partie détection est présentée ici.

Dès lors, plusieurs contraintes concernant le développement d'un tel système de détection mobile ont été imposées :

1. Le système doit être relativement léger et compact pour pouvoir être transporté facilement et rapidement. Ceci élimine d'entrée le recours à un blindage passif tel qu'un château de plomb.
2. Le système doit fonctionner de façon nominale à température ambiante. Les éventuelles dérives qu'il pourrait subir en fonction de la température doivent elles aussi être considérées et corrigées de manière automatisée.
3. Le système doit être robuste, peu sensible aux vibrations mécaniques.
4. Le système se doit d'être très peu énergivore. Une batterie d'alimentation standard (12 V, 70 Ah, 340 A) doit suffire pour alimenter toutes ses entités.
5. Le système doit être le plus autonome et le plus simple d'utilisation possible, afin qu'un opérateur non familier avec les techniques de détections nucléaires puisse lancer des acquisitions de façon pérenne.
6. Le système doit avoir une résolution en énergie assez fine pour pouvoir discriminer tous les radionucléides d'intérêt considérés.

7. Le système doit posséder une CMD de l'ordre de quelques dizaines de mBq m^{-3} afin de pouvoir détecter les éventuels essais de faible puissance (de l'ordre du kt équivalent TNT), et ce pour tous les radionucléides d'intérêt.
8. Enfin, dans la perspective d'un développement à l'échelle industrielle, le coût du système doit être inférieur à la centaine de milliers d'euros.

Toutes ces contraintes initiales ont pu être respectées. Les méthodes pour y parvenir, et les performances du système développé sont proposées dans les prochains chapitres. Un retour sera effectué sur ces contraintes en conclusion du présent manuscrit.

Chapitre 2

CONCEPTION ET MODÉLISATION DU SYSTÈME MARGOT

« Ce qui rend les hommes sociables est leur incapacité à supporter la solitude et donc, eux-mêmes. »

A. Schopenhauer

Sommaire

2.1 Introduction	43
2.2 Choix de la technique de mesure : spectrométrie en coïncidence électron-photon	43
2.2.1 Principe de la spectrométrie en coïncidences	44
2.2.2 Caractéristiques générales d'un spectre de coïncidences	45
2.3 Émissions des 4 radionucléides d'intérêt (xénon)	47
2.3.1 Le ^{131m}Xe	48
2.3.2 Le ^{133m}Xe	48
2.3.3 Le ^{133}Xe	49
2.3.4 Le ^{135}Xe	49
2.3.5 Bilan des différentes émissions d'intérêt	50
2.4 Cellule de gaz et optimisation du volume	50
2.5 Choix du détecteur à photons	50
2.5.1 Généralités	51
2.5.2 Scintillateurs inorganiques : état de l'art	55
2.5.3 Conclusion	59
2.6 Choix du détecteur à particules chargées	60
2.6.1 Généralités	60
2.6.2 Semi-conducteur retenu : silicium pur	61
2.6.3 Intérêts de segmenter un détecteur semi-conducteur	62
2.7 Modélisation du système de détection sous Geant4 et simulations	63
2.7.1 Présentation de Geant4	64
2.7.2 Définition des matériaux	65
2.7.3 Modélisation du système de détection MARGOT	65
2.7.4 Définition des sources radioactives et statistiques	67
2.7.5 Gestion d'un run, notion d'événement	68
2.7.6 La simulation Monte Carlo dans Geant4	70
2.7.7 Multithreading	70
2.7.8 Approximations et limites	71
2.7.9 Fonctionnement du code de simulation développé	71
2.7.10 Exemple d'application : cas du $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$	72

2.8 Simulation des spectres de coïncidences NaI(Tl)/silicium	74
2.8.1 Le ^{131m} Xe	74
2.8.2 Le ^{133m} Xe	76
2.8.3 Le ¹³³ Xe	78
2.8.4 Le ¹³⁵ Xe	80
2.9 Interférences	81
2.9.1 Interférences croisées	81
2.9.2 Interférences avec le ²²² Rn	84
2.9.3 Traitement des interférences : approche matricielle	86
2.10 Simulations des rendements de détection du système MARGOT	88
2.10.1 Reconstruction du dépôt partiel en énergie d'un photon dans les deux détecteurs NaI(Tl)	88
2.10.2 Influence du seuil de coupure sur le rendement de détection des détecteurs au silicium	90
2.10.3 Influence de la composition et de la pression du gaz échantillon sur le rendement de détection des siliciums	93

2.1 Introduction

Lors de la phase de conception d'un nouveau système de mesure, plusieurs points doivent être abordés. Dans le cas de ces travaux nous nous intéressons à la détection de quatre radionucléides du xénon qui émettent différents rayonnements. Ce sont en priorité ces rayonnements (nature des particules émises, et énergie des particules) qui vont permettre d'orienter la conception du système.

Le premier point à considérer est la technique de mesure que l'on va utiliser. Les difficultés amenées par la mesure à bas niveau d'activité ainsi que les contraintes imposées sur le projet (en particulier ne pas avoir recours à un château de plomb) ont orienté le choix vers la technique de mesure en coïncidences. La mesure en coïncidences est une technique permettant de diminuer le bruit de fond spectral d'un facteur 10^3 à 10^4 par rapport à la spectrométrie γ classique, et est devenue une technique de référence dans le cadre de la mesure à bas-niveau d'activité.

Le deuxième point concerne le choix des détecteurs : quel type de détecteur est adéquat pour mesurer tel type de particules, quelles dimensions choisir pour absorber efficacement les particules les plus pénétrantes et énergétiques, etc. Les dépendances en température, la stabilité des matériaux dans le temps, la nécessité d'être couplé ou non à un système de refroidissement doivent aussi être étudiées.

Dans un troisième temps, et une fois les matériaux des détecteurs et la technique de mesure sélectionnés, la géométrie du système doit être pensée : quelle est la géométrie qui maximise le rendement de détection des quatre radionucléides? Afin de répondre à cette question, il est nécessaire d'effectuer des simulations par méthodes Monte Carlo en testant plusieurs géométries, puis comparer les performances simulées en termes de rendement de détection pour chaque géométrie testée. Il est important de noter que sur ordinateur toutes les géométries peuvent être modélisées : de la plus « standard » à la plus « exotique » ; littéralement, la seule limite est l'imagination du concepteur. Avant de mener à bien ses simulations, le concepteur doit impérativement effectuer une veille scientifique et se renseigner auprès des industriels sur la faisabilité de son projet, sur les contraintes techniques qui émergeront nécessairement, sur les processus physiques qui impacteront le traitement du signal et qui ne peuvent être directement visibles dans les simulations. Il faut donc se tracer un cadre strict (tel type de matériaux a nécessairement une surface plane et non courbe, tel matériau ne peut être usiné qu'à un volume de tant de cm^3 au maximum, telle épaisseur de matériau va induire une dégradation significative de la qualité du signal, etc.).

Dans ce chapitre, un rappel sur la technique de mesure en coïncidences est dressé en section 2.2. Une comparaison avec la spectrométrie classique est présentée, basée sur des caractéristiques d'un spectre de coïncidences.

En sections 2.5 et 2.6, un état de l'art sur les différents types de détecteurs adaptés à la détection des particules émises par les radionucléides est détaillé. La motivation du choix des matériaux y est également discutée.

Enfin, la modélisation de la géométrie du système et les simulations de ses performances sur ordinateur sont exposées en section 2.7.

2.2 Choix de la technique de mesure : spectrométrie en coïncidence électron-photon

La spectrométrie γ classique est une méthode de mesure non destructive et multi-élémentaire qui permet d'identifier et quantifier les radionucléides émetteurs γ présents dans un échantillon. En effet, chaque radionucléide émetteur γ va émettre un ou plusieurs rayonnements électromagnétiques, chacun avec une énergie unique qui s'apparente donc à sa signature. C'est donc en mesurant les énergies des rayons émis que l'on peut en déduire le ou les radionucléides présents dans l'échantillon.

Le principe de la spectrométrie γ est le suivant :

1. Un rayonnement incident va interagir dans un matériau (le détecteur) et y déposer une partie ou toute son énergie, suivant les mécanismes d'interaction présentés dans les sections 1.1.3 et 1.1.4 du chapitre 1 ;
2. Les charges créées vont être collectées. Le processus de collecte des charges diffère suivant le type de détecteur utilisé. Un signal dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie déposée est observable en sortie du détecteur ;
3. Ce signal va être traité par une chaîne d'acquisition. Il sera filtré, numérisé et amplifié par les différents blocs opérationnels de la chaîne. La valeur du signal numérisé sera assimilée à la valeur d'un canal de la chaîne ;
4. En général, les résultats de mesures en spectrométrie γ sont présentés sous forme d'histogrammes.

Cependant, en spectrométrie à bas niveau d'activité, deux contraintes majeures apparaissent :

1. Si des radionucléides sont présents en très faible quantité dans l'échantillon, leurs émissions risquent d'être noyées dans le spectre de bruit de fond et ils seront donc indétectables par cette méthode de mesure ;
2. Deux radionucléides différents peuvent émettre un rayonnement d'énergie très proche. Les détecteurs utilisés doivent alors avoir une résolution en énergie suffisamment fine pour pouvoir les séparer.

La technique de la mesure en coïncidences peut permettre de lever ces contraintes.

2.2.1 Principe de la spectrométrie en coïncidences

La technique de spectrométrie en coïncidences diffère assez peu de la spectrométrie classique. Avec cette technique, au moins deux détecteurs doivent être utilisés. Dans le cas général, il s'agit d'étudier l'énergie déposée dans un détecteur en fonction de l'énergie déposée dans un second [Cagniant, 2015], [Paradis, 2016], que ces dépôts aient été effectués par la même particule ou non. Dans le cas de ces travaux, il s'agit d'étudier l'énergie déposée par un type de particule (par exemple l'électron) dans un détecteur en fonction de l'énergie déposée par une particule de nature différente (par exemple le photon). Le principe est schématisé en figure 2.1. Les rayonnements γ étant très souvent un processus secondaire à un mécanisme de désintégration, cela signifie que d'autres particules sont émises de façon « simultanée » (la simultanéité est définie ici à l'échelle de temps de l'électronique). Les spectres de coïncidence sont donc représentés par des histogrammes en deux dimensions : en abscisse on aura l'énergie d'un type de particule (par exemple particules chargées) déposée dans un ou plusieurs détecteur(s) dédié(s), et en ordonnée l'énergie d'un type de particule différent (par exemple particule non chargée), déposée dans un ou plusieurs détecteur(s) différent(s) que celui/ceux utilisé(s) pour le premier type de particule. Chaque point sur le graphe représente donc deux particules détectées dans une fenêtre temporelle très courte, typiquement quelques centaines de ns à quelques μ s. La mesure de plusieurs particules issues d'une désintégration permet alors de lever les deux contraintes posées plus haut :

1. Le bruit de fond est considérablement réduit (facteur 10^3 - 10^4) ; il devient alors possible de détecter des radionucléides à l'état de traces ;
2. La signature d'un radionucléide est désormais exprimée par deux énergies ; ce qui permet une analyse radio-spécifique sans ambivalence¹.

Cependant, le rendement de détection s'effondre : en effet, si une seule des deux particules émises est détectée, l'événement est alors perdu. Aussi, les radionucléides n'émettant qu'une seule

1. Cela dépend bien évidemment de l'application et de la composition de l'échantillon. Un échantillon contenant des centaines de radionucléides différents ne pourra être analysé de manière efficace par coïncidence si les résolutions en énergie des détecteurs sont trop larges.

particule seront indétectables. De même, si l'une des deux particules a une énergie en dehors de la gamme de mesure, par exemple inférieure au seuil de coupure du détecteur utilisé, elle sera également indétectable.

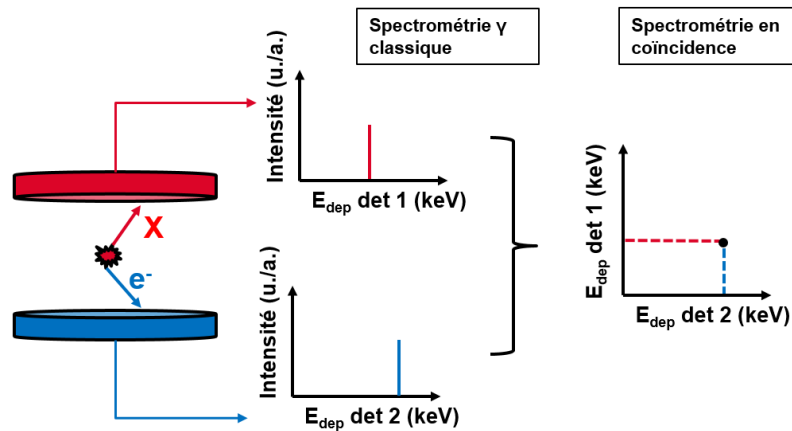


FIGURE 2.1 – Principe de la mesure en coïncidence. Un noyau va décroître et l'atome va émettre un EC (en bleu) ainsi qu'un photon X (en rouge) : si l'EC et le photon X associé sont tous deux détectés simultanément, cet événement sera représenté par un point dans un histogramme 2D, ayant pour abscisse l'énergie déposée par l'électron dans le détecteur 2 (cylindre bleu) et pour ordonnée celle déposée par le photon X dans le détecteur 1 (cylindre rouge). En revanche si une seule particule est détectée, l'événement est perdu.

2.2.2 Caractéristiques générales d'un spectre de coïncidences

Une description claire et détaillée des spectres en coïncidences est proposée dans [Paradis, 2016]. La figure 2.3 permet d'illustrer ce principe de mesure : une source ponctuelle de ^{60}Co (dont le schéma de décroissance est donné en figure 2.2) a été placée entre deux détecteurs NaI(Tl). Le ^{60}Co est émetteur β^- et va se désintégrer dans 99,88 % des cas vers le troisième état excité du noyau du ^{60}Ni ($\beta_{0,3}$). Deux rayonnements sont ensuite émis de façon simultanée² : un photon à 1173,2 keV (transition $\gamma_{3,1}$), suivi d'un photon à 1332,5 keV (transition $\gamma_{1,0}$).

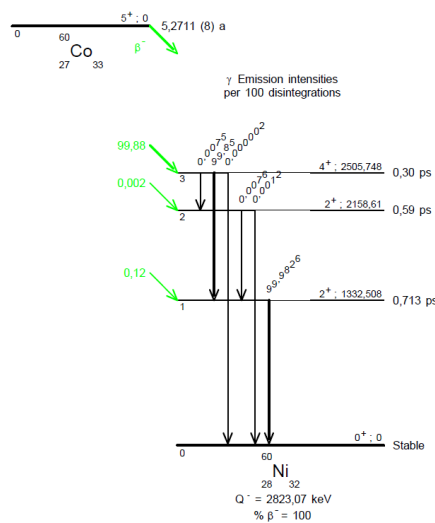


FIGURE 2.2 – Schéma de décroissance du ^{60}Co . Source : [Bé et al., 2006].

2. Le temps de demi-vie du premier état excité vers le niveau fondamental est de 0,713 ps [Bé et al., 2006], ce qui peut en effet être considéré comme simultané à notre échelle.

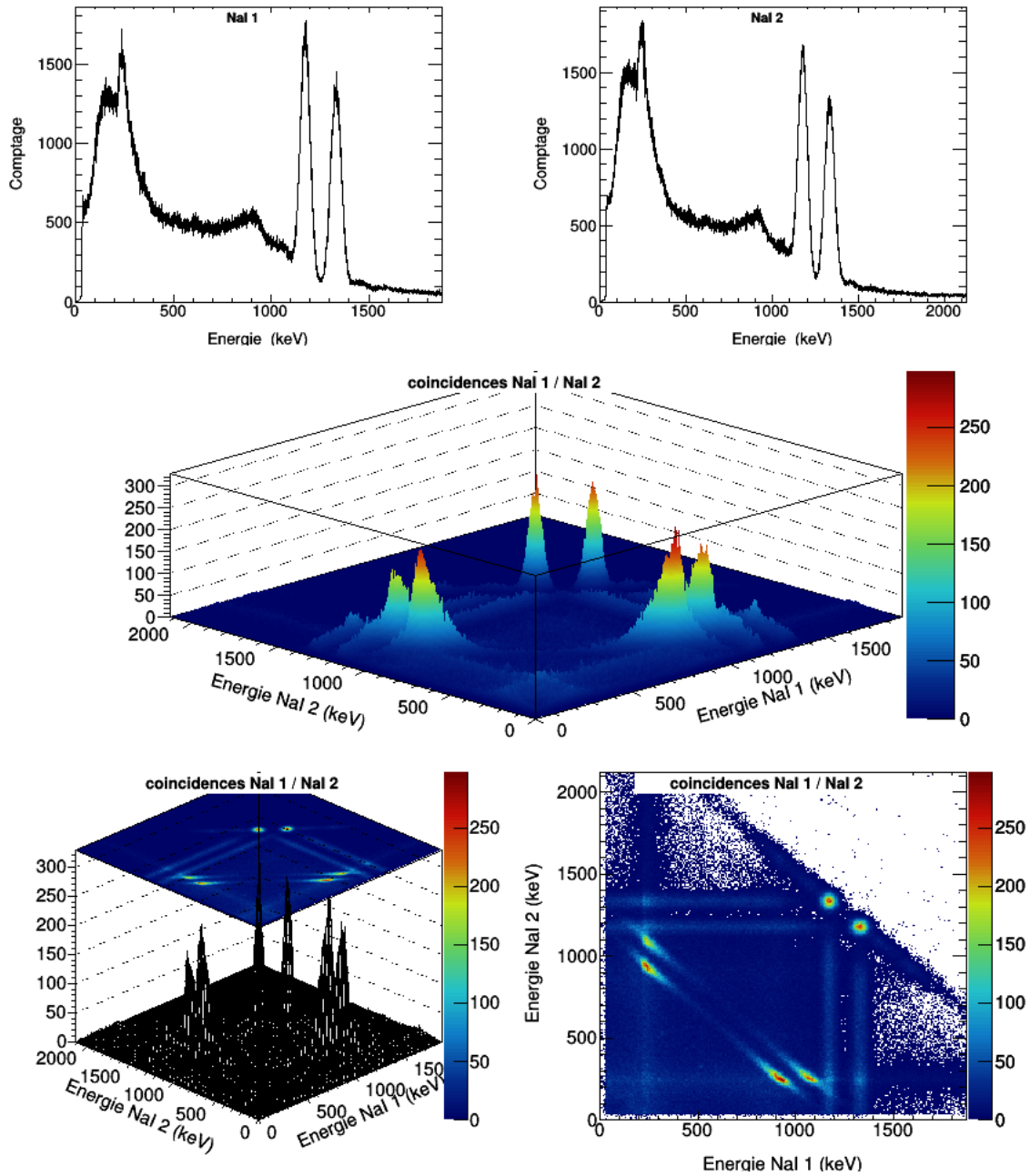


FIGURE 2.3 – Acquisition de 1 h avec une source ponctuelle de ^{60}Co placée entre deux détecteurs NaI(Tl). Haut : fonction de réponse de chaque NaI(Tl). Milieu : Histogramme 2D de coïncidence. Bas gauche : projection selon l’axe Z de l’histogramme du milieu. Bas droite : vue de dessus. Les ROI de coïncidences à 1173 et 1332 keV sont visibles, ainsi que les diffusions Compton (anti-diagonales).

Les deux histogrammes 1D en haut de la figure 2.3 correspondent aux dépôts d’énergie dans deux détecteurs NaI(Tl) pendant l’acquisition : il s’agit donc de spectrométrie γ « classique ». On notera le bruit de fond conséquent dans la zone [0-500] keV. L’histogramme central est un spectre de coïncidences. Sur ce spectre, chaque point est donc représentatif de deux événements ayant eu lieu dans les deux détecteurs pendant une fenêtre temporelle de coïncidence donnée (ici 0,8 μs). L’histogramme 2D en bas à gauche représente la projection sur l’axe z de l’histogramme précédent, et l’histogramme 2D en est une vue du dessus. Pour des raisons de lisibilité, c’est cette vue qui sera utilisée pour toute la suite de cette étude. Les coïncidences $\gamma_{3,1}/\gamma_{1,0}$ sont marquées sur le spectre par deux zones (zone 1 : le photon $\gamma_{3,1}$ stoppé dans le NaI(Tl) 1 et le photon $\gamma_{1,0}$

stoppé dans le NaI(Tl) 2; zone 2 : inversement). Les deux antidiagonales témoignent quant à elle d'un dépôt d'énergie partiel (diffusion Compton) dans l'un ou les deux détecteurs. Les deux tâches aux extrémités de ces anti-diagonales sont les pics de rétrodiffusion Compton ($\theta=180^\circ$); l'énergie déposée E_{dep} (en keV) par le photon γ initial d'énergie E_γ (en keV) est donnée par l'équation 2.1 :

$$E_{\text{dep}} = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{2E_\gamma}{m_0c^2}} \quad (2.1)$$

Où m_0c^2 vaut 511 keV (masse de l'électron au repos). Ainsi, dans le cas d'absorptions totales, le photon $\gamma_{3,1}$ va déposer 209,8 keV dans le détecteur 1 (respectivement 2) et le photon γ rétrodiffusé déposera le reste de l'énergie cinétique initiale (1173,2-209,8, soit 963,4 keV) dans le détecteur 2 (respectivement 1). De la même façon, le photon $\gamma_{1,0}$ va déposer 214,4 keV dans le détecteur 1 (respectivement 2) et le photon γ rétrodiffusé déposera le reste de son énergie cinétique (1332,5-214,4=963,4 keV) dans le détecteur 2 (respectivement 1). Ici, le bruit de fond a été réduit d'un facteur 2 700 en utilisant la technique de mesure en coïncidences.

2.3 Émissions des 4 radionucléides d'intérêt (xénon)

Les schémas de désintégration des 4 radionucléides du xénon d'intérêt sont proposés en figure 2.4. Les chemins de désintégration principaux (ceux ayant la probabilité la plus élevée) sont mis en avant en rouge. Les données nucléaires du $^{131\text{m}}\text{Xe}$ proviennent de [Bé et al., 2016], celles du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et du ^{133}Xe sont celles tabulées par [Bé et al., 2008b]. Celles du ^{135}Xe sont celles proposées par [Singh et al., 2008]. La flèche en pointillés violette rappelle que la déséxcitation d'un noyau de $^{133\text{m}}\text{Xe}$ vers son état fondamental est nécessairement suivie par la désintégration du noyau de ^{133}Xe .

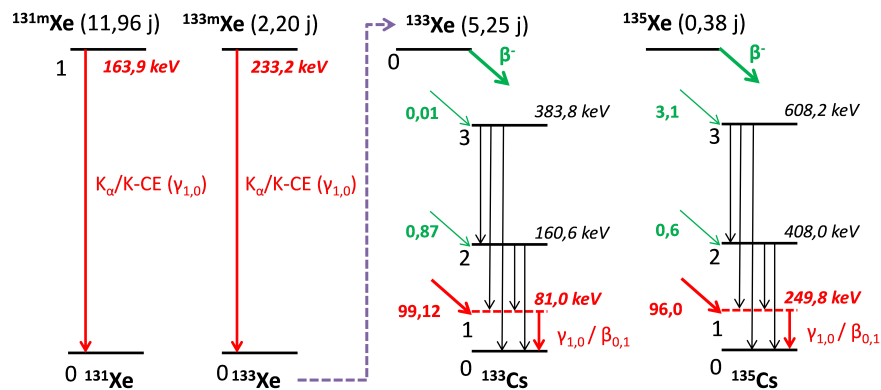


FIGURE 2.4 – Schémas de décroissance simplifiés des quatre radionucléides du xénon d'intérêt.

Dans cette section sont présentés, à titre informatif, les spectres de coïncidence simulés des quatre radionucléides. Dans la simulation, chaque échantillon radioactif est placé entre un matériau dense et épais (mesure des photons) et un matériau léger et fin (mesure des électrons). L'échelle des histogrammes est de 1 keV par bin, ce qui permet de distinguer clairement les différentes raies et ROI (voir section 1.2.2 page 17) des radioxénons. Dans les sections 2.5.3 (page 59) et 2.6.2 (page 61) il sera précisé quels détecteurs ont été retenus pour le système développé ici. Une fois les détecteurs sélectionnés, il est possible d'ajouter leur résolution en énergie $\Delta E = f(E)$ dans les simulations et ainsi pouvoir reproduire les spectres qui seront mesurés expérimentalement.

3. Les données nucléaires du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ont été mises à jour en mars 2017 mais le volume ne paraîtra qu'en 2020. Aucune modification majeure n'a été apportée par rapport aux données proposées dans [Bé et al., 2008b].

Nous verrons que le système développé est un système basse résolution, ce qui entraîne des superpositions de raies (interférences). De tels histogrammes seront proposés en section 2.8,74, et le traitement des interférences sera détaillé en section 2.9, page 81 .

2.3.1 Le ^{131m}Xe

Le ^{131m}Xe se désexcite par une transition γ (163,9 keV) fortement convertie (probabilité d'émission γ de 1,94 % seulement). Un histogramme de coïncidences du ^{131m}Xe simulé sous Geant4 est proposé en figure 2.5. Les deux ROI sont mises en avant dans l'encart en rouge. L'antidiagonale témoigne de la diffusion Compton de la transition $\gamma_{1,0}$ dans le cas où le photon γ n'est pas converti. Les lignes horizontales correspondent à une absorption totale d'un photon ($K_{\alpha}\text{-X}$ ou $K_{\beta}\text{-X}$) et à un dépôt d'énergie partiel de l'électron de conversion associé.

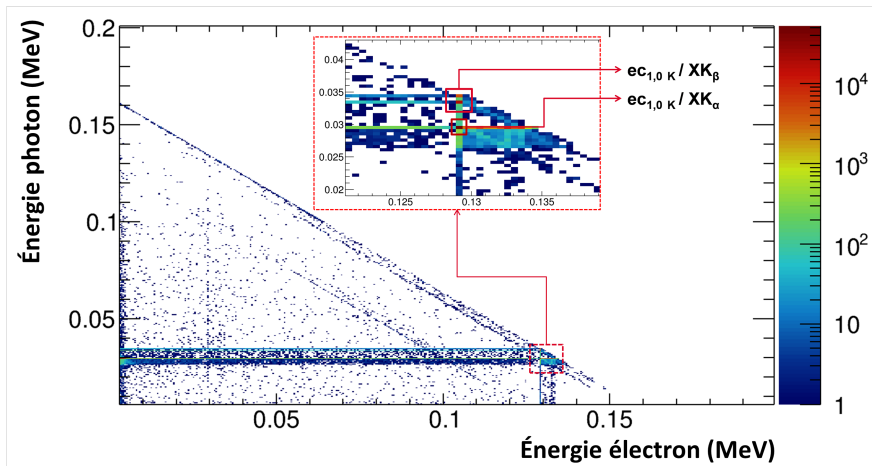


FIGURE 2.5 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{131m}Xe (1 million de désintégrations).

2.3.2 Le ^{133m}Xe

Le ^{133m}Xe se désexcite par une transition γ (233,2 keV) également fortement convertie (probabilité d'émission γ de 10,2 %). Un histogramme de coïncidences du ^{133m}Xe simulé sous Geant4 est proposé en figure 2.6. Les deux ROI sont mises en avant dans l'encart en rouge.

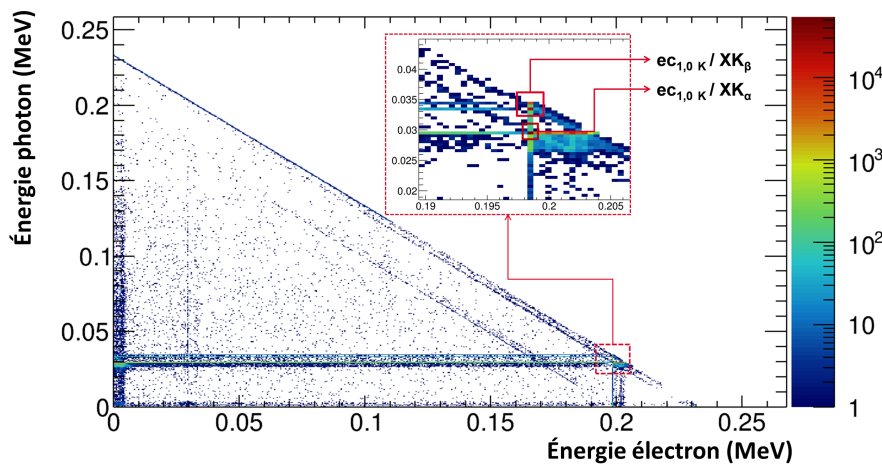


FIGURE 2.6 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133m}Xe (1 million de désintégrations).

2.3.3 Le ^{133}Xe

Le ^{133}Xe décroît par désintégration β^- vers des états excités du noyau de ^{133}Cs . Un histogramme de coïncidences du ^{133}Xe simulé sous Geant4 est proposé en figure 2.7. Les ROI sont mises en avant, la principale est donnée dans l'encart en rouge. Les autres transitions β de faibles probabilités sont visibles sur le spectre. Les deux lignes horizontales en bas du spectre témoignent d'une transition $\beta_{0,1}^-$ mesurée en coïncidence avec une émission $\gamma_{1,0}$ convertie. Les énergies de la particule β et de l'électron de conversion ont été sommées (dépôt simultané dans le détecteur en abscisse), les photons X (couches/sous-couches K_α et K_β) émis lors du réarrangement du cortège électronique ont quant à eux déposés leur énergie dans le détecteur représenté en ordonnée.

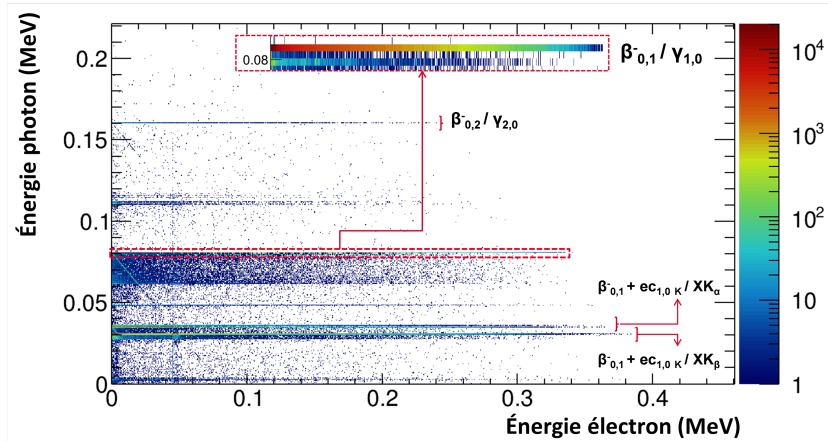


FIGURE 2.7 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133}Xe (1 million de désintégrations).

2.3.4 Le ^{135}Xe

Le ^{135}Xe se désexcite par émission β^- vers un des états excités du ^{135}Cs . Un histogramme de coïncidences du ^{135}Xe simulé sous Geant4 est proposé en figure 2.8. Les ROI sont mises en avant, la principale est donnée dans l'encart en rouge. Les autres transitions β sont visibles sur le spectre. La ligne horizontale en bas du spectre témoigne d'une transition $\beta_{0,1}^-$ mesurée en coïncidence avec une émission $\gamma_{1,0}$ convertie. Les énergies de la particule β et de l'électron de conversion ont été sommées (détecteur en abscisse), les photons X (couche/sous-couches K_α) émis lors du réarrangement du cortège électronique ont quant à eux déposés leur énergie dans le détecteur représenté en ordonnée.

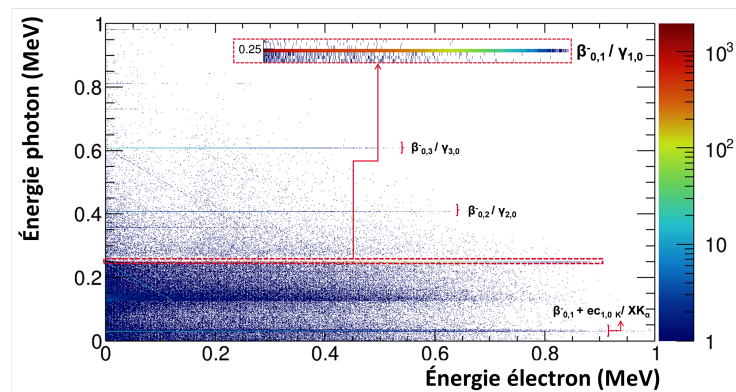


FIGURE 2.8 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{135}Xe (1 million de désintégrations).

2.3.5 Bilan des différentes émissions d'intérêt

Les différents types de particules ainsi que leur énergie cinétique sont synthétisés dans le tableau 2.1. Dans ce tableau, les probabilités d'émission sont précisées entre parenthèse, et les émissions principales sont mises en avant en gras. Concernant les émissions γ , seule l'émission ayant la plus forte probabilité est donnée, les autres transitions γ ayant des probabilités négligeables. Concernant les réarrangements électroniques, la raie K_{α} -X correspond aux émissions K_{α_1} et K_{α_2} , l'énergie tabulée est ainsi l'énergie moyenne de ces raies, pondérées par la probabilité d'émission de chaque raie. De même pour la raie K_{β_1} -X qui correspond aux émissions K_{β_1} , K_{β_3} et K_{β_5} .

Radioxénon	^{131m}Xe	^{133m}Xe	^{133}Xe	^{135}Xe
$T_{1/2}$ (j)	11,96	2,19	5,24	0,38
λ (s^{-1})	$6,71 \cdot 10^{-7}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Raie γ (keV)	163,9 (1,9 %)	233,2 (10,1 %)	81,0 (37,0 %)	249,8 (90,0 %)
Raie K_{α} -X (keV)	29,7 (44,2 %)	29,7 (45,3 %)	30,9 (38,5 %)	30,9 (4,1 %)
Raie K_{β_1} -X (keV)	33,7 (8,3 %)	33,7 (8,5 %)	35,1 (7,3 %)	35,1 (1,0 %)
Énergie β_{max} (keV)	-	-	346,4 (99,1 %)	915,0 (96,0 %)
EC-K (keV)	129,4 (61,4 %)	198,7 (62,9 %)	45,0 (52,9 %)	214,0 (5,7 %)
EC-L,M,N (keV)	159,7 (36,5 %)	229,2 (26,7 %)	76,5 (9,9 %)	244,9 (0,9 %)
K-Auger (keV)	23,5-33,4 (6,9 %)	23,5-34,5 (7,0 %)	24,4-34,8 (5,7 %)	24,4-34,8 (≈ 0 %)

TABLEAU 2.1 – Principales émissions des quatre radionucléides du xénon d'intérêt. les données nucléaires du ^{131m}Xe proviennent de [Bé et al., 2016], celles du ^{133m}Xe et du ^{133}Xe de [Bé et al., 2008b], et celles du ^{135}Xe proviennent de Singh et al. [2008].

2.4 Cellule de gaz et optimisation du volume

Aux vues des faibles concentrations en termes d'activité volumique que l'on souhaite détecter, il est primordial de privilégier un volume échantillon le plus grand possible. En effet, dans le cas « extrême » où l'on aurait un volume échantillon inférieur à 1 cm^3 , alors la probabilité de ne rien détecter du fait que le prélèvement n'a pas été effectué « au bon endroit » augmente. Pour diminuer cette dépendance au « lieu de prélèvement », l'augmentation du volume échantillon est une condition *sine qua non*.

Par ailleurs, l'échantillon étant en phase gazeuse, il devra nécessairement être injecté dans une cellule étanche et résistant aux variations de pression. En effet, avant injection, ladite cellule devra être mise sous vide afin que l'échantillon puisse y être transféré par détente.

Ceci constitue le premier point de départ : conceptualiser un détecteur destiné à mesurer des gaz radioactifs, avec un large volume échantillon.

Les travaux antérieurs menés au CEA-DAM par [Le Petit et al., 2013] ont abouti au développement du détecteur PIPSBoxTM (voir section 1.4.6 page 34). Ce détecteur consiste en une cellule de mesure de $11,7 \text{ cm}^3$, délimitée par deux plaquettes de silicium. L'étanchéité est assurée par deux fenêtres de carbone. En raison du très bon retour d'expérience sur ce système⁴, il a été décidé de s'en inspirer tout en l'améliorant autant que faire se peut.

2.5 Choix du détecteur à photons

En spectrométrie γ , le détecteur de choix est le détecteur au GeHP, car il allie rendement de détection élevé et excellente résolution en énergie. Cependant l'une des principales contraintes

4. Pour rappel, ce détecteur est intégré au système SPALAX-NG, actuellement en phase de test pour être intégré au réseau de surveillance international.

sur le développement du prototype de système de détection est qu'il doit fonctionner de façon nominale à température ambiante, hors le germanium nécessite d'être refroidi à environ 77 K. En effet, le germanium possède une largeur de Bande Interdite (GAP)⁵ si faible que la simple excitation thermique peut générer des paires électron-trou dans la zone de déplétion et ainsi créer des courants de fuite. À 77 K, la largeur de GAP augmente et l'énergie moyenne nécessaire pour une paire électron-trou est de 2,96 eV, valeur suffisamment élevée pour éviter le phénomène de génération de paires par excitation thermique. Si, aujourd'hui, des cryostats permettent de le refroidir électriquement (comme le Cryo-Pulse 5 Plus développé par la société Mirion Technologies), un détecteur germanium est très sensible aux vibrations mécaniques et acoustiques, ce qui en fait un système de détection difficilement mobile.

Il est donc préférable d'utiliser des détecteurs fonctionnant à température ambiante pour la mesure des photons X et γ . Les scintillateurs inorganiques sont adaptés pour de telles mesures. Les énergies des photons X émis par les deux radioxénons métastables ($^{131m}, ^{133m}\text{Xe}$) étant identiques (tableau 2.1), leur séparation se fera ici en fonction des émissions de leurs particules chargées (voir section 2.6 page 60).

2.5.1 Généralités

Les premiers scintillateurs inorganiques ont vu le jour dans les années 1950 et restent aujourd'hui très utilisés en spectrométrie nucléaire. Jusqu'aux percées majeures dans le domaine des S-C, ils étaient les standards pour la spectrométrie γ . Leur développement et leurs limites sont exposés dans [Eijk, 2001], [Weber, 2002] ainsi que dans [Derenzo et al., 2003].

Le mécanisme de scintillation dans un matériau inorganique dépend des états d'énergie déterminés par le réseau cristallin du matériau. Dans un S-C ou un isolant, les électrons ont des bandes d'énergie discrètes : la bande d'énergie la plus basse, la Bande de Valence (BV), contient les électrons liés aux sites du réseau ; tandis que la Bande de Conduction (BC) contient les électrons qui ont une énergie suffisante pour migrer librement dans le cristal⁶. Ces deux bandes sont séparées par une GAP, où les électrons ne pourront jamais être trouvés. Ainsi, lorsqu'un photon incident dépose son énergie dans le cristal suivant les mécanismes décrits dans la section 1.1.3 page 12, les électrons appartenant initialement à la BV vont s'élever vers la BC, laissant un trou dans la BV. Ce phénomène n'est possible que si l'énergie cédée par le photon à l'électron est supérieure à la largeur de la bande interdite. Dans un cristal pur (non dopé), le retour de l'électron vers la BV (désexcitation) par émission de photon X est un processus inefficace. De plus, les largeurs typiques de la bande interdite des matériaux inorganiques est bien trop grande pour que la longueur d'onde du photon émis appartienne au domaine du visible⁷ [Holl et al., 1988], [Melcher, 2000].

Pour augmenter la probabilité d'émission de photons appartenant au domaine du visible durant le processus de désexcitation, une petite quantité⁸ d'impuretés est volontairement introduite dans le réseau cristallin du matériau inorganique. Ces impuretés, nommées activateurs, vont créer des sites spéciaux dans le réseau, ce qui modifiera la structure de bande du cristal (par rapport à sa structure lorsqu'il est pur [Weber, 2002]). Il en résulte l'apparition de nouvelles bandes d'énergie situées dans la bande interdite. La différence d'énergie entre ces nouvelles bandes et celle de la BV étant moindre que la différence d'énergie entre la BC et la BV, les photons émis lors du processus de désexcitation auront une énergie cinétique moindre, et une longueur d'onde appartenant au domaine du visible, ou de l'Ultra-Violet (UV) proche. Ces sites sont appelés centres de recombinaison ou centres luminescents, et servent de base au processus de scintillation. C'est leur structure en énergie dans le réseau cristallin qui détermine le spectre d'émission du scintillateur [Knoll, 2010]. Un rayonnement X ou γ pénétrant le matériau scintillant va créer un nombre important de

5. 0,665 keV à 300 K [Knoll, 2010].

6. Pour les métaux, ces deux bandes se chevauchent.

7. Les photons du domaine du visible ont des énergies adaptées pour favoriser l'effet photoélectrique lorsqu'ils interagissent dans la photocathode.

8. Fraction molaire des impuretés de l'ordre de 10^{-3} [Gilmore, 2011].

paires électron-trou, conséquence de l'élévation des électrons de la BV vers la BC. Les trous vont rapidement dériver vers un site activateur pour le ioniser⁹. En parallèle, l'électron libre va migrer à travers le réseau jusqu'à rencontrer un site activateur ionisé; créant ainsi une configuration neutre ayant ses propres états d'énergie excités. Si l'état de l'activateur formé est une configuration excitée avec une transition autorisée vers l'état fondamental, sa désexcitation se fera de façon très rapide avec une très haute probabilité. Si l'activateur est choisi judicieusement, cette transition peut être dans le domaine du visible.

Les temps de demi-vie de tels sites sont typiquement de l'ordre de 30-500 ns ($\tau=230$ ns pour le NaI(Tl)), et sont donc 2 à 3 ordres de grandeur plus grands que les temps de demi-vie typiques des scintillateurs organiques (à quelques exceptions près, comme le fluorure de barium BaF₂ [Laval et al., 1983] (voir sous-section 2.5.2), le fluorure de barium-lithium LiBaF₃ [Van Eijk et al., 1993], ou encore l'oxyde de zinc dopé au gallium ZnO(Ga) et le sulfure de cadmium dopé à l'indium CdS(In) [Derenzo et al., 2000a],[Derenzo et al., 2000b], qui possèdent tous des temps de décroissance inférieurs à la nanoseconde). Le temps de migration de l'électron étant bien plus court que ces temps de demi-vie, toutes les configurations excitées des impuretés sont formées « en même temps » et par conséquent se désexcitent durant la demi-vie caractéristique de ces états excités. C'est donc le temps de décroissance de ces états qui détermine les caractéristiques temporelles de la lumière de scintillation émise. Il existe d'autres processus qui peuvent entrer en compétition avec celui décrit ci-dessus :

- Le phénomène de *phosphorescence* : lorsqu'un électron arrive sur le site de l'activateur, il peut créer une configuration excitée dont la transition vers l'état fondamental est interdite. De tels états nécessitent un apport supplémentaire d'énergie pour élever l'électron vers un nouvel état pour lequel la transition vers l'état fondamental est autorisée. La principale source d'énergie permettant cet apport supplémentaire est l'excitation thermique. L'émission de photon X est donc retardée, ce qui fait de ce phénomène une source de bruit de fond lumineux, qu'on nomme *afterglow*;
- Le phénomène d'extinction (*quenching* en anglais) : lorsqu'un électron est capturé par un site activateur, des transitions non radiatives sont permises entre certains états excités et l'état fondamental; pour lesquelles aucun photon n'est émis. Ce phénomène est donc un frein à l'efficacité de conversion de l'énergie cinétique d'une particule incidente en énergie de scintillation;
- Il existe une alternative à la migration indépendante de l'électron et du trou : la paire créée peut à la place rester liée par les forces de Coulomb. Cette quasi-particule est appelée *exciton*. Un *exciton* est libre de migrer dans le cristal jusqu'à atteindre un site activateur. De façon similaire, les configurations des sites activateurs excités créés donneront lieu au phénomène de scintillation lors de leur désexcitation vers l'état fondamental.

Leur masse volumique et leur numéro atomique Z élevés confèrent aux cristaux scintillants inorganiques un pouvoir d'arrêt important, ce qui en fait une famille de détecteur particulièrement adaptée à la spectrométrie γ . Les cristaux sont en général hygroscopiques (absorption de l'humidité de l'air), et une protection (capot) est nécessaire. Une conséquence intéressante de la luminescence *via* les activateurs est que l'énergie libérée durant ce processus est inférieure à l'énergie nécessaire pour la création d'une paire électron-trou $e^- - h^+$. Il n'y a ainsi pas (ou peu) de superposition des spectres d'émission et d'absorption, ce qui permet au scintillateur d'être transparent à sa propre lumière de luminescence. Les photons émis dans le cristal vont ensuite arracher des électrons à la photo-cathode (on parle de photo-électrons) par effet photo-électrique. Le nombre de photons convertis est donné par l'équation 2.2 [Dornic, 2006].

$$N_{\phi e^-} = \epsilon_Q N_{\phi} \quad (2.2)$$

ϵ_Q étant l'efficacité quantique, soit le rapport de photoélectrons produits ($N_{\phi e^-}$) par le nombre de photons de scintillation incidents (N_{ϕ}).

9. En effet, l'énergie d'ionisation de l'impureté ajoutée est inférieure à celle d'un site standard du réseau cristallin.

Les photoélectrons sont ensuite accélérés et dirigés vers une première dynode par un système d'électrodes focalisantes, comme cela est exposé en figure 2.9. Les photoélectrons produisent dans la première dynode δ électrons secondaires qui sont accélérés vers la deuxième dynode. Les électrons secondaires produisent eux aussi chacun δ électrons sur la dynode suivante. Au niveau de l'anode, le nombre de charges est :

$$Q = GN_{\phi e^-} \approx \delta^n N_{\phi} \quad (2.3)$$

Avec n le nombre de dynodes (pouvant aller jusqu'à 20), δ compris entre 10 et 108 suivant la tension appliquée, et G le gain du photomultiplicateur (pouvant aller de 10^3 à 10^8 suivant le nombre de dynodes et la tension appliquée) [Hamamatsu Photonics, 2016].

Le facteur multiplicatif δ dépend de la différence de potentiel appliquée entre les dynodes. Par conséquent, le gain total G dépend de la haute tension appliquée au PMT.

La résolution en énergie des scintillateurs inorganiques est directement conditionnée par les fluctuations statistiques de Q (combinaison des fluctuations statistiques de N_{ϕ} et du gain) [Moszyński et al., 2016].

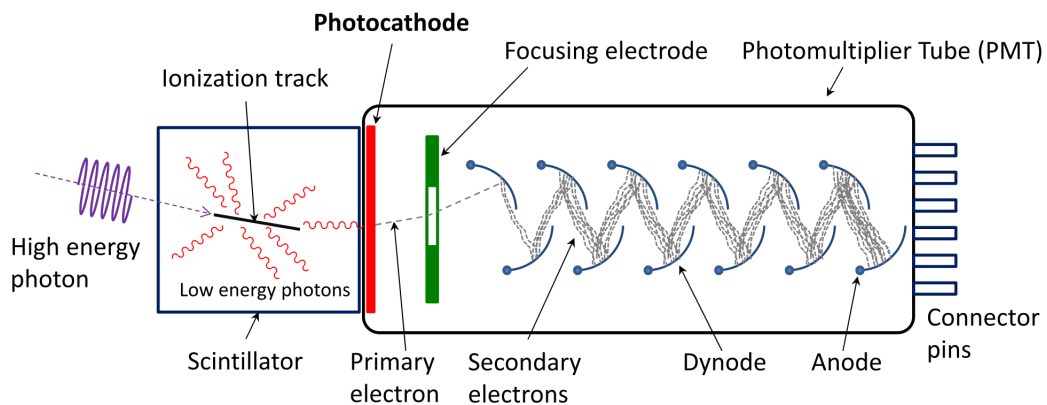


FIGURE 2.9 – Principe d'un détecteur à scintillation. Le matériau scintillant est couplé à un PMT. Un photon incident va interagir dans le cristal en excitant les électrons. Lors de la relaxation, des photons de fluorescence sont émis et vont générer à leur tour dans la photocathode (généralement du quartz), par effet photoélectrique, des électrons. Ces électrons sont accélérés vers plusieurs dynodes et produisent une cascade d'électrons secondaires. La charge totale est collectée à l'anode. Crédit : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photomultiplicateur.svg>.

Les principales propriétés physiques d'un scintillateur inorganique sont listées ci-après :

- **Dépendance en température** : la dépendance en température des scintillateurs est un phénomène complexe car la température agit simultanément sur plusieurs propriétés physiques du scintillateur [Iankiev et al., 2009]. Premièrement, la température a une influence sur le temps de décroissance des impulsions de scintillation. Dans la majorité des cas, le temps de décroissance augmente lorsque la température diminue¹⁰, l'exemple d'un détecteur BGO est proposé en figure 2.10. Mais surtout la température influence le rendement lumineux du scintillateur. Sans rentrer dans les détails, on retiendra que les transitions radiatives, responsables de la production des photons de scintillation, sont en compétition avec des transitions non radiatives (phénomène de *quenching* explicité plus haut). Dans la majorité des cas, une élévation de la température aura tendance à favoriser les transitions non radiatives et donc à diminuer le nombre de photons produits par quantité d'énergie déposée par une particule incidente. Pour un même rayonnement d'énergie donnée mesuré à température ambiante et à haute température, on observera donc sur le spectre un décalage du

10. Par exemple, $\tau(\text{NaI}(\text{Tl}), 25^\circ\text{C}) \approx 230 \text{ ns}$ et $\tau(\text{NaI}(\text{Tl}), 0^\circ\text{C}) \approx 380 \text{ ns}$.

centroïde du pic vers la gauche. Ce décalage par rapport à la position du centroïde à température ambiante est en général compris entre $-1,5$ et $0 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ pour tous les scintillateurs inorganiques. Il est à noter que [Mitra et al., 2016] ont proposé une méthode intéressante et efficace pour corriger les décalages d'un spectre γ par rapport à un spectre de référence, et ce sans connaître *a priori* la température pendant la mesure. En approximant la courbe d'étalonnage en énergie à une droite, cette méthode consiste à calculer l'intersection sur l'axe des abscisses et la pente de la droite d'étalonnage pour le spectre de référence et celui à une température T quelconque. En posant comme hypothèse que la transformation de l'axe X (numéros de canal) est linéaire, le décalage X du canal i , exprimé en nombre de canaux, est alors égal à $X(i)=a_0 + a_1 i$, où a_0 est la différence des valeurs des points d'intersection des courbes d'étalonnage avec l'axe des abscisses, et a_1 le rapport de leur pente. Cependant, dans le cas de la mesure à bas niveau d'activité, un spectre γ direct ne présentera pas de pics intenses dont les centroïdes pourraient être pris comme référence (noyés dans le bruit de fond environnemental), par conséquent cette méthode ne peut être appliquée.

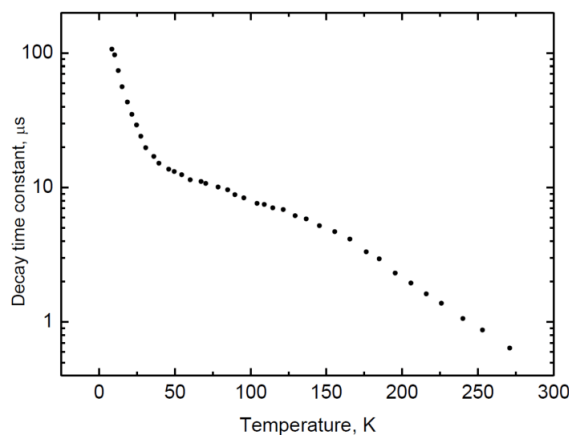


FIGURE 2.10 – Variations du temps de décroissance d'un détecteur BGO en fonction de la température du cristal. Image tirée de [Mykhaylyk et al., 2017].

- **Rendement de détection** : pour la détection de rayonnements γ énergétiques (de la centaine de keV à quelques MeV), le pouvoir d'arrêt est maximisé par une forte masse volumique (typiquement de l'ordre de $5-7 \text{ g cm}^{-3}$) et un numéro atomique élevé ($Z > 50$).
- **Hygroscopie** : une substance hygroscopique est une substance qui a tendance à absorber l'humidité de l'air (par absorption ou adsorption). Dans le cas d'un détecteur, à long terme, ce phénomène peut détériorer les capacités de détection, notamment la résolution spectrale. Un matériau hygroscopique devra donc être obligatoirement encapsulé afin d'être protégé de l'humidité ambiante. En général, la fenêtre d'entrée est en aluminium. De fait, les particules chargées ainsi que les photons X ou γ de faible énergie ne pourront pas être détectés car ils déposeront leur énergie dans cette fenêtre d'entrée avant d'atteindre la matrice du scintillateur.
- **Indice de réfraction** : un bon scintillateur doit avoir un indice de réfraction proche de celui du verre ($n \approx 1,5$) pour permettre un bon couplage optique avec sa photocathode.
- **Longueur d'onde** : la longueur d'onde d'émission des photons de scintillation et le rendement lumineux détermineront le photodétecteur adéquat (PMT, Si PIN, photodiode à avalanche, etc.). Pour des photons émis à des longueurs d'onde inférieures ou égales à 450 nm, on utilisera des PMTs. Pour des longueurs d'onde d'émission de 500 nm ou supérieures, les photodiodes seront plus adéquates.
- **Proportionnalité** : si l'énergie moyenne pour créer une paire électron-trou est proportionnelle à l'énergie de recul de l'électron, alors des rayonnements γ mono-énergétiques pro-

duiront le même nombre de paires, indépendamment du nombre d'interactions Compton pouvant intervenir avant l'absorption photoélectrique. Des déviations de cette proportionnalité dégraderont la résolution en énergie [Moszyński et al., 2016].

- **Pureté radiologique** : il s'agit de la radioactivité intrinsèque du détecteur due à la présence de radionucléides primordiaux ou d'autres radionucléides ayant des affinités chimiques avec les éléments du cristal. Si la présence de radionucléides est souvent utilisée pour « auto-étalonner » un détecteur, dans le cas de la radioanalyse bas niveau la pureté d'un cristal est un critère de choix fondamental (voir le cas du LaBr_3 détaillé ci-après).
- **Rendement lumineux** : si ce paramètre n'est que secondaire pour la détection de particules très énergétiques, il est primordial pour les applications où l'énergie des particules incidentes est faible. Le rendement lumineux est le nombre de photons de scintillation produits en fonction de l'énergie du photon incident. On parle en général de *Light Output* (LO), mais il arrive que l'on exprime ce rendement en fonction de celui du NaI(Tl) . Il est alors exprimé en pourcentage et on parlera de « *light yield* ». Augmenter ce rendement lumineux permet d'augmenter la résolution spatiale et la précision sur l'énergie, et ainsi de discriminer deux particules avec des énergies très proches ($\Delta E \approx$ quelques keV). Un exemple typique est le CsI(Tl) , qui possède l'un des meilleurs rendements lumineux (65 000 photons MeV^{-1}) [Derenzo et al., 2003].
- **Résistance aux radiations** : les dommages induits par les radiations (évolution des performances du scintillateur dans le temps).
- **Résolution en énergie** : la limite fondamentale de la résolution en énergie est déterminée par la statistique de Poisson. Une contribution peut cependant se rajouter si la réponse du scintillateur est non-proportionnelle [Moszyński et al., 2016]. Elle est donnée en termes de FWHM. Pour des raisons historiques, la résolution des scintillateurs inorganiques est exprimée en pourcentage (alors que celle des S-C est exprimée en énergie).
- **Temps de décroissance** : une montée rapide du signal (*fast signal rise time*) ainsi qu'un faible temps de décroissance sont importants pour obtenir une bonne résolution temporelle; aussi le temps de décroissance doit être le plus faible possible pour un fort niveau de comptage afin de ne pas saturer la chaîne d'acquisition. Ce paramètre n'est pas limitant pour les mesures à faible taux de comptage (spectrométrie à bas niveau d'activité).

On retiendra que lors du choix d'un scintillateur, les propriétés suivantes doivent être considérées :

- La conversion de l'énergie du photon incident ou de la particule chargée en photons de scintillation doit être linéaire sur la plus grande plage en énergie possible;
- Le matériau doit être transparent à sa propre longueur d'onde d'émission pour éviter les phénomènes d'auto-absorption;
- Le temps de décroissance des sites lumineux doit être le plus court possible afin de générer rapidement les impulsions du signal, et ce afin d'éviter les empilements¹¹;
- Son indice de réfraction doit être proche de celui du verre pour permettre un couplage efficace entre les photons de scintillation et le tube photomultiplicateur.

2.5.2 Scintillateurs inorganiques : état de l'art

La liste ci-dessous n'est pas exhaustive. En effet, il existe des centaines de scintillateurs différents : S. Derenzo, M. Boswell, M. Weber et K. Brennan du *Lawrence Berkeley National Laboratory* (LBNL) ont listé plus de 570 détecteurs inorganiques et ont créé une base de donnée conséquente, accessible en ligne et maintenue à jour¹² [Derenzo et al., 2008]. Pour des raisons évidentes, les

11. Dans le contexte de ces travaux cette propriété est secondaire, les taux de comptage étant très faibles.

12. Disponible à l'adresse <http://scintillator.lbl.gov/>. Ce projet est soutenu par le département de la sécurité intérieure des États-Unis (DHS, « *Department of Homeland Security* »).

matériaux encore au stade expérimental et ne présentant que peu de retour d'expérience ont été écartés pour ces travaux. Ceux exposés ci-après jouissent d'une littérature conséquente, d'un certain retour d'expérience et sont accessibles dans le commerce (Saint Gobain, Mirion, Scionix).

Le BaF₂ : le fluorure de barium est à ce jour le scintillateur le plus rapide (0,6-0,8 ns [Laval et al., 1983]). Il est un matériau de choix pour la tomographie à émission de positron ainsi que dans certaines applications en physique nucléaire haute énergie [Agodi et al., 1988]. Cependant, son rendement lumineux est très faible (3 % du NaI(Tl)), ce qui en fait un matériau à écarter pour la spectrométrie γ à basse énergie (inférieure à la centaine de keV).

Le BGO : le germanate de bismuth est un matériau très efficace pour la spectrométrie γ en raison de sa masse volumique élevée (7,13 g cm⁻³) [Weber and Monchamp, 1973]. C'est un matériau non hygroscopique et relativement rapide ($\tau = 300$ ns). Cependant, sa réponse en température est très élevée (-1,2% °C⁻¹), sa luminescence faible (15% de celle du NaI(Tl)), il présente beaucoup d'impuretés (importantes différences entre chaque cristal) et il est très sensible à la radioactivité. Ce matériau est en général utilisé pour la détection de particules avec des énergies supérieures au MeV, ou comme détecteur anti-Compton.

Le CaF₂(Eu) : Le fluorure de calcium dopé à l'euporium est un candidat très intéressant pour la spectrométrie γ à faible énergie et la détection de particule β en vertu de ses propriétés non hygroscopique et de sa faible masse volumique (3,18 g cm⁻³) [Holl et al., 1988], [Bernabei et al., 1997]. De plus, il peut être usiné dans une grande gamme de géométries. Son rendement lumineux est correct (50% du NaI(Tl)), son temps de décroissance est lent (proche de 1 μ s), mais ce n'est pas un facteur limitant ici.

Le CdWO₄ : le tungstate de cadmium possède l'une des masses volumiques les plus élevées dans la famille des scintillateurs inorganiques ($\rho = 7,9$ g cm⁻³). Non hygroscopique, stable en température et très résistant aux radiations, c'est un matériau de choix pour des études à long terme [Melcher et al., 1989], [Moszynski et al., 2005]. Cependant, son temps de décroissance est très lent (environ 14 μ s) et sa luminescence faible (30-50% de celle du NaI(Tl)).

Le CeBr₃ : les cristaux de bromure de cérium offrent une alternative au NaI(Tl) pour la spectrométrie γ haute résolution : leur résolution en énergie est supérieure à celle du NaI(Tl) à partir d'environ 200 keV, selon les mesures effectuées par [Scionix, 2016]. Le CeBr₃ se rapproche du LaBr₃, et ne souffre pas du bruit de fond intrinsèque de ce dernier dû à la présence de ¹³⁸La [Shah et al., 2004]. Les cristaux de CeBr₃ sont en général de très haute pureté¹³, ce qui en fait un candidat de premier choix dans le cadre de cette étude. Une comparaison des fonctions de réponses d'un détecteur NaI(Tl), d'un CeBr₃ et d'un LaBr₃(Ce) exposés à une source de ¹³⁷Cs est donnée en figure 2.11.

13. Il peut y avoir présence d'²²⁷Ac à l'état de traces (comptage inférieur à 0,02 coups s⁻¹ cm⁻³ [Quarati et al., 2013]), radionucléide émetteur à des énergies supérieures au MeV, donc hors de nos régions d'intérêts (hormis diffusion Compton).

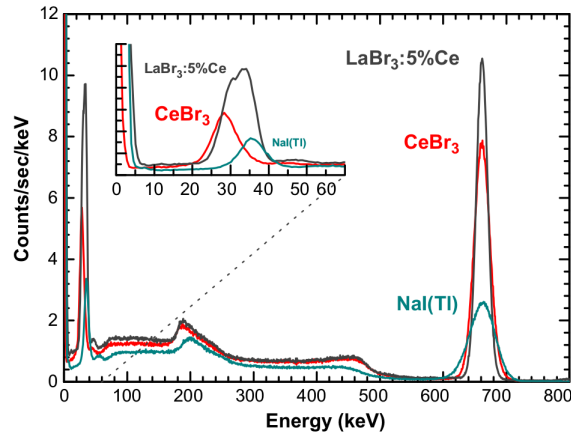


FIGURE 2.11 – Comparaison des résolutions en énergie d'un détecteur $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, d'un CeBr_3 et d'un $\text{NaI}(\text{Tl})$ avec utilisation d'une source de ^{137}Cs . Dans le cas du $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$, les pics du ^{138}Ba (fils du ^{138}La présent dans le $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$) et du $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (fils du ^{137}Cs) se chevauchent. Figure tirée de [Quarati et al., 2013].

Les CLYC, CLLB et CLLC : le $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6(\text{Ce})$ (CLYC), le $\text{Cs}_2\text{LiLaBr}_6(\text{Ce})$ (CLLB), ainsi que le $\text{Cs}_2\text{LiLaCl}_6(\text{Ce})$ (CLLC) sont trois matériaux issus de la famille des elpasolites, famille qui présente un intérêt dans la détection des rayonnements γ et de neutrons depuis quelques années [Glodo et al., 2012]. Ils possèdent tous les trois un rendement lumineux très élevé (celui du CLLB dépasse même celui du $\text{NaI}(\text{Tl})$) ainsi qu'une excellente proportionnalité. Les meilleures résolutions en énergie disponibles dans la littérature pour la raie du ^{137}Cs à 661,7 keV sont respectivement 3,4 % pour le CLLC, 2,9 % pour le CLLB et 3,6 % pour le CLYC [Shah et al., 2010], [Glodo et al., 2011], voir figure 2.12. Relativement nouveaux, il y a encore peu de documentation et de mesures expérimentales disponibles pour ces matériaux. Le CLLB et le CLLC contenant du lanthane, ils risquent de présenter les mêmes soucis que le LaBr_3 (présence de ^{138}La émettant à 30 keV). Comme on peut le voir sur la figure 2.12, le CLYC semble également présenter un bruit de fond conséquent (l'auteur ne donne pas de précision sur les conditions de mesure). Comme le suggère E. Morse dans son livre sur les méthodes analytiques pour la non-prolifération [Morse, 2016], les évolutions de ces matériaux sont à surveiller de très près car ils sont de bons candidats pour la détection des radionucléides. Le manque de données expérimentales est l'unique raison pour laquelle ils ont été écartés de cette étude.

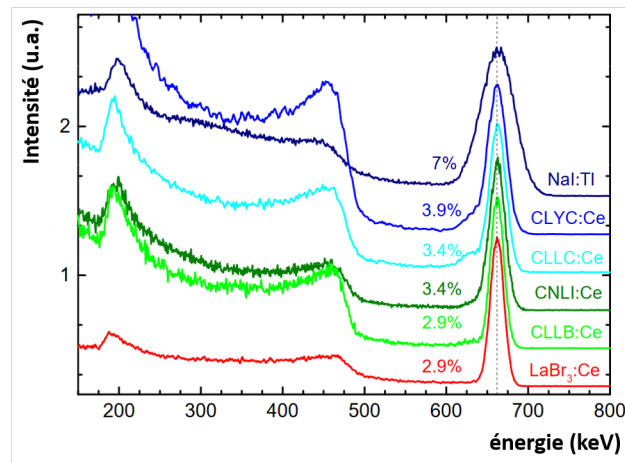


FIGURE 2.12 – Comparaison des résolutions en énergie à 661,7 keV de différents scintillateurs inorganiques. La valeur mesurée est indiquée à côté de chaque pic. Image tirée de [Shah et al., 2010].

Les CsI, CsI(Tl) et CsI(Na) : l'iodure de césium pur (non dopé) est un matériau dont le temps de décroissance est très rapide ($\tau = 16$ ns). Il s'agit d'un matériau relativement dense ($4,51 \text{ g cm}^{-3}$) utilisé pour la détection de rayonnements γ énergétiques. Son très faible rendement lumineux (4-6 % de celui du NaI(Tl)) est sa principale limitation. Deux dopages permettent d'améliorer ce rendement : dopé au thallium, son rendement augmente jusqu'à atteindre 45 % de celui du NaI(Tl), au coût d'une augmentation de son temps de réponse (1 μ s) ainsi qu'une élévation de sa longueur d'onde d'émission qui en fait un matériau devant être couplé à une photodiode. Dans le cadre de la détection de radionucléides de xénon environnementaux, ce matériau est utilisé par [Farsoni et al., 2013] et [Alemayehu et al., 2014]. Dopé au sodium, son rendement s'élève jusqu'à 85% de celui du NaI(Tl) mais lui confère une forte hygroscopicité. En termes de choix, l'iodure de césium dopé (au thallium ou au sodium) est un candidat intéressant.

Le LaBr₃(Ce) : actuellement, le scintillateur « idéal » en termes de résolution en énergie est le bromure de lanthane dopé au cérium. En effet, ce scintillateur possède des résolutions en énergie inégalées (2 à 3 % à 661,7 keV) [Van Loef et al., 2001], [Alekhin et al., 2013], comme le montre la figure 2.11. En revanche, les cristaux de LaBr₃ contiennent naturellement une faible proportion de ¹³⁸La; un radio-isotope dont le fils, le ¹³⁸Ba émet, entre autre, des raies à 31,8 keV (11,0 %) et à 32,2 keV (20,3 %), c'est-à-dire exactement dans la région d'intérêt des deux radio-xénon métastables. Par conséquent, le LaBr₃(Ce) ne peut être utilisé dans cette étude ¹⁴.

Le LaCl₃(Ce) : le chlorure de lanthane dopé au cérium est un matériau scintillant offrant une excellente résolution en énergie (3,8 % à 661,7 keV), un temps de décroissance rapide (28 ns) et une excellente linéarité [Shah et al., 2003]. Mais le LaCl₃(Ce) souffre du même problème que le LaBr₃(Ce), à savoir une certaine proportion de ¹³⁸La dont les radionucléides fils émettent dans le domaine 30 keV. Qui plus est, la résolution en énergie à basse énergie de ce scintillateur n'est pas optimale (38 % pour la raie à 22 keV du ¹⁰⁹Cd [Martin et al., 2007]).

Le Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO₅(Ce) : ce matériau (nom commercial : LYSO(Ce)) possède une très bonne luminescence (85% de celle du NaI(Tl)) et une masse volumique très élevée ($7,1 \text{ g cm}^{-3}$) qui lui permet d'arrêter très efficacement les rayonnements γ [Afanaciev et al., 2015]. De plus, ce matériau est non hygroscopique et peut-être utilisé directement « à nu », ce qui permet de s'affranchir de la fenêtre d'entrée qui peut absorber une proportion non négligeable des rayonnements électromagnétiques de basse énergie (et également les particules chargées). Cependant, les dimensions maximales/géométries réalisables à ce jour ne conviennent pas à notre étude (surfaces trop petites ¹⁵). Les évolutions des procédés de fabrication du LYSO(Ce) doivent être suivie de près car ce matériau est un candidat très prometteur et peu onéreux.

Le NaI(Tl) : depuis sa découverte par R. Hofstadter en 1948 [Hofstadter, 1948], [Hofstadter, 1949], l'iodure de sodium dopée au thallium (NaI(Tl)) est resté le matériau dominant dans le monde des scintillateurs inorganiques, malgré les dizaines d'années de recherche et d'améliorations d'autres matériaux scintillants. Si aujourd'hui quelques matériaux le supplantent en termes de rendement lumineux, de résolution en énergie ou en termes de rapidité de réponse temporelle; il reste néanmoins le plus utilisé car il peut être produit avec des géométries et des volumes de toutes sortes, et ce à très faible coût. Il possède une très bonne luminescence et ne présente pas de processus d'auto-absorption significatif. Sa longueur d'onde d'émission est optimale pour un couplage avec les PMTs standards, son temps de décroissance est relativement rapide (230 ns) et son usinage est simple. Il s'agit également d'un des matériaux les plus purs disponibles (radioactivité intrinsèque très basse). Cependant, sa masse volumique est relativement faible ($3,67 \text{ g cm}^{-3}$) par rapport aux autres scintillateurs usuels, et ce matériau est très hygroscopique.

14. Dans le cadre de ces travaux, nous avons contacté la société Saint-Gobain Crystals pour proposer une étude de séparation du ¹³⁸La dans le LaBr₃(Ce), mais le projet s'est avéré trop long et coûteux.

15. Par exemple, la société Saint Gobain Crystals propose des tailles typique de 4x4x30 mm.

Le $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$: le grenat d'yttrium-aluminium dopé au cérium (nom commercial : YAG(Ce)) est un scintillateur rapide ($\tau = 70$ ns) et non hygroscopique. Sa résolution en énergie est équivalente à celle du NaI(Tl) [Avdeichikov et al., 1994], [Yanagida et al., 2005]. En raison de sa longueur d'onde d'émission particulièrement élevée ($\lambda = 550$ nm), ce matériau est souvent couplé à un dispositif à transfert de charge (CCD « Charge Coupled Device ») plutôt qu'à un PMT standard. Son faible rendement lumineux n'en fait pas un candidat idéal pour la spectrométrie basse énergie, à l'instar du BaF_2 . On retiendra qu'en vertu de ses propriétés non hygroscopiques, ce matériau ne nécessite pas d'être encapsulé dans une enceinte de protection et peut ainsi être utilisé pour la détection de particules chargées.

Le $\text{ZnSe}(\text{Te})$: le séléniure de zinc dopé au tellure est un matériau aux propriétés très avantageuses. Son temps de décroissance est de 20 ns seulement, son rendement lumineux est comparable à celui du NaI(Tl), sa densité est relativement élevée ($5,42 \text{ g cm}^{-3}$) et il est non hygroscopique. Cependant, ce matériau ne peut être usiné qu'avec des dimensions réduites en raison du phénomène d'auto-absorption. En effet, le $\text{ZnSe}(\text{Te})$ n'est pas totalement transparent à sa propre longueur d'onde d'émission, ce qui par conséquent limite ses dimensions [Cho et al., 2008].

2.5.3 Conclusion

Le tableau 2.2 synthétise les valeurs des critères de choix des détecteurs présentés plus haut. À elles seules, les propriétés exposées ne suffisent pas pour sélectionner sans ambiguïté le scintillateur « idéal » et des mesures expérimentales sont nécessaires pour déterminer des paramètres influents dans le cadre de la radioanalyse bas niveau (en particulier la radioactivité intrinsèque des matériaux qui est rarement donnée par les fournisseurs).

Matériau	ρ (g cm^{-3})	τ (ns)	LO (% NaI(Tl))	ΔE à 661,7 keV (%)	T_c (% $^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Hygroscopie
BaF_2	4,9	0,8	3	11,4	-1,1	faible
BGO	7,1	300	20	8,5	-1,2	non
$\text{CaF}_2(\text{Eu})$	3,2	1 000	50	NC	-0,3	non
CdWO_4	7,9	14 000	30-50	8,3	-0,1	non
CeBr_3	5,2	18	122	4	0	oui
CLLB	4,2	270	145	2,9	NC	oui
CLLC	3,5	400	92	3,4	NC	oui
CLYC	3,3	1 000	53	3,6	NC	oui
CsI	4,5	16	4-6	16,7	-0,3	non
CsI(Na)	4,5	630	85	7,4	-0,1	oui
CsI(Tl)	4,5	1 000	45	5,7	0	faible
$\text{LaBr}_3(\text{Ce})$	5,1	16	165	2,9	0	oui
$\text{LaCl}_3(\text{Ce})$	3,9	28	70-90	3,1	0,7	oui
LYSO(Ce)	7,1	40	71	4,8	-0,3	non
NaI(Tl)	3,7	230	100	7	-0,3	oui
YAG(Ce)	4,6	70	15	3,5	0	non

TABLEAU 2.2 – Propriétés des différents matériaux inorganiques étudiés. ρ est la masse volumique du matériau, τ est le temps de décroissance, LO le rendement lumineux, ΔE la résolution FWHM à $T = 300$ K (des valeurs légèrement différentes peuvent être trouvées dans la littérature en fonction des dimensions du cristal utilisé), T_c est la dérive du gain en fonction de la température. Les données tabulées proviennent de <http://scintillator.lbl.gov/>.

Pour conclure, plusieurs scintillateurs inorganiques sont adaptés pour cette étude. Il a été décidé de sélectionner le CeBr_3 et le NaI(Tl) en raison de leur retour d'expérience et de la bibliographie abondante et disponible sur ces détecteurs. De plus, les scintillateurs NaI(Tl) sont réputés

pour se situer parmi les scintillateurs les plus purs en termes d'activité intrinsèque¹⁶. Enfin, d'anciens détecteurs NaI(Tl) manufacturés par Scionix Holland B.V. disponibles au laboratoire et testés par [Le Petit et al., 2013], ont présenté un bruit de fond intrinsèque très bas comparés à ceux des autres fabricants, et ont pu être rapidement testés.

Il est à noter que pour une évolution possible du système de détection présenté dans cette étude, le CaF₂(Eu) mériterait d'être testé, la littérature actuelle étant relativement rare pour ce matériau dans la mesure basse énergie. Les développements des trois elpasolites cités plus haut (CLYC, CLLB et CLLC) doivent être suivis avec attention. Le LYSO mérite également d'être étudié.

2.6 Choix du détecteur à particules chargées

Le ^{131m}Xe et le ^{133m}Xe émettent des photons X de même énergie, par conséquent il n'est pas possible de séparer leur pic. La seule façon d'y parvenir est d'utiliser un détecteur à particules chargées possédant une résolution suffisante pour séparer les pics d'émission de leur électrons de conversion (129,4 keV pour le ^{131m}Xe et 198,7 keV pour le ^{133m}Xe). Concernant les raies d'émission $\gamma_{1,0}$ du ¹³³Xe (81,0 keV) et ¹³⁵Xe (249,6 keV) étant très éloignées, les scintillateurs permettent de les séparer sans aucune ambiguïté. Comme il l'a été introduit en section 1.4.5, page 25, la mesure des électrons se fait en majorité soit avec un matériau S-C [Ranjbar et al., 2016], [Le Petit et al., 2013], soit avec un scintillateur organique plastique, généralement du BC-400/404 ou du stilbène [Sivels et al., 2017]. L'avantage des scintillateurs plastiques est qu'ils peuvent être manufacturés sous différentes formes, notamment cylindriques. Placé sur les parois interne d'un scintillateur usiné en puits, l'angle solide du système de détection est alors très proche de 4π . Mais les scintillateurs amènent de nombreux inconvénients :

- Leur résolution en énergie est plus mauvaise que celle des S-C, ce qui augmente considérablement les interférences à résoudre et donc le risque de faux positifs ;
- Les pics relatifs aux électrons de conversion des deux radionucléides métastables se chevaucheront, et ce autant pour le stilbène que pour un scintillateur plastique standard (type BC-404) ce qui rend l'analyse très complexe [Sivels et al., 2017] ;
- Le xénon a tendance à diffuser dans la matrice des scintillateurs plastiques et d'induire l'effet mémoire, c'est-à-dire qu'un détecteur continuera à compter une fois l'échantillon retiré.

Il a donc été préféré d'avoir recours aux S-C. Si les S-C ne peuvent être usinés dans des géométries « exotiques » comme peuvent l'être les scintillateurs plastiques, il existe d'autres méthodes pour se rapprocher d'un angle solide de 4π . Dans cette section seront rappelées les bases sur la physique d'un S-C, puis une présentation des S-C les plus couramment utilisés sera proposée. En fin de section, un retour sera fait sur le détecteur PIPSBox™ développé par [Le Petit et al., 2013] au sein de ce laboratoire, qui a servi de base pour le développement du système de détection présenté ici.

2.6.1 Généralités

Lorsqu'une particule incidente pénètre dans un S-C, elle cède au milieu la totalité ou une partie de son énergie à un ou plusieurs électrons. Ces derniers créent par collision des paires e^-h^+ dans le S-C. Ces charges sont directement collectées par application d'un champ électrique. La quantité de charges obtenues est proportionnelle à l'énergie déposée par la particule. L'avantage des S-C par rapport aux scintillateurs est que pour un dépôt d'énergie identique, le nombre de porteurs d'information est bien plus important. De plus, la fluctuation du nombre de charges N est inférieure à \sqrt{N} (rappelons que la production de photons de scintillations dans un scintillateur inorganique obéit à une statistique de Poisson), comme le montre l'équation 2.4 :

16. C'est pour cela qu'ils sont souvent utilisés pour mesurer la radioactivité environnementale à l'intérieur d'un blindage, en parallèle d'un autre matériau dont on souhaiterait mesurer la radioactivité intrinsèque, afin d'y soustraire cette proportion due à l'environnement [Quarati et al., 2013].

$$\sigma_N = \sqrt{F \times N} \quad (2.4)$$

Avec F le facteur de Fano ($0 < F < 1$). L'incertitude relative sur l'énergie mesurée s'en trouve réduite. En d'autres termes, la résolution en énergie des S-C est bien meilleure que celles des scintillateurs. Celle-ci dépend principalement de trois facteurs (équation 2.5) :

$$W_T = \sqrt{W_E^2 + W_D^2 + W_X^2} \quad (2.5)$$

Avec :

- W_T la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de pleine absorption;
- W_E le bruit électronique, composé :
 - des fluctuations du courant de fuite (« *shot noise* »);
 - des fluctuations du courant de fuite en surface;
 - du bruit Johnson associé aux résistances en série;
 - du bruit de la chaîne d'acquisition (principalement le préamplificateur de charge).
- W_D les fluctuations du nombre de charges créées;
- W_X le terme de collection de charges incomplètes (augmente lorsque le volume du détecteur augmente, dépend de la haute tension appliquée).

Les techniques de fabrication des détecteurs en silicium n'ont cessé d'être améliorées au cours des dernières dizaines d'années [Kemmer, 1984], [Rehak, 2003], [Bertuccio et al., 2016]. Aujourd'hui, ces détecteurs peuvent fonctionner à température ambiante en conservant une résolution en énergie adaptée pour ces travaux.

Les S-C les plus couramment utilisés sont le silicium, le Si(Li) (silicium dopé au lithium), le germanium, le tellure de cadmium (CdTe) et le tellure de cadmium-zinc (CZT¹⁷). Leurs propriétés sont consignées dans le tableau 2.3.

Semi-conducteur	Si	Ge	CdTe	CZT
Numéro atomique (u.m.a)	14	32	48,5	43
Masse atomique	28,09	72,60	119,5	101,3
Masse volumique à 300 K (g cm ⁻³)	2,33	5,32	5,9	5,8
GAP à 300 K (eV)	1,115	0,665	1,4	1,6
GAP à 0 K (eV)	1,165	0,746	NC	NC
Mobilité des électrons à 300 K (cm ² V ⁻¹ s)	1350	3900	990	1090
Mobilité des trous à 300 K (cm ² V ⁻¹ s)	480	1900	100	110
Mobilité des électrons à 0 K (cm ² V ⁻¹ s)	2,1 10 ⁴	3,6 10 ⁴	NC	NC
Mobilité des trous à 0 K (cm ² V ⁻¹ s)	1,1 10 ⁴	4,2 10 ⁴	NC	NC

TABEAU 2.3 – Propriétés physiques du silicium et du germanium intrinsèques [Knoll, 2010], ainsi que du CdTe et du CZT [Takahashi and Watanabe, 2001].

2.6.2 Semi-conducteur retenu : silicium pur

Le CZT et le CdTe sont des matériaux relativement nouveaux et prometteurs. Un prototype de système de détection de radionéon a par ailleurs été développé en utilisant ces matériaux [Ranjbar et al., 2016], [Ranjbar et al., 2017]. Dans cette étude, il a été décidé d'optimiser le volume de la cellule gaz (volume échantillon). Hors, si les cristaux de CZT/CdTe de petites tailles présentent des résolutions en énergie suffisantes pour séparer les EC d'intérêt, cette résolution s'écroule pour

17. Abréviation de « CdZnTe ».

des cristaux plus larges, qui sont de plus très difficiles à fabriquer¹⁸. Aussi, étant donné leur masse volumique élevée, les cristaux absorbent de façon significative les rayonnements X et γ . Cette propriété peut présenter des avantages comme des inconvénients. En effet, l'utilisation de plusieurs cristaux de CZT permettra de traiter des coïncidences électrons/photons. Mais des sommations d'énergie risquent aussi d'apparaître (si un électron et un photon émis de façon simultanée déposent leur énergie dans le même cristal). Avoir un détecteur dédié seulement à la mesure des particules chargées et un second à celle des rayonnements permet de lever cette contrainte. De plus, la mobilité des trous dans un détecteur CZT ou CdTe est très faible devant celle des électrons, ce qui induit un temps de collecte des charges assez conséquent et nuit à l'optimisation de la largeur de la fenêtre de coïncidence (tableau 2.3).

Le Si(Li) est quant à lui utilisé en spectrométrie X [Statham, 1976], [Krumrey et al., 1989], et nécessite d'être refroidi. Cependant, il peut également être utilisé à température ambiante¹⁹ pour la détection de particule chargée, mais ne doit pas être exposé à des températures supérieures à 35 °C, auquel cas le lithium présent dans la matrice du silicium risque de diffuser et se retrouver en surface [Lechner et al., 2001]. Les épaisseurs typiques de ce matériau vont de 2 à 5 mm. Des simulations effectuées avec Geant4 (voir la section 2.7, page 63) ont permis de montrer que de telles épaisseurs stoppent respectivement 62 % et 84 % des photons émis à 30 keV, hors la philosophie du prototype développé est que le détecteur dédié à la mesure des particules chargées atténue le moins possible le flux des rayons X émis par les radionucléides. Le Si(Li) a donc été écarté.

Après discussion avec Mirion Industries, nous avons conclu que les détecteurs au silicium sont les meilleurs candidats dans le cadre de ces travaux : ils ne nécessitent pas de refroidissements, ont une résolution en énergie assez fine pour séparer les pics d'intérêt émis par les différents radionucléides, une faible épaisseur est suffisante pour stopper toutes les particules chargées tout en atténuant très peu les photons, et leur coût de production respecte les contraintes budgétaires imposées.

Il existe plusieurs procédés de fabrication pour les détecteurs silicium. Les deux plus répandus ont vu le jour dans les 1960, il s'agit des détecteurs Silicium à Barrière de Surface (SSB) et Silicium à Jonction Diffuse (SDJ). Les avancées en technologie/technique des S-C ont donné naissance aux détecteurs PIPS (licence Mirion Industries). Les avantages des PIPS par rapport aux SSB et aux SDJ sont les suivants :

- Les contacts sont implantés afin de former des jonctions très fines et précises, ce qui permet d'affiner leur résolution en énergie;
- La largeur de leur couche morte est minimisée (typiquement inférieure à 50 nm équivalent silicium);
- Le courant de fuite des détecteurs PIPS est 8 fois inférieur à celui des détecteurs SSB et 100 fois inférieur à celui des détecteurs SDJ.

2.6.3 Intérêts de segmenter un détecteur semi-conducteur

L'une des caractéristiques physiques de première importance au regard de la résolution en énergie d'un détecteur S-C est sa capacité C (exprimée en pF). Cette capacité peut-être calculée avec l'équation 2.6 [Gilmore, 2011] :

$$C = \frac{\kappa S}{4\pi h} \quad (2.6)$$

Où κ (parfois notée ϵ_0) est la constante diélectrique du matériau concerné ($\kappa=11,7$ pour le Si), S la surface (en mm^2) du détecteur et h l'épaisseur de sa couche de déplétion (en mm). Pour le sili-

18. Les volumes typiques des cristaux de CZT disponibles sont de seulement 1 cm^3 . Au-delà, leur résolution en énergie s'effondre et il n'est plus possible de séparer les pics d'intérêt.)

19. Cela entraîne une dégradation considérable sur la résolution en énergie. À titre d'exemple, la résolution en énergie d'un détecteur au Si(Li) de 12,7 mm de diamètre a une résolution en énergie FWHM de 1,5 keV pour la raie à 122 keV du ^{57}Co à $T = -193 \text{ °C}$. Pour $T = -13 \text{ °C}$, la résolution à ce même pic n'est plus que de 4,5 keV. Pour des valeurs de température supérieures, la résolution s'écroule, voir [Tindall et al., 2003].

cium, étant donné que la tension appliquée est toujours suffisante pour dépléter toute l'épaisseur du matériau détecteur, h sera donc égale à l'épaisseur du détecteur. Plus la valeur de la capacité sera élevée, plus le bruit électronique (et donc la résolution en énergie) le sera (équation 2.6). Ce bruit sera par ailleurs amplifié par le préamplificateur. La capacité de rétro-action du préamplificateur doit donc être adaptée (c'est-à-dire supérieure tout en étant la plus faible possible) à celle du détecteur. Le choix du préamplificateur sera discuté dans la section 3.2 page 96.

Le courant de fuite d'un détecteur est le deuxième paramètre principal qui aura une influence néfaste sur la résolution en énergie. Lorsqu'on applique une différence de potentiel à un détecteur, ce dernier présentera une conductivité non-nulle, même en l'absence de rayonnement; et induira donc un faible courant. C'est ce courant qui est appelé courant de fuite, typiquement de quelques nA à quelques dizaines de nA pour des détecteurs de dimensions standards. La présence d'impuretés dans la matrice du détecteur, ainsi que la contamination de la surface du détecteur peuvent créer des « chemins de fuite » préférentiels et augmenter de façon considérable ce courant de surface, qui peut alors totalement masquer le courant généré par le dépôt d'un rayonnement incident de faible énergie [Knoll, 2010].

La segmentation est une méthode très couramment utilisée pour diminuer la capacité ainsi que le courant de fuite des détecteurs. En effet, comme le montre explicitement l'équation 2.6, diminuer la surface d'un détecteur permet de diminuer sa capacité. Le seuil en énergie à appliquer à chaque pixel afin de supprimer le bruit de fond électronique s'en trouvera nettement diminué (par rapport à celui qu'il aurait fallu appliquer à une surface non segmentée), ce qui permet de mesurer des particules de faible énergie (quelques dizaines de keV), et d'améliorer le rendement de détection des particules β , leur spectre étant continu de 0 keV à $E_{\max}(\beta^-)$ (voir figure 1.1 page 8).

2.7 Modélisation du système de détection sous Geant4 et simulations

Une fois les matériaux retenus, la géométrie de l'ensemble du système doit être pensée. Lors du développement d'un nouveau système de détection, il est fondamental de simuler ce dernier afin de prévoir ses performances. En faisant varier des jeux de paramètres, l'utilisateur sera en mesure de fixer les dimensions optimales du système. Bien sûr, ces dimensions doivent rester réalisables par les fournisseurs, et certaines contraintes techniques ne peuvent pas être simulées, comme le courant de fuite des siliciums, le bruit électronique généré/amplifié par la chaîne d'acquisition, etc. Il existe plusieurs codes pour simuler le transport de particules dans la matière. Les plus utilisés sont :

- PENELOPE [Salvat et al., 2006];
- Geant4 [Agostinelli et al., 2003],[Allison et al., 2016];
- MCNP [Briesmeister et al., 1986];
- Gespecor [Sima and Arnold, 2002],[Arnold and Sima, 2004];
- EGS [Mackie et al., 1988];
- Tripoli-4 [Both et al., 2003], [Brun et al., 2011];
- Fluka [Fasso et al., 2003],[Battistoni et al., 2007].

Mais il en existe bien d'autres. Plusieurs groupes de travail, dont l'*International Committee for Radionuclide Metrology - Gamma Spectrometry Working Group* (ICRM GSWG), effectuent des inter-comparaisons de ces différents codes. En effectuant une telle inter-comparaison, nous avons mis en évidence que si, pour des énergie supérieures à 100 keV, les différents codes fournissent des résultats similaires (déviations standard relatives inférieures à 1 %), les résultats obtenus dans le domaine basse énergie (par exemple à 50 keV) peuvent fortement différer [Lépy et al., 2019]²⁰. Ceci peut s'expliquer par les différents modèles physiques pris en compte dans les simulations, modèles très sensibles à basse énergie.

20. Cet article est joint en annexe F en page 235.

2.7.1 Présentation de Geant4

Dans ces travaux, c'est Geant4 qui a été utilisé. Geant4 est un framework logiciel développé pour simuler le transport de particules à travers la matière par méthode de Monte-Carlo, développé par l'Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire (CERN), écrit en C++²¹ et orienté objet. Ce code fournit à l'utilisateur plusieurs classes de base que celui-ci devra implémenter. Par rapport à d'autres codes de simulations, Geant4 permet à l'utilisateur d'avoir la main sur la quasi-totalité de la simulation. Cependant, l'utilisation de Geant4 nécessite des bases solides en programmation C++ et est moins orienté utilisateur que certains codes cités plus haut. Dans ces travaux, le système de détection développé est composé, entre autres, de deux détecteurs NaI(Tl). Des récents travaux ont montré que Geant4 était un outil particulièrement bien adapté pour simuler des scintillateurs : des comparaisons entre spectres expérimentaux et simulés montrent des marges d'erreurs de 9 % maximum pour un intervalle de confiance de 93 % sur la gamme en énergie allant de 30 keV à 2500 keV [Britton, 2015].

Les principales classes abstraites de Geant4 sont présentées ci-dessous, mais il en existe des centaines d'autres :

G4VUserPhysicsList : l'utilisateur doit créer une classe qui héritera de *G4VUserPhysicsList*, dans laquelle il définira les processus physiques qui régiront le transport des particules utilisées dans la simulation. Tous les processus électromagnétiques y seront définis, ainsi que des modèles de transport, de décroissance radioactive, de fluorescence, d'émissions Auger, etc. S'il souhaite gagner du temps de calcul, l'utilisateur pourra donc désactiver certains processus. Geant4 propose plusieurs listes plus ou moins complètes à l'utilisateur. Dans ces travaux, les listes utilisées sont *G4DecayPhysics*, *G4RadioactiveDecayPhysics* et *G4EmStandardPhysics*, le phénomène de fluorescence ainsi que les émissions Auger sont pris en compte dans le code.

G4VUserDetectorConstruction : avec Geant4, la géométrie d'un détecteur est composée par un certain nombre de volumes conteneurs, qu'on va placer à la manière de poupées russes. Le plus grand s'appelle le volume *World*, c'est lui qui contiendra tous les autres volumes composant le système de détection ainsi que la ou les source(s) radioactive(s). Pour chaque nouveau volume, l'utilisateur définira sa forme et ses caractéristiques physiques, puis le placera dans le volume conteneur. Geant4 utilise le concept de solide pour décrire la forme d'un volume : un solide est un objet géométrique aux dimensions fixées. Pour décrire les propriétés de ce volume, Geant4 utilise un volume dit logique qui inclut le volume solide défini précédemment ainsi que toutes ses propriétés physiques, telles que le matériau ou l'alliage constituant ledit volume, les éléments sensibles qu'il contient, son éventuel champ magnétique, etc. Enfin, l'utilisateur devra décrire l'emplacement de ce volume. Un volume physique est alors créé, qui consiste à placer une copie du volume logique dans un volume conteneur. L'utilisateur peut également définir l'environnement du détecteur (air, pression, etc).

G4VUserPrimaryGeneratorAction : cette classe va créer une instance d'un générateur de particules primaires (photons, neutrons, ions, etc). L'utilisateur doit donc décrire l'état initial de l'événement primaire (position, énergie, moment angulaire). Au début de chaque événement, cette classe fera appel à une méthode publique virtuelle nommée *GeneratePrimaries()* qui permet de générer la particule définie. Dans le cadre de ces travaux, la source à considérer est un gaz enfermé dans un volume fixé. En utilisant un générateur de nombres pseudo-aléatoires, chaque désintégration se fera depuis une position appartenant à ce volume. Lorsque la désintégration se produit, la direction de la particule émise sera également générée de façon aléatoire (isotrope).

Pour mener à bien ses simulations, l'utilisateur peut écrire des fichiers macros dans lesquels seront définis le type de particules à simuler, leur énergie, nombre, etc. Lors de l'exécution du code, cette macro sera passée en argument. Concernant les fichiers de sortie, l'utilisateur peut choisir le format, créer des histogrammes, etc. Dans ces travaux, c'est l'outil d'analyse de données ROOT²² [Brun and Rademakers, 1997], développé par le CERN, qui a été utilisé.

21. Une version codée en Python est également disponible.

22. <https://root.cern/>

2.7.2 Définition des matériaux

Les éléments, molécules et matériaux sont définis dans la méthode virtuelle pure *Construct()* de la classe *G4VUserDetectorConstruction*. Cette méthode est appelée par la classe *myDetectorConstruction*, développée dans ces travaux, qui hérite de *G4VUserDetectorConstruction*.

Un certain nombre d'éléments y sont définis (xénon, hélium, silicium, sodium, etc.). Il s'agit d'objets décrits par la classe *G4Element*. Ces éléments proviennent de la base de données du *National Institute of Standards and Technology* (NIST)²³ importée dans Geant4, ce qui garanti une grande fidélité sur la masse volumique de chaque élément/matériau, leur potentiel d'excitation moyen, leur composition élémentaire, l'abondance naturelle de chaque isotope pour un élément donné, etc.

Les matériaux (objets décrits par la classe *G4Material*) d'intérêt sont construits à partir de ces éléments simples (les fractions massiques de chaque élément sont alors considérées). Il a été ainsi possible de créer les matériaux suivants :

- La carte en résine époxy qui sert de support aux détecteurs silicium (de masse volumique $\rho = 1,86 \text{ g cm}^{-3}$), composée de SiO_2 (fraction massique égale à 52,8 %) et de C_2H_2 (fraction massique égale à 47,2 %);
- L'alliage en acier inoxydable (cellule gaz), composé de 74 % de fer, 18 % de chrome et 8 % de nickel;
- La composition du mélange gazeux (échantillon) injecté dans la cellule; dont les proportions xénon/azote sont paramétrables;
- La composition de l'air entourant le détecteur;
- La composition de différents scintillateurs inorganiques, tels que le NaI(Tl) , le CeBr_3 , le CaF_2 , etc.

La température ainsi que la pression du gaz échantillon sont également des paramètres que l'utilisateur peut prendre en compte. Le mélange gazeux est défini par les fractions massiques du diazote et du xénon le composant, mais également de sa pression, de sa température, de sa phase (ici gazeux, défini par « *kStateGas* », cf. classe *G4State*) et de sa masse volumique.

Ce mélange gazeux peut bien sûr être complexifié en prenant en compte les traces d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'argon qui demeurent après la partie séparation/enrichissement du procédé en amont.

2.7.3 Modélisation du système de détection MARGOT

Baptisé *Mobile Analyzer of Radioactive Gases Outflows* (MARGOT), le système développé ici s'est inspiré du détecteur PIPSBTM. L'un des paramètres fondamentaux d'un système de détection gaz rare est de posséder un volume échantillon conséquent (avec un angle solide de détection le plus proche de 4π stéradian). Pour se rapprocher de l'angle solide qu'on aurait avec une sphère, on peut par exemple imaginer un cylindre dont le périmètre est « infiniment » petit devant sa hauteur. Un gaz réparti de façon homogène à l'intérieur d'un tel objet aura près de 100 % de chance d'être en contact avec les parois du cylindre et non avec les bases (surfaces externes). C'est cette philosophie qui a été utilisée pour développer les systèmes de détection présentés dans les sections 1.4.5 et 1.4.6 pages 25 et 30. La PIPSBTM utilise une autre géométrie : si on rapproche deux surfaces « infiniment » grandes devant la distance qui les sépare, et que le gaz est injecté dans cet espace, l'angle solide tend également vers 4π stéradian. Cependant, l'angle solide mesuré expérimentalement pour la PIPSBTM n'est que de $1,76 \pm 0,32\pi$ en raison des surfaces finies des détecteurs au silicium, de l'écart important entre les deux plaquettes (7,6 mm), et des deux volumes échantillons « périphériques », voir [Le Petit et al., 2013].

Plusieurs géométries et matériaux ont été modélisés et testés. Si la plupart des prototypes simulés ont montré des performances intéressantes, la majorité d'entre eux ont du être rejetés pour

23. <http://physics.nist.gov/PhysRefData>

raison de non-faisabilité technique (quelques autres systèmes modélisés sont décrits en annexe D, page 187).

La géométrie du système de détection retenue est présentée en figure 2.13, où chaque détecteur a été translaté pour plus de clarté (les trois entités étant normalement en contact).

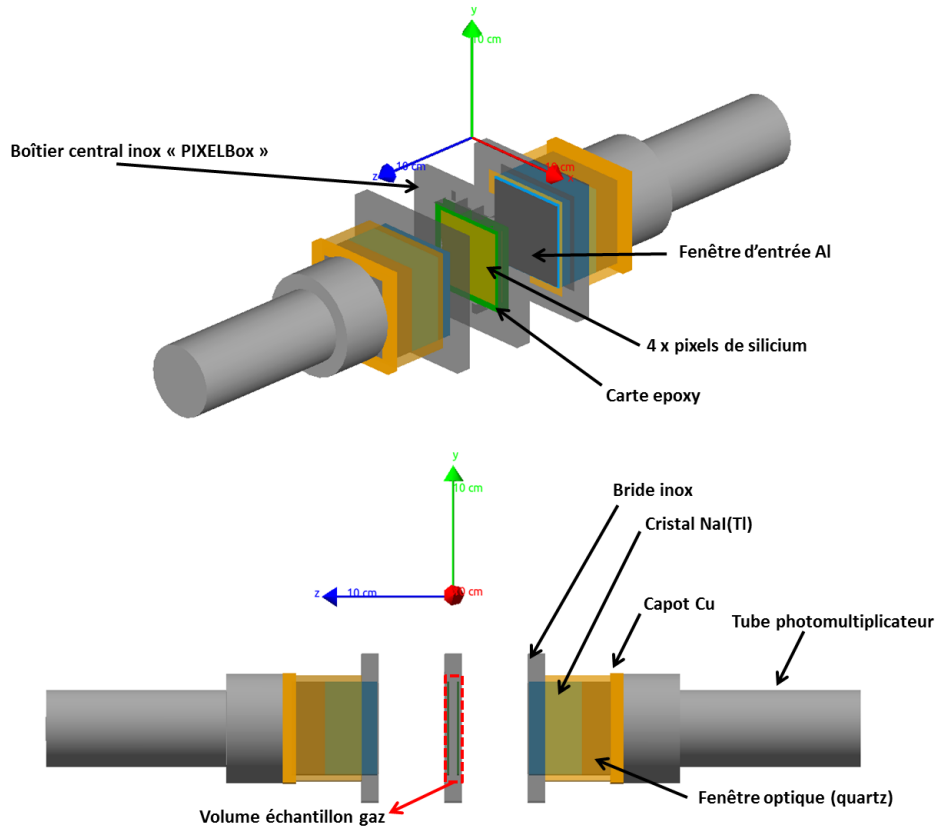


FIGURE 2.13 – Vue éclatée du système de détection MARGOT modélisé sous Geant4. Le gaz est injecté dans la partie centrale à l’aide d’un tube en acier inox (non représenté ici).

Le volume échantillon est compris dans la boîte centrale en acier inoxydable, et délimité de part et d’autre par deux plaquettes de silicium de surface active 3600 mm^2 et d’épaisseur $500 \mu\text{m}$. En raison de leur grande surface, il a été décidé de segmenter ces plaquettes en quatre pixels de surface $30 \times 30 \text{ mm}^2$ indépendants et fournissant chacun son propre signal, et ce dans le but de diminuer le courant de fuite (donc, par extension, l’énergie de coupure à appliquer). Ce boîtier central est pris en sandwich entre deux détecteurs NaI(Tl) de dimension totale $83 \times 83 \times 263 \text{ mm}^3$ (PMT inclus). L’étanchéité est assurée par deux joints en indium qui ont été écrasés lors du sertissage. La fenêtre d’entrée, d’épaisseur $500 \mu\text{m}$ est composée d’aluminium ultra-bas bruit (AL000650, pureté supérieure à 99,999 %). Le cristal de NaI(Tl) a pour dimension $40 \times 40 \times 70 \text{ mm}^3$. Il est encapsulé dans un conteneur de cuivre ultra-bas bruit d’épaisseur 3 mm. La fenêtre optique est en quartz (le verre a été évité pour s’affranchir de la présence du ^{40}K qui aurait augmenté le bruit de fond des détecteurs), de dimensions $70 \times 70 \times 25 \text{ mm}^3$. Les photomultiplicateurs utilisés sont des ETL 9265 avec un capteur en température AD592 intégré permettant de corriger les variations du gain²⁴. Ces photomultiplicateurs sont également équipés d’un bouclier magnétique d’épaisseur 0,64 mm.

Il s’agit des dimensions optimales (et disponibles sur le marché) en termes de performances versus compacité pour stopper efficacement les rayons γ d’intérêts les plus énergétiques (ici les

24. Le coefficient en température du rendement lumineux d’un détecteur NaI(Tl) est d’environ $-0,3\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

γ à 249,6 keV issus de la désintégration du ^{135}Xe), soit un rendement au pic de pleine absorption simulé supérieur à 51,3 % (voir tableau 2.13 page 90). L'épaisseur des plaquettes de silicium est quant à elle suffisante pour stopper efficacement les électrons d'énergie inférieure à 400 keV (≈ 20 % pour cette géométrie) tout en conservant une résolution en énergie suffisante pour séparer les pics attribuables aux électrons de conversion des deux radioxénons métastables. Une telle épaisseur absorbe 18 à 20 % des rayons X d'intérêt émis à 30 keV; et moins de 1 % des photons γ émis à 81 keV; ce qui leur permet de traverser ce milieu pour déposer leur énergie dans les cristaux de NaI(Tl).

Gestion des détecteurs : volumes sensibles

Il n'est pas forcément intéressant de récupérer l'énergie déposée dans tous les matériaux définis. On appelle « matériaux sensibles » les matériaux dans lesquels l'énergie déposée est une information d'intérêt. Il s'agit ici des détecteurs en eux-mêmes, c'est-à-dire le volume actif de silicium (sans les couches mortes) et le volume du matériau scintillant considéré. On peut également étudier l'absorption de la fenêtre d'entrée du scintillateur ou des couches mortes du S-C en définissant ces dernières comme matériaux sensibles. Pour chaque matériau sensible, une classe sera définie (chaque détecteur sera une instance de cette classe). Cette classe comprend différentes méthodes permettant de récupérer l'énergie déposée par une particule, ainsi que le numéro d'identification du détecteur dans lequel le dépôt a eu lieu (numéro du pixel dans le cas des silicium, numéro du détecteur scintillant sinon). Des instances de ces classes sont alors créées dans la méthode virtuelle *ConstructSDAndField()*, et un pointeur vers un matériau précédemment défini dans la méthode *Construct()* permettra de définir ledit matériau en tant que matériau sensible.

2.7.4 Définition des sources radioactives et statistiques

Plusieurs sources radioactives peuvent être définies, il s'agira soit de a) la radioactivité intrinsèque d'un matériau que l'on souhaite étudier b) l'échantillon gazeux à mesurer. Dans le premier cas, le volume de la source correspond donc au volume du détecteur en question, alors défini précédemment dans la classe *myDetectorConstruction()*. Dans le deuxième cas, le volume de la source radioactive sera composé de tous les volumes dans lesquels le gaz sera présent.

Dans un cas comme dans l'autre, on considérera que la répartition spatiale des noyaux radioactifs est homogène. Pour simuler la décroissance de chaque noyau, plusieurs générateurs aléatoires sont définis afin de générer une position aléatoire dans le(s) volume(s) d'intérêt. Les volumes d'intérêt étant des parallélépipèdes de longueurs x_0, y_0, z_0 , les positions aléatoires x_i, y_i, z_i seront générées comme ci :

$$\begin{aligned} x_i &= x_0 \left(G4UniformRand() - \frac{1}{2} \right) + t_x \\ y_i &= y_0 \left(G4UniformRand() - \frac{1}{2} \right) + t_y \\ z_i &= z_0 \left(G4UniformRand() - \frac{1}{2} \right) + t_z \end{aligned}$$

Où *G4UniformRand()* est une fonction de Geant4 permettant de tirer aléatoirement et uniformément un nombre entre 0 et 1, t_x , t_y et t_z sont d'éventuelles translations par rapport à l'origine du repère dans lequel est défini le système. Une fois cette position aléatoire générée, il faut générer aléatoirement une direction d'émission de la particule, assimilable à un vecteur à trois composantes (x, y, z) . On considérera alors une sphère définie par les angles θ et ϕ .

L'angle ϕ aléatoire sera généré ainsi :

$$\phi = G4UniformRand() \times 360$$

Et l'angle θ sera généré ainsi :

$$\theta = \arccos(1 - 2xG4UniformRand())$$

Ainsi, la direction aléatoire (distribution isotrope) de la particule sera, en considérant un repère cartésien orthonormé (Ox,Oy,Oz) et en la définissant par un vecteur \vec{V} :

$$\vec{V}(\sin(\theta) \cos(\phi), \sin(\theta) \sin(\phi), \cos(\theta)).$$

Une fois la position, la direction, et la nature de la particule²⁵ à générer définies, l'événement peut être généré.

2.7.5 Gestion d'un run, notion d'événement

Dans le langage de Geant4, un *run* correspond à la génération d'un certain nombre d'événements. Par exemple, si l'on souhaite étudier la réponse d'un détecteur suite à la désintégration d'un million de noyaux de ^{137}Cs , on aura un unique *run* composé d'un million d'événements. Si l'on souhaite étudier la désintégration d'un million de chaque radionucléide d'intérêt du xénon ($^{131\text{m}},^{133\text{m}},^{133},^{135}\text{Xe}$), on aura alors quatre instances de la classe *myRunAction* (qui hérite de *G4UserRunAction()*), chacune constituée d'un million de désintégrations.

La méthode virtuelle *BeginOfRunAction(const G4Run* run)* va permettre de définir et créer tous les histogrammes souhaités (histogrammes 1D, histogrammes de coïncidences, etc.). Des méthodes permettent de retourner la nature de la particule (par exemple le radionucléide du xénon) étudiée pour ce run et de l'utiliser pour créer un dossier du même nom dans lequel seront enregistrés les histogrammes.

La méthode virtuelle *EndOfRunAction(const G4Run* run)* a été implémentée. Lors de son appel, une instance de la classe *G4AnalysisManager* y est créée, et les histogrammes y sont remplis, sauvegardés, puis l'instance est supprimée.

La gestion des événements va donc se dérouler entre l'appel des deux méthodes précédemment explicitées. Chaque nouvel événement est une instance de la classe *myEventAction()* qui hérite de *G4UserEventAction()*. La méthode *BeginOfEventAction()* va donc créer une instance de la classe *myPrimaryGeneratorAction()*. Il est ici important de bien saisir la notion d'événement, au sens de Geant4. Un événement correspond à l'émission d'une particule (où à la désintégration d'un noyau) et de tout ce qui s'ensuit. C'est-à-dire que si un noyau radioactif se désintègre en émettant une particule β par exemple, cette particule β fera partie dudit événement. Si cette particule β ionise des particules lorsqu'elle traversera un certain milieu, toutes ces particules secondaires feront partie du même événement (leur direction, leur dépôt d'énergie). Si le noyau fils vers lequel s'est désintégré le noyau originel est lui-même radioactif, la ou les particules qu'il émettra feront aussi partie du même événement. En résumé, la fin d'un événement correspond au moment où toutes les particules secondaires émises ont été absorbées ou ont quitté le volume principal (le *World*); et dans le cas de la désintégration d'un noyau, la fin de l'événement a lieu lorsque le noyau fils est un noyau stable. Ce point est très important. Par exemple, si on simule la désintégration d'un noyau d' ^{238}U , qui décroît par émission α vers le noyau instable de ^{234}Th (cf. figure 1.9 page 22), ce noyau fils décroîtra à son tour vers le ^{234}Pa , puis l' ^{234}U et ainsi de suite jusqu'au noyau de ^{206}Pb qui, lui, est stable. L'histogramme ne sera en aucun cas représentatif d'une mesure expérimentale, car la demi-vie de certains noyaux impliqués dans la chaîne de désintégration de l' ^{238}U sont de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'années. Il est donc important de saisir que Geant4 ne prend pas en compte la notion de « durée », mais seulement de stabilité. Bien sûr, il existe des méthodes pour stopper virtuellement une chaîne de désintégration. C'est ce qu'on appelle communément un *cut*, qui consiste à faire croire à Geant4 qu'un noyau fils instable est en fait stable. Un *cut* en énergie peut également être appliqué en parallèle. On définira alors une énergie en deçà de laquelle les particules secondaires générées ne seront plus suivies.

25. La nature de la particule est soit définie directement dans le code, soit dans une macro qui est alors passée en argument lors de l'exécution du code.

Un exemple est illustré en figure 2.14 : pour chaque histogramme, la désintégration d'un million de noyaux de ^{133m}Xe a été simulé. Dans l'histogramme de gauche, aucun *cut* n'a été défini. Chaque noyau de ^{133m}Xe décroît par émission γ vers un noyau de ^{133}Xe qui, à son tour, décroît en émettant une particule β . L'histogramme de gauche est donc une superposition des histogrammes relatifs à la décroissance de chacun des deux noyaux. Pour l'histogramme de droite, un *cut* a été appliqué, et Geant4 considèrera alors que le noyau fils de ^{133}Xe est un noyau virtuellement stable et l'événement s'arrêtera alors. L'histogramme de droite est ainsi représentatif de la décroissance du ^{133m}Xe seulement.

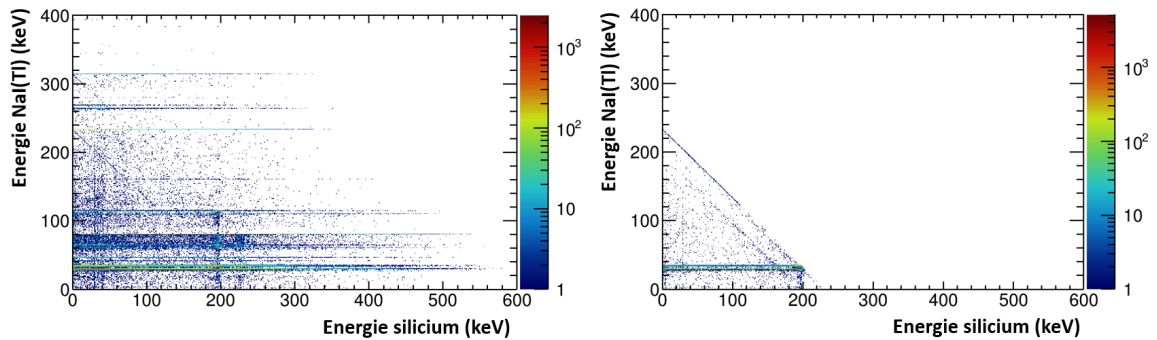


FIGURE 2.14 – Simulation sous Geant4 de la réponse du prototype développé à la décroissance d'un million de noyaux de ^{133m}Xe . Gauche : aucun *cut* appliqué. Droite : *cut* appliqué.

Une fois l'événement terminé, la méthode *EndOfEventAction(const G4Event*)* est appelée. Dans les présents travaux, cette méthode a été implémentée pour récupérer l'énergie déposée par l'événement dans tous les détecteurs sensibles. Une variable de type *G4double* est donc définie pour chaque détecteur sensible, et fera appel à la méthode *GetEdep()* de chaque instance existante des classes relatives aux volumes sensibles. Pour se rapprocher au mieux des conditions expérimentales, si cette énergie est inférieure à une certaine énergie de coupure également définie dans cette méthode, alors l'événement est rejeté, sinon il sera ajouté aux histogrammes relatifs au volume sensible dans lequel cette énergie a été déposée. C'est également dans cette méthode que la résolution en énergie est prise en compte. Le principe est simple, il suffit de connaître la fonction $\sigma=f(E_{\text{depos}})$ du détecteur en question (mesurée expérimentalement ou approximée avec des valeurs relevées dans la littérature), c'est-à-dire la valeur de l'écart-type σ à différentes énergies²⁶. À partir de l'énergie *Edepos* qui a été déposée dans un volume sensible, il est possible de calculer l'écart-type σ associé. On va ensuite tirer aléatoirement une valeur dans une distribution gaussienne centrée en *Edepos* et d'écart-type σ . Cette valeur tirée sera la nouvelle valeur de *Edepos*. Une illustration est donnée en figure 2.15. Pour chaque histogramme, la désintégration d'un million de noyaux de ^{135}Xe a été simulée. Dans l'histogramme de gauche, la résolution des détecteurs au silicium et des détecteurs au NaI(Tl) n'est pas prise en compte et l'épaisseur de chaque ROI est directement reliée au *binning* choisi (ici 1 bin = 1 keV). Pour l'histogramme de droite, la résolution des NaI(Tl) et de chaque pixel de silicium est prise en compte. Les résolutions expérimentales peuvent ainsi être reproduites dans la simulation.

26. On rappelle que la forme des pics suit une distribution gaussienne.

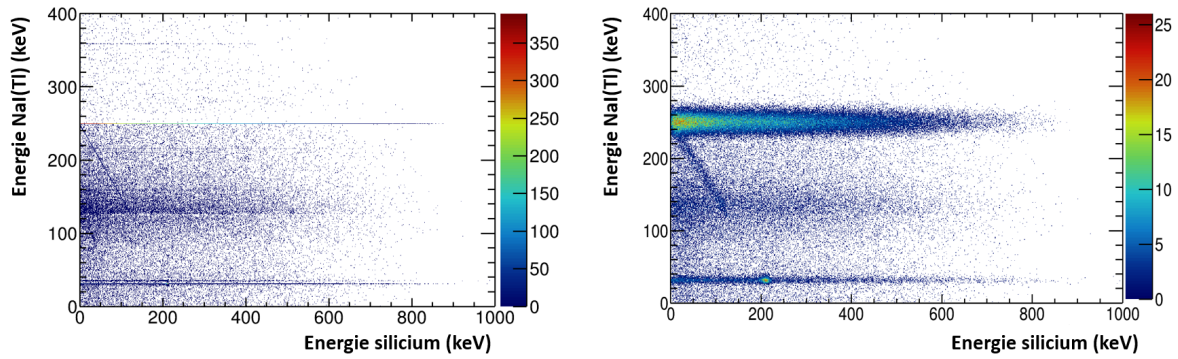


FIGURE 2.15 – Simulation Geant4 de la réponse du prototype MARGOT à la décroissance d’un million de noyaux de ^{135}Xe . Gauche : résolution en énergie des différents détecteurs non prise en compte. Droite : prise en compte de la résolution en énergie de chaque détecteur (*i.e.* chaque volume sensible défini).

2.7.6 La simulation Monte Carlo dans Geant4

Un générateur de nombres aléatoires est en réalité un générateur pseudo-aléatoire, étant donné qu’il est défini par un algorithme déterministe. Il existe plusieurs générateurs différents, dont la qualité croît au détriment de la vitesse d’exécution. Un générateur aléatoire utilise ce que l’on appelle communément une graine (*seed* en anglais) comme point de départ. Une graine est un entier. Avec la même graine, le générateur générera à chaque fois la même séquence de nombre aléatoire. Ceci est intéressant pour faire du parallélisme. Ainsi, plutôt que de générer dix millions d’événements en séquentiel, on peut choisir dix graines différentes, et lancer dix tâches en parallèle si la configuration de la machine le permet (cf. sous-section suivante).

Geant4 utilise le module HEPRandom issu de la bibliothèque C++ *Class Library for High Energy Physics* (CLHEP). Plusieurs générateurs sont disponibles, les plus précis étant *DRand48Engine*, *RandEngine* et *RanluxEngine* (au coût de la vitesse d’exécution du code). Dans ces travaux, le générateur *RanecuEngine* a été utilisé, qui est un excellent compromis entre rapidité d’exécution et qualité de génération [James, 1990].

2.7.7 Multithreading

Aujourd’hui, la plupart des ordinateurs possèdent un processeur dit « multithread », c’est-à-dire un processeur capable d’exécuter plusieurs tâches (*thread* en anglais) simultanément, de façon parallèle. Par exemple, lorsqu’on simule la désintégration d’un million d’événements en mode séquentiel, l’événement N ne sera traité que lorsque l’événement précédent $N-1$ aura été traité. Or dans ce cas les événements sont totalement indépendants. Il est donc judicieux de distribuer une certaine proportion du nombre total d’événements à simuler à chaque *thread* disponible, d’effectuer les calculs en parallèle, et de rediriger la sortie de chaque *thread* vers une sortie commune (fichier texte, histogramme, etc.). Le gain sur le temps de calcul est conséquent. Grossièrement, un code exécuté en *multithread* sur un processeur bénéficiant de dix *threads* sera à peu près dix fois plus rapide²⁷ que le même code effectué de façon séquentielle.

Geant4 est spécialement conçu pour le multithreading et des méthodes relativement simples permettent d’adapter un code séquentiel pour lui permettre une exécution parallélisée [Dong et al., 2010], [Ahn et al., 2014], [Allison et al., 2016]. Le code développé dans le cadre de ces travaux fonctionne en parallèle.

²⁷. En réalité le nombre de *threads* n’est pas « exactement » proportionnel à la vitesse d’exécution, mais ces considérations sortent du cadre de ces travaux.

2.7.8 Approximations et limites

L'outil de simulation Monte-Carlo est couramment utilisé, mais il comporte certaines limitations non négligeables. Ainsi lors de la modélisation Monte-Carlo d'une mesure nucléaire, les sources d'erreurs courantes sont imputables à :

- La méconnaissance des zones mortes et des parties sensibles des détecteurs;
- La connaissance imparfaite des matériaux constituant le détecteur (l'utilisation d'un matériau pur, ou d'un alliage peut changer considérablement l'absorption des photons de basse énergie);
- La connaissance imparfaite de la composition ou de la géométrie d'un échantillon à mesurer (composition d'un gaz, répartition des sources émettrices de radioactivité dans l'échantillon);
- Un biais des générateurs de nombres aléatoires;
- Les approximations des théories physiques considérées par la simulation.

2.7.9 Fonctionnement du code de simulation développé

Un schéma simplifié du fonctionnement du code développé est donné en figure 2.16.

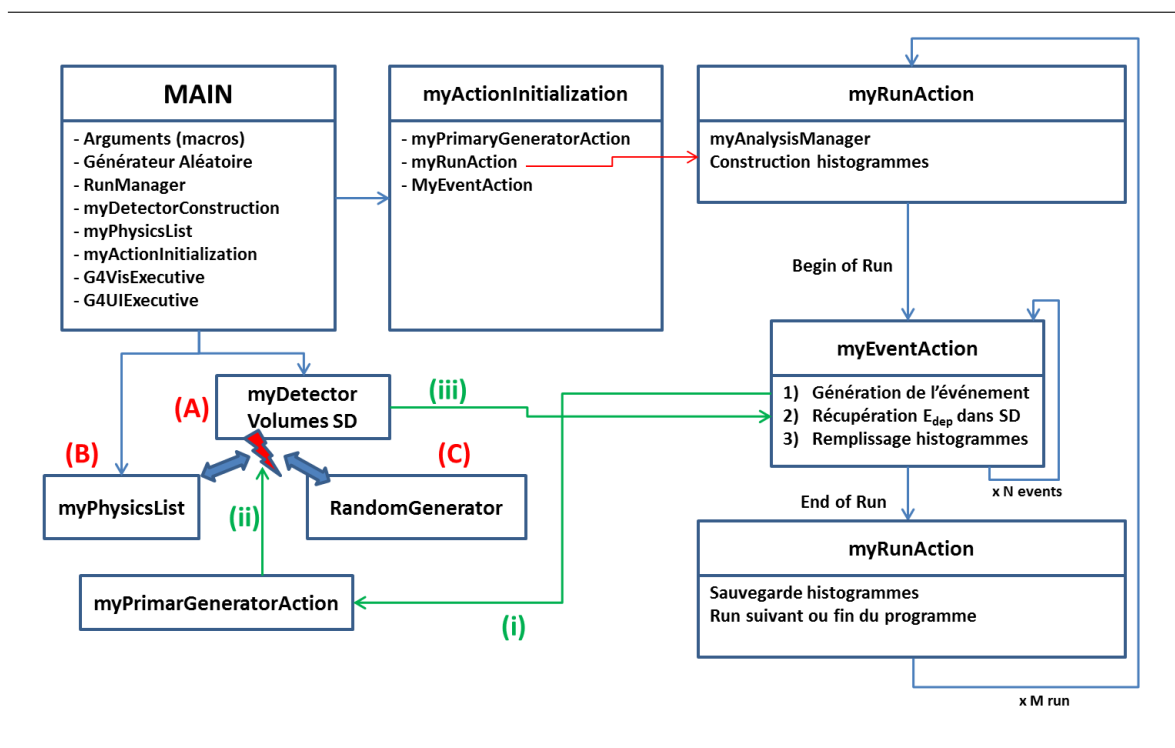


FIGURE 2.16 – Schéma simplifié du code Geant4 développé dans le cadre de ces travaux.

Lors de l'exécution du *main* des instances des classes suivantes sont créées :

- Une instance de la classe CLHEP (générateur aléatoire), noté (C) sur la figure;
- Une instance de la classe *myRunManager*, qui va gérer les *run* spécifiés par l'utilisateur;
- Une instance de la classe *myDetectorConstruction()*, dans laquelle la géométrie des détecteurs a été définie, est créée (noté (A));
- Une instance de la classe *myPhysicsList()*, dans laquelle tous les procédés physiques à prendre en compte ont été définies, est créée (noté (B));
- Une instance de la classe *myActionInitialization()* est créée;

- Une instance de la classe *G4VisExecutive()* est créée : une méthode a été implémentée pour interagir avec l'interface graphique (appel d'une macro) ;
- Une instance de la classe *G4UIExecutive()* est créée. Il s'agit de la partie interface graphique.

Le code principal *main* peut être exécuté en passant en argument des macros, dans lesquelles sont par exemples définies la nature du noyau à simuler, le nombre d'événements, etc.

L'instance de la classe *myActionInitialization()* précédemment créée va permettre de définir une instance des trois classes spécifiées. Lors du début du *run*, une instance de la classe *myAnalysisManager()* est créée. Cette classe permet de gérer l'analyse pendant l'exécution du *run* (récupération de l'énergie déposée, remplissage des histogrammes, etc.). Une fois que le constructeur de la classe *myRunAction()* a été appelé, la méthode *beginOfRunAction()* va créer tous les histogrammes (vides) définis selon les besoins de ces travaux. Puis N instances de la classe *myEventAction()* vont être créées (en parallèle, le code fonctionnant en mode *multithreaded*). À chaque nouvel événement sera associé une instance de la classe *myPrimaryGeneratorAction()*, où la position et la direction de la particule d'intérêt seront générées de façon pseudo-aléatoire ((i) sur la figure 2.16). Cette particule va interagir avec la géométrie (ii) définie suivant les lois physiques définies dans l'instance *myPhysicList()* dont les interactions sont gouvernées par le *RanecuEngine* (générateur pseudo-aléatoire). L'énergie déposée dans les volumes sensibles est récupérée à l'aide d'une méthode *Get()* (iii), elle-même appelée par la méthode *EndOfEventAction()* de la classe *myEventAction()*. L'énergie récupérée est envoyée dans les histogrammes correspondants. Lorsque les N instances ont été créées puis détruites, le run est terminé. Le programme passe soit au *run* suivant, soit, s'il n'y avait qu'un run spécifié, quitte le programme. L'analyse des histogrammes se fait à l'aide du programme informatique d'analyse de données ROOT.

2.7.10 Exemple d'application : cas du LaBr₃(Ce)

Des simulations sous Geant4 (voir section 2.7 page 63) ont été menées afin de caractériser le bruit de fond intrinsèque d'un détecteur LaBr₃(Ce) dans les conditions du système MARGOT.

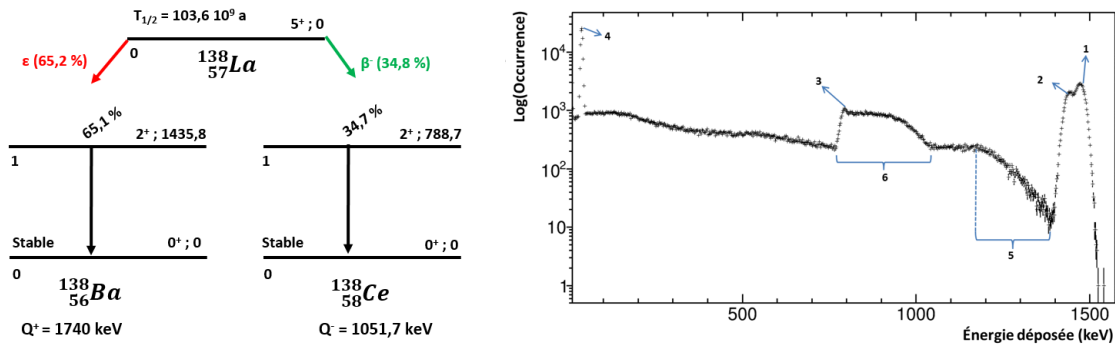


FIGURE 2.17 – Droite : simulation sous Geant4 du bruit de fond intrinsèque d'un détecteur LaBr₃(Ce) engendré par le ^{138}La et ses descendants. La signification des chiffres 1 à 6 est donnée dans le texte. Les données nucléaires (gauche) proviennent de [Bé et al., 2016].

Comme il l'a été précédemment spécifié, Geant4 dispose d'une base de données comprenant les abondances naturelles de chaque élément, par conséquent lors de la création d'un matériau (*G4Material*), tous les éléments le constituant ont suivent ces abondances²⁸. Cependant, si certains de ces isotopes sont radioactifs, leur décroissance ne sera pas prise en compte explicitement dans la simulation. Ainsi, pour simuler le bruit de fond d'un LaBr₃(Ce) dû au ^{138}La ²⁹, le ^{138}La va

28. Si l'on souhaite utiliser un matériau pur, au sens ne comprenant qu'un seul et même isotope, l'utilisateur peut bien sûr définir un nouvel élément.

29. C'est-à-dire que les autres contaminants présents à l'état de trace, comme le ^{40}K , n'ont pas été pris en compte dans cette simulation.

être défini comme une source radioactive. Les coordonnées de chaque événement vont être tirées de façon aléatoire dans la matrice du cristal, et la direction d'émission des particules émises par désintégration est générée de façon isotrope. Le ^{138}La se désintègre soit par capture électronique (65,2% de probabilité) vers le premier état d'énergie excité du ^{138}Ba , soit par décroissance β^- vers le premier état excité du ^{138}Ce (34,8% de probabilité). Ces deux descendants sont stables. La simulation de la réponse d'un cristal de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ à sa propre radioactivité est donnée en figure 2.17 (1 million d'événements simulés).

On distingue, en suivant les notations de la figure 2.17 :

- En (1) : la sommation du pic $\gamma_{1,0}(\text{La})$ à 1435,8 keV et des rayonnements $K_{\alpha}\text{-X}$ à 32 keV du ^{138}Ba ³⁰;
- En (2) : le pic de pleine absorption $\gamma_{1,0}(\text{La})$ à 1435,8 keV;
- En (3) : le pic de pleine absorption $\gamma_{1,0}(\text{Ce})$ à 788,7 keV;
- En (4) : les différentes émissions K-X superposées provenant du réarrangement électroniques des atomes de ^{138}Ba ;
- En (5) : la zone de diffusions Compton multiples de l'émission $\gamma_{1,0}(\text{La})$, le front Compton se situant à $E_C(E_\gamma) = \frac{2E_\gamma^2}{511+2E_\gamma} = 1218,9$ keV;
- En (6) : la sommation du continuum $\beta_{0,1}$ ($E_{\text{max}}=263$ keV) et du rayonnement $\gamma_{1,0}(\text{Ce})$ qui le suit;
- On remarquera que le continuum β masque le pic de simple échappement du rayonnement $\gamma_{1,0}(\text{La})$ (sommation $\beta+\gamma_{1,0}(\text{La})$).

Dans notre cas, ce sont les émissions K-X du ^{138}Ba et du ^{138}Ce qui sont gênantes car elles interfèrent avec celles des radionucléides du xénon (la résolution limitée du $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ à ces énergies ne permettant pas de les séparer), comme il l'a été mentionné en section 2.5.2.

En prenant en compte la proportion naturelle de ^{138}La (0,09 %), sa demi-vie ($1,05 \cdot 10^{11}$ ans), le taux de comptage imputable au ^{138}La dans un cristal de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ serait de $1,4 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [Quarati et al., 2012]. En reprenant les dimensions des scintillateurs du système MARGOT (112 cm^3), et en considérant une acquisition de 12 h, on aurait ainsi un peu moins de 6,8 millions de désintégrations par cristal pendant la mesure.

Lorsque ces désintégrations se produisent dans le centre du cristal, les particules chargées demeurent piégées et ne peuvent pas atteindre les siliciums, ce qui n'influe pas sur les spectres de coïncidences. Cependant, si des noyaux de ^{138}La se désintègrent en surface du cristal, certaines coïncidences peuvent être observées, les particules chargées ayant pu atteindre les détecteurs au silicium et y être absorbées. Afin de les quantifier, 6,8 millions de désintégrations de noyaux de ^{138}La ont été simulées dans chaque cristal, en admettant que la répartition des noyaux de ^{138}La est homogène dans la matrice des cristaux et que leur émission est isotrope. Sur le zoom en encart sur la figure 2.18, la raie visible est une raie de coïncidence entre la transition $\beta_{0,1}$ du ^{138}La vers le premier état excité du ^{138}Ce et un photon K-X émis suite à la conversion de $\gamma_{1,0}$ (^{138}Ce) à 788,7 keV. La demi-vie du premier état excité du ^{138}Ce est de 1,98 ps [Wang et al., 2017], les émissions sont donc « simultanées ». Lorsque ce photon $\gamma_{1,0}$ (^{138}Ce) est converti, l'EC somme son énergie à celle de la particule $\beta_{0,1}$ dans les détecteurs au silicium et le photon X dépose son énergie dans l'un des deux détecteurs au $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$.

30. Les émissions $K_{\alpha}\text{-X}$ du ^{138}Ce , autre descendant du ^{138}La peuvent être négligées en raison de leur faible probabilité d'émission (<0,05%).

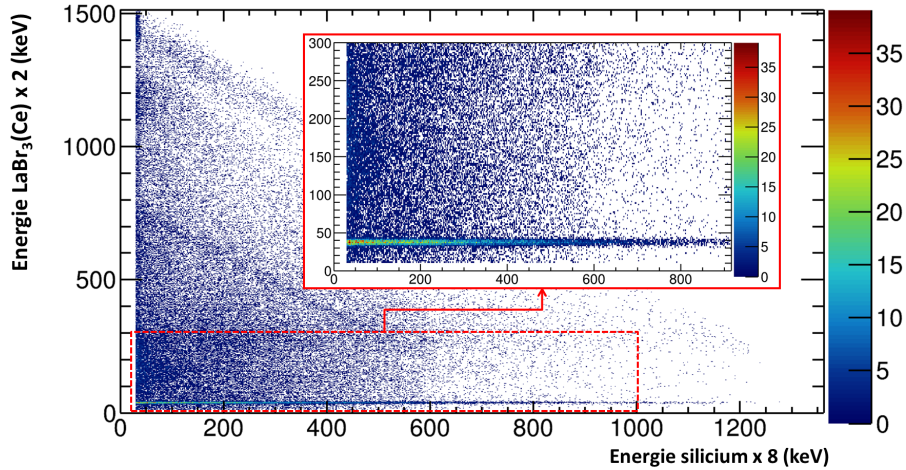


FIGURE 2.18 – Simulation sous Geant4 du bruit de fond intrinsèque de coïncidences de deux détecteurs $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ en géométrie MARGOT engendré par le ^{138}La et ses descendants. La raie visible dans l’encart en rouge est la coïncidence K-X/ β +EC.

Les interférences dans la ROI de coïncidence principale de chaque radioxénon imputables aux désintégrations/réarrangements électroniques du ^{138}La et de ses descendants sont tabulées dans le tableau 2.4, et exprimées en taux de comptage. Les L_D théoriques ont été calculées en utilisant l’équation 4.2, page 147 pour un risque α de 2,5 % (soit $k_{1-\alpha} \approx 2$ [Vivier and Aupiais, 2007]).

Les valeurs de comptage intégral dans les ROI des radioxénons (cf. sections suivantes) sont « élevées » et dégraderaient de façon significative les L_D du système MARGOT et ce, pour les quatre radionucléides d’intérêt. Pour ces raisons, il n’est pas judicieux d’avoir recours au $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ dans le cadre de ces travaux.

Radioxénon	Comptage ROI ($T_{\text{acq}}=12$ h)	Taux de comptage ROI (s^{-1})	L_D^a
$^{131\text{m}}\text{Xe}$	730	$1,7 \cdot 10^{-2}$	160
$^{133\text{m}}\text{Xe}$	640	$1,5 \cdot 10^{-2}$	146
^{133}Xe	2870	$6,6 \cdot 10^{-2}$	308
^{135}Xe	3890	$9,0 \cdot 10^{-2}$	359

TABLEAU 2.4 – Interférences simulées dans les ROI de coïncidences des radioxénons dues au ^{138}La si le système MARGOT était équipé de cristaux de $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ au lieu de $\text{NaI}(\text{Tl})$. Dans la deuxième colonne, les valeurs sont données sous forme de comptage intégral dans la ROI de chaque radioxénon pour une acquisition d’une durée standard de 43 200 s. Dans la troisième colonne, ce comptage intégral a été normalisé par rapport à la durée d’acquisition.

a. L_D calculées pour une acquisition de 12 h et un risque α de 2,5 %.

2.8 Simulation des spectres de coïncidences $\text{NaI}(\text{Tl})/\text{silicium}$

2.8.1 Le $^{131\text{m}}\text{Xe}$

Dans le cas du $^{131\text{m}}\text{Xe}$, seules les coïncidences K-X/K-CE peuvent être mesurées avec le système développé lors de ces travaux. En effet, l’énergie des photons X et électrons Auger émis lors d’un réarrangement de couche L, M ou N est comprise entre 2,5 keV et 5,4 keV; valeurs en dessous du seuil de coupure en énergie des détecteurs au $\text{NaI}(\text{Tl})$ et des détecteurs au silicium.

Couche	Énergie cinétique (keV)	Probabilité (%)
K-CE	129,4	61,4
L-CE	[158,5; 159,2]	28,6
M-CE	[162,8; 163,3]	6,6
N-CE	[163,7; 163,9]	1,3

TABLEAU 2.5 – Énergie d'émission des EC des couches K, L, M et N du ^{131m}Xe et probabilités associées. Dans le cas où la couche concernée possède des sous-couches, un intervalle d'énergie est donné et la probabilité correspond à la moyenne pondérée des probabilités d'émissions de chaque sous-couche [Bé et al., 2016].

Un histogramme de coïncidences du ^{131m}Xe simulé sous Geant4 prenant en compte la résolution des détecteurs sélectionnés est donné en figure 2.19. En comparaison de la figure 2.5 (page 48) on remarque que les deux ROI sont confondues.

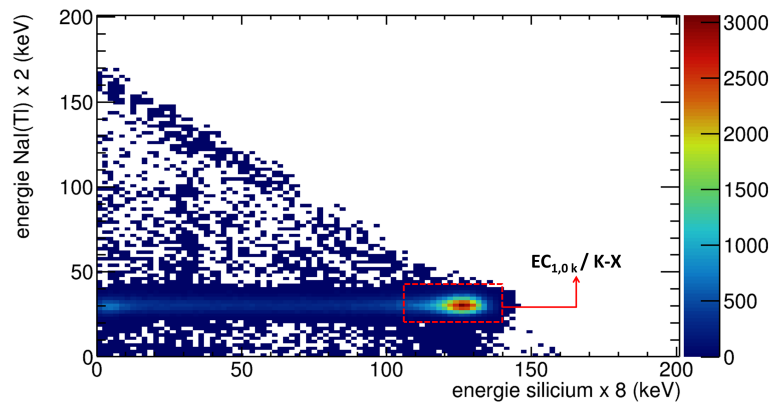


FIGURE 2.19 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{131m}Xe (1 million de désintégrations). La somme de l'énergie déposée dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs au NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.

L'émission d'un $\text{EC}_{1,0\text{K}}$, de probabilité $P_{\text{EC}_{1,0\text{K}}}=61,4\%$, est nécessairement suivie par l'émission d'un photon K-X ($\text{K}\alpha$, K'_{β_1} ou K'_{β_2}) ou d'un électron Auger e_{AK} (KLL, KLY ou KXY), avec :

$$P_{e_{\text{AK}}} = P_{e_{\text{AK KLL}}} + P_{e_{\text{AK KLY}}} + P_{e_{\text{AK KXY}}} = 6,9\% \quad (2.7)$$

$$P_{\text{K-X}} = P_{\text{K}\alpha} + P_{\text{K}'_{\beta_1}} + P_{\text{K}'_{\beta_2}} = 44,2 + 8,3 + 2 = 54,5\% \quad (2.8)$$

$$P_{e_{\text{AK}}} + P_{\text{K-X}} = P_{\text{EC}_{1,0\text{K}}} \quad (2.9)$$

L'énergie moyenne pondérée des photons du groupe $\text{K}\alpha$ -X est de 29,7 keV, celle du groupe K'_{β_1} -X est de 33,7 keV et celle du groupe K'_{β_2} -X est de 34,5 keV. Toutes ces énergies sont supérieures au seuil de coupure en énergie d'un détecteur NaI(Tl) (typiquement 10 keV) et sont donc mesurables.

Concernant les électrons Auger, leurs énergies sont comprises entre 23,5 et 34,5 keV. Des particules chargées avec des énergies si faibles seront nécessairement absorbées par la fenêtre d'entrée en aluminium du détecteur au NaI(Tl) et ne pourront donc être détectées par les scintillateurs. Cependant ces électrons pourront déposer leur énergie dans les siliciums est ainsi se sommer à l'énergie déposée par l'électron de conversion.

Le ^{131m}Xe peut ainsi être quantifié à partir de la coïncidence K-X/K-CE. La probabilité d'occurrence $P_{\text{K-X/K-CE}}(^{131m}\text{Xe})$ de cet enchaînement s'écrit :

$$P_{K-X/K-CE}({}^{131m}\text{Xe}) = P_{K-X}({}^{131m}\text{Xe})P_{K-X|K-CE}({}^{131m}\text{Xe}) \quad (2.10)$$

Avec $P_{K-X}({}^{131m}\text{Xe})$ la probabilité d'émission d'un photon K-X et $P_{K-X|K-CE}({}^{131m}\text{Xe})$ la probabilité d'émission d'un photon K-X sachant que l'émission d'un électron K-CE s'est produite. Cette probabilité conditionnelle vaut 1 dans ce cas, car seule l'émission d'un électron K-CE peut expliquer l'émission d'un photon K-X. Ainsi, l'équation 2.10 peut se simplifier :

$$P_{K-X/K-CE}({}^{131m}\text{Xe}) = P_{K-X}({}^{131m}\text{Xe}) \quad (2.11)$$

Et $P_{K_{\alpha}-X/K-CE}({}^{131m}\text{Xe})$ vaut donc **54,5 %**.

On peut donc en déduire l'activité en ${}^{131m}\text{Xe}$ au début de la mesure :

$$A({}^{131m}\text{Xe}) = c \frac{C_{\text{net}}}{T_{\text{acq}} \epsilon_{K-X/K-CE}({}^{131m}\text{Xe})} \quad (2.12)$$

Avec :

- C_{net} le comptage net dans la ROI de coïncidence ;
- T_{acq} le temps d'acquisition de la mesure (en seconde) ;
- $\epsilon_{K-X/K-CE}$ le rendement de détection en coïncidence du ${}^{131m}\text{Xe}$ pour la transition K – X/K – CE ;
- c un facteur de correction détaillé ci-après.

Pour ce radionucléide, seule la décroissance pendant la mesure est à prendre en compte. Le facteur de correction c est donc :

$$c = \frac{T_{\text{acq}} \lambda({}^{131m}\text{Xe})}{1 - e^{-T_{\text{acq}} \lambda({}^{131m}\text{Xe})}} \quad (2.13)$$

Avec $\lambda({}^{131m}\text{Xe})$ la constante de désintégration du ${}^{131m}\text{Xe}$, ($6,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [Bé et al., 2016]).

2.8.2 Le ${}^{133m}\text{Xe}$

Le ${}^{133m}\text{Xe}$ se désexcite par une transition γ (233,2 keV) également fortement convertie (probabilité d'émission γ de 10,1 %). Les quatre émissions d'EC et leur probabilité sont consignées dans le tableau 2.6. Comme pour le ${}^{131m}\text{Xe}$, seuls les événements de coïncidences K-X/K-CE sont observables par le système de détection développé.

Couche	Énergie cinétique (keV)	Probabilité (%)
K-CE	198,7	62,9
L-CE	[227,8; 228,4]	21,0
M-CE	[232,1; 232,5]	4,7
N-CE	[233,0; 233,2]	1,0

TABLEAU 2.6 – Énergie d'émission des EC des couches K, L, M et N du ${}^{133m}\text{Xe}$ et probabilités associées. Dans le cas où la couche concernée possède des sous-couches, un intervalle d'énergie est donné et la probabilité correspond à la moyenne pondérée des probabilités d'émissions de chaque sous-couche [Bé et al., 2008b].

Un histogramme de coïncidences du ${}^{131m}\text{Xe}$ simulé sous Geant4 prenant en compte la résolution des détecteurs sélectionnés est montré en figure 2.19. En comparaison avec la figure 2.6 on remarque que les deux ROI sont confondues.

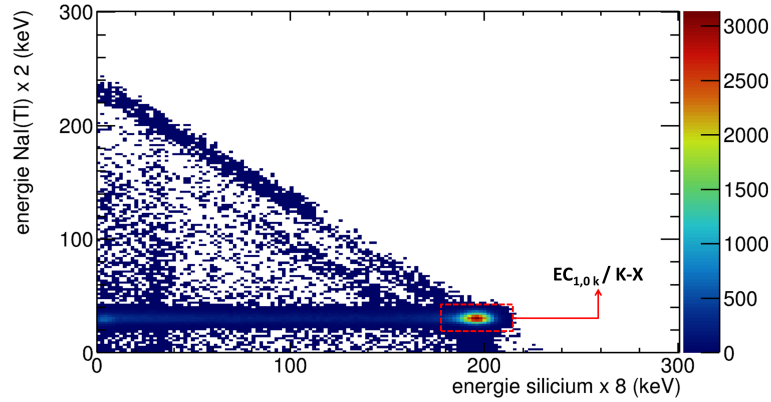


FIGURE 2.20 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133m}Xe (1 million de désintégrations). La somme de l'énergie déposée dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs au NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.

L'émission d'un $\text{EC}_{1,0\text{K}}$, de probabilité $P_{\text{EC}_{1,0\text{K}}} = 62,9\%$, est nécessairement suivie par l'émission d'un photon K-X (K_α , K'_{β_1} ou K'_{β_2}) ou d'un électron Auger e_{AK} (KLL, KLX ou KXY), à l'instar du ^{131m}Xe . Les probabilités d'émission des différentes particules témoignant de la désintégration du ^{133m}Xe sont données ci-dessous :

$$P_{e_{\text{AK}}} = P_{e_{\text{AK KLL}}} + P_{e_{\text{AK KLX}}} + P_{e_{\text{AK KXY}}} = 7,0\% \quad (2.14)$$

$$P_{\text{K-X}} = P_{\text{K}_\alpha} + P_{\text{K}'_{\beta_1}} + P_{\text{K}'_{\beta_2}} = 45,3 + 8,6 + 2,0 = 55,9\% \quad (2.15)$$

$$P_{e_{\text{AK}}} + P_{\text{K-X}} = P_{\text{EC}_{1,0\text{K}}} \quad (2.16)$$

L'énergie moyenne pondérée des photons du groupe K_α -X est de 29,7 keV, celle du groupe K'_{β_1} -X est de 33,7 keV et celle du groupe K'_{β_2} -X est de 34,5 keV. Dans ce cas aussi toutes ces énergies sont supérieures au seuil de coupure en énergie d'un détecteur NaI(Tl) (typiquement 10 keV) et sont donc mesurables.

Le ^{133m}Xe peut ainsi être quantifié à partir de la coïncidence K-X/K-CE. La probabilité d'occurrence $P_{\text{K-X/K-CE}}(^{133m}\text{Xe})$ de cet enchaînement s'écrit :

$$P_{\text{K-X/K-CE}}(^{133m}\text{Xe}) = P_{\text{K-X}}(^{133m}\text{Xe})P_{\text{K-X|K-CE}}(^{133m}\text{Xe}) \quad (2.17)$$

À l'instar du ^{131m}Xe , cette probabilité est égale à 1 et l'équation 2.17 peut s'écrire :

$$P_{\text{K-X/K-CE}}(^{133m}\text{Xe}) = P_{\text{K-X}}(^{133m}\text{Xe}) \quad (2.18)$$

Et $P_{\text{K-X/K-CE}}(^{133m}\text{Xe})$ vaut donc **55,9 %**.

L'activité en ^{133m}Xe au début de la mesure s'écrit alors :

$$A(^{133m}\text{Xe}) = c \frac{C_{\text{net}}}{T_{\text{acq}} \epsilon_{\text{K-X/K-CE}}(^{133m}\text{Xe})} \quad (2.19)$$

Pour ce radionucléide, seule la décroissance pendant la mesure est à prendre en compte. Le facteur de correction c est donc :

$$c = \frac{T_{\text{acq}} \lambda(^{133m}\text{Xe})}{1 - e^{-T_{\text{acq}} \lambda(^{133m}\text{Xe})}} \quad (2.20)$$

Avec $\lambda(^{133m}\text{Xe})$ la constante de désintégration du ^{133m}Xe , ($3,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [Bé et al., 2008b]).

2.8.3 Le ^{133}Xe

Le ^{133}Xe décroît par radioactivité β^- vers des états excités du noyau de ^{133}Cs . Les transitions β^- sont consignées dans le tableau 2.7 et seule celle avec une probabilité supérieure à 1 % sera ici considérée ($\beta_{0,1}^-$). Cette transition est suivie de façon quasi-simultanée (période du niveau 1 de 6,31 ns) par la transition $\gamma_{1,0}$, d'énergie 81,0 keV et de probabilité (γ +EC) 99,8 % [Bé et al., 2008b].

Transition	$E(\beta_{\text{max}}^-)$ (keV)	Probabilité (%)
$\beta_{0,3}^-$	46,3	0,0092
$\beta_{0,2}^-$	266,8	0,87
$\beta_{0,1}^-$	346,4	99,12

TABLEAU 2.7 – Principales transitions β^- du ^{133}Xe et probabilités associées. L'énergie libérée est partagée entre la particule β^- et l'antineutrino émis [Bé et al., 2008b].

Un histogramme de coïncidences du ^{133}Xe simulé sous Geant4 est donné en figure 2.21. Les deux ROI sont mises en avant dans l'encart en rouge.

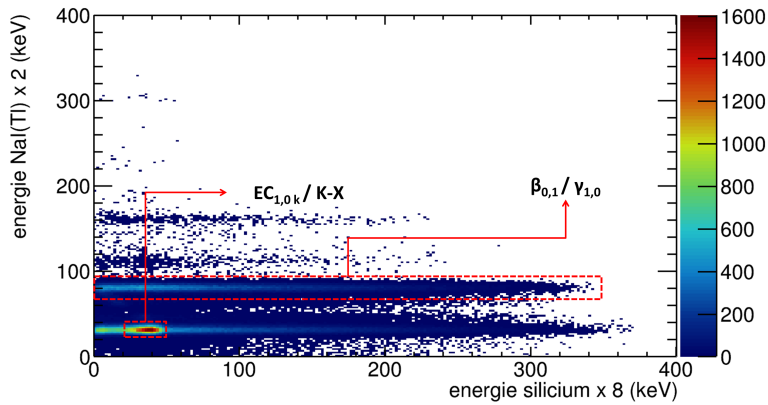


FIGURE 2.21 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{133}Xe (1 million de désintégrations). La somme des énergies déposées dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.

Ainsi, la quantification du ^{133}Xe se fera à partir de la coïncidence $\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-$, dont la probabilité d'émission $P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe})$ est donnée par l'équation 2.21 :

$$P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe}) = P_{\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe}) P_{\gamma_{1,0}|\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe}) \quad (2.21)$$

Où la probabilité conditionnelle s'écrit :

$$P_{\gamma_{1,0}|\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe}) = \frac{P_{\gamma_{1,0}} (^{133}\text{Xe})}{P_{\gamma_{1,0}} (^{133}\text{Xe}) + P_{\text{CE}_{1,0}} (^{133}\text{Xe})} \quad (2.22)$$

$P_{\gamma_{1,0}|\beta_{0,1}^-} (^{133}\text{Xe})$ vaut ici **36,7 %**.

L'activité en ^{133}Xe au début de la mesure ne peut pas être calculée de la même façon que l'activité en $^{131\text{m}}\text{Xe}$ (équation 2.12) et en $^{133\text{m}}\text{Xe}$ (équation 2.19) : en effet, si du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ est présent dans l'échantillon, celui-ci va se désintégrer en ^{133}Xe et sera donc une source de production de ^{133}Xe durant toute la mesure. Ainsi, à tout instant t de la mesure, on a :

$$\frac{dN(^{133}\text{Xe})}{dt}(t) = -\lambda(^{133}\text{Xe})N(^{133}\text{Xe})(t) + \lambda(^{133\text{m}}\text{Xe})N(^{133\text{m}}\text{Xe})(t) \quad (2.23)$$

Sachant que :

$$A(^{133m}\text{Xe}, t) = A(^{133m}\text{Xe}, t = 0)e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})t} \quad (2.24)$$

On peut résoudre l'équation différentielle 2.23 qui a pour solution :

$$\begin{aligned} A(^{133}\text{Xe}, t) &= A(^{133}\text{Xe}, t = 0)e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})t} \\ &+ \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})}{\lambda(^{133}\text{Xe}) - \lambda(^{133m}\text{Xe})} A(^{133m}\text{Xe}, t = 0) \left[e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})t} - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})t} \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Or, par définition :

$$A(^{133}\text{Xe}, t) = -\frac{dN(^{133}\text{Xe})}{dt} \quad (2.26)$$

De plus, durant un court instant dt , le comptage net dans la ROI caractéristique du ^{133}Xe est relié au nombre d'atomes de ^{133}Xe ayant décru par [Schroettner et al., 2010] :

$$dC_{\text{net}}dt = -\epsilon_{\gamma_{1,0}\beta_{0,1}^-}(^{133}\text{Xe})dN(^{133}\text{Xe})dt \quad (2.27)$$

Où $\epsilon_{\gamma_{1,0}\beta_{0,1}^-}(^{133}\text{Xe})$ est le rendement de coïncidence pour la décroissance considérée.

Ainsi, en combinant les équations 2.25, 2.26 et 2.27, on obtient qu'à tout instant t de la mesure :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_{\gamma_{1,0}\beta_{0,1}^-}(^{133}\text{Xe})} \frac{dC_{\text{net}}}{dt} &= A(^{133}\text{Xe}, t = 0)e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})t} \\ &+ \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})}{\lambda(^{133}\text{Xe}) - \lambda(^{133m}\text{Xe})} A(^{133m}\text{Xe}, t = 0) \left[e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})t} - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})t} \right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

En intégrant l'équation 2.28 de $t=0$ à $t=T_{\text{acq}}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{net}}}{T_{\text{acq}}\epsilon_{\gamma_{1,0}\beta_{0,1}^-}(^{133}\text{Xe})} &= A(^{133}\text{Xe}, t = 0) \frac{1 - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}}}{\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}} \\ &+ \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})}{\lambda(^{133}\text{Xe}) - \lambda(^{133m}\text{Xe})} A(^{133m}\text{Xe}, t = 0) \left[\frac{1 - e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{\text{acq}}}}{\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{\text{acq}}} - \frac{1 - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}}}{\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}} \right] \end{aligned} \quad (2.29)$$

Soit :

$$A(^{133}\text{Xe}, t = 0) = c \left[\frac{C_{\text{net}}}{T_{\text{acq}}\epsilon_{\gamma_{1,0}\beta_{0,1}^-}(^{133}\text{Xe})} - c' A(^{133m}\text{Xe}, t = 0) \right] \quad (2.30)$$

Où $A(^{133m}\text{Xe}, t=0)$ est l'activité en ^{133m}Xe à $t=0$ (au début de la mesure), c est le facteur de correction de décroissance du ^{133}Xe durant la mesure, qu'on peut écrire :

$$c = \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}}{1 - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}}} \quad (2.31)$$

et c' est le facteur de décroissance croisée du ^{133m}Xe et du ^{133}Xe :

$$c' = \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})}{\lambda(^{133}\text{Xe}) - \lambda(^{133m}\text{Xe})} \left[\frac{1 - e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{\text{acq}}}}{\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{\text{acq}}} - \frac{1 - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}}}{\lambda(^{133}\text{Xe})T_{\text{acq}}} \right] \quad (2.32)$$

Avec $\lambda(^{133}\text{Xe})$ la constante de désintégration du ^{133}Xe , ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [Bé et al., 2008b]).

2.8.4 Le ^{135}Xe

Le ^{135}Xe se désexcite par émission β^- vers un des états excités du ^{135}Cs . Seules les désintégrations vers les trois états les plus excités sont ici considérées (cf. figure 2.4). Les probabilités d'occurrence de ces émissions et l'énergie max de la particule β^- émise sont consignées dans le tableau 2.8.

Transition	$E(\beta_{\text{max}}^-)$ (keV)	Probabilité (%)
$\beta_{0,3}^-$	557	3,11
$\beta_{0,2}^-$	757	0,59
$\beta_{0,1}^-$	915	96

TABLEAU 2.8 – Principales transitions β^- du ^{135}Xe et probabilités associées. L'énergie libérée est partagée entre la particule β^- et l'antineutrino émis [Singh et al., 2008].

Les principales transitions entre niveaux excités du ^{135}Cs consécutives à ces désintégrations β^- sont consignées dans le tableau 2.9. En raison de leur faible probabilité d'émission (0,6% et 0,4% respectivement), la transition $\beta_{0,2}/\gamma_{2,0}$ n'est pas prise en compte dans cette étude.

Transition	Énergie (keV)	Probabilité γ +EC (%)
$\gamma_{3,0}$	608,19	2,9
$\gamma_{2,0}$	407,99	0,358
$\gamma_{1,0}$	249,79	96,63

TABLEAU 2.9 – Principales transitions entre niveaux excités du ^{135}Cs consécutives à une décroissance β^- du ^{135}Xe [Singh et al., 2008].

Un histogramme de coïncidences du ^{135}Xe simulé sous Geant4 est donné en figure 2.22. Les deux ROI sont mises en avant dans l'encart en rouge. Les autres transitions β sont visibles sur le spectre. La ligne horizontale en bas du spectre témoigne d'une transition $\beta_{0,1}$ mesurée en coïncidence avec une émission $\gamma_{1,0}$ dont le photon a été converti. Les énergies de la particule β et de l'électron de conversion ont été sommées (silicium), les photons X (couche/sous-couches K_α) émis lors du réarrangement du cortège électronique ont quant à eux déposé leur énergie dans les détecteurs NaI(Tl).

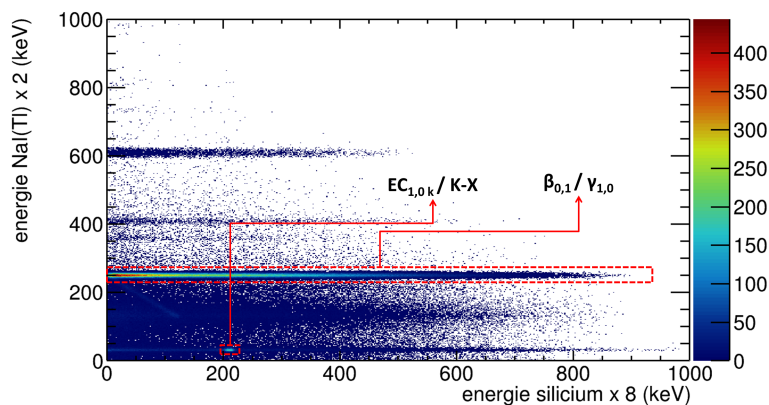


FIGURE 2.22 – Histogramme de coïncidences simulé sous Geant4 du ^{135}Xe (1 million de désintégrations). La somme des énergies déposées dans les huit pixels de silicium est représentée en abscisse, et celle déposée dans les détecteurs NaI(Tl) est représentée en ordonnée. L'encart en rouge met en avant la ROI principale.

Les périodes des états excités du noyau de ^{135}Cs étant extrêmement courts (280 ps pour l'état

¹³¹) devant la fenêtre de coïncidence utilisée, on peut considérer ces transitions comme « simultanées » avec l'émission de la particule β^- associée. Pour ce radionucléide également les émissions γ sont en compétition avec le mécanisme de conversion interne.

La quantification du ¹³⁵Xe s'effectue alors à partir de la coïncidence $\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-$, dont la probabilité d'émission $P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe})$ est donnée par l'équation 2.33 :

$$P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe}) = P_{\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe})P_{\gamma_{1,0}|\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe}) \quad (2.33)$$

La probabilité conditionnelle vaut 0,94 et ainsi $P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe})$ est égal à **90,3 %**.

De même que pour les deux radio-nucléides métastables précédents, l'activité en ¹³⁵Xe au début de la mesure se calcule comme suit :

$$A({}^{135}\text{Xe}) = c \frac{C_{\text{net}}}{T_{\text{acq}} \epsilon_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-}({}^{135}\text{Xe})} \quad (2.34)$$

Et le facteur de correction de décroissance c pendant la mesure est :

$$c = \frac{T_{\text{acq}} \lambda({}^{135}\text{Xe})}{1 - e^{-T_{\text{acq}} \lambda({}^{135}\text{Xe})}} \quad (2.35)$$

Avec $\lambda({}^{135}\text{Xe})$ la constante de désintégration du ¹³⁵Xe, ($2,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ [Singh et al., 2008]).

2.9 Interférences

2.9.1 Interférences croisées

Certaines émissions en coïncidence des radioxénons peuvent interférer avec les ROI d'autres. Par exemple, le ¹³³Xe est quantifié à partir de son émission en coïncidence $\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$, mais $\gamma_{1,0}$ peut être converti. Suite à cette conversion, un photon K-X est émis et on observe sur le spectre d'émission la région $\beta_{0,1}/\text{K-X}$ (et également $\text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K-X}$) qui interfère clairement avec les ROI principales des deux isotopes métastables : $\text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K-X}$ (^{131m}Xe) et $\text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K-X}$ (^{133m}Xe).

Geant4 permet de simuler les désintégrations de chaque radioxénon séparément, et les histogrammes obtenus sont alors représentatifs d'échantillons ne contenant que le radionucléide en question (ainsi que du xénon stable et de l'azote). En utilisant Geant4, on peut donc directement calculer les interférences dans les ROI propres imputables aux autres radioxénons. Bien sûr, un échantillon environnemental contient rarement un seul radionucléide, l'activité n'est pas connue *a priori* et la statistique de comptage n'est pas comparable à celle que l'on se permet avec Geant4. Pour bien comprendre le traitement des coïncidences croisées, un raisonnement inductif est ici proposé. En cumulant les histogrammes des figures 2.19, 2.20, 2.21 et 2.22, on obtient l'histogramme donné en figure 2.23, qui serait alors représentatif d'une mesure d'un échantillon contenant 1 million de chaque radionucléide. Pour bien prendre en compte les décroissances du ¹³³Xe produits par celles ^{133m}Xe, l'histogramme de la figure 2.21 a été cumulé deux fois dans l'histogramme de la figure 2.23. Sur cette figure, les régions d'intérêt de chaque radioxénon sont mises en avant dans l'encart en bleu. Le rôle de l'algorithme d'analyse est donc de « retrouver » dans chaque ROI propre le nombre de coups imputables aux émissions des autres radioxénons, et ainsi de remonter au nombre de désintégrations simulé initialement pour chaque radioxénon (analogue à l'activité en début de mesure), soit, pour rappel, un million.

31. <https://www.nndc.bnl.gov>.

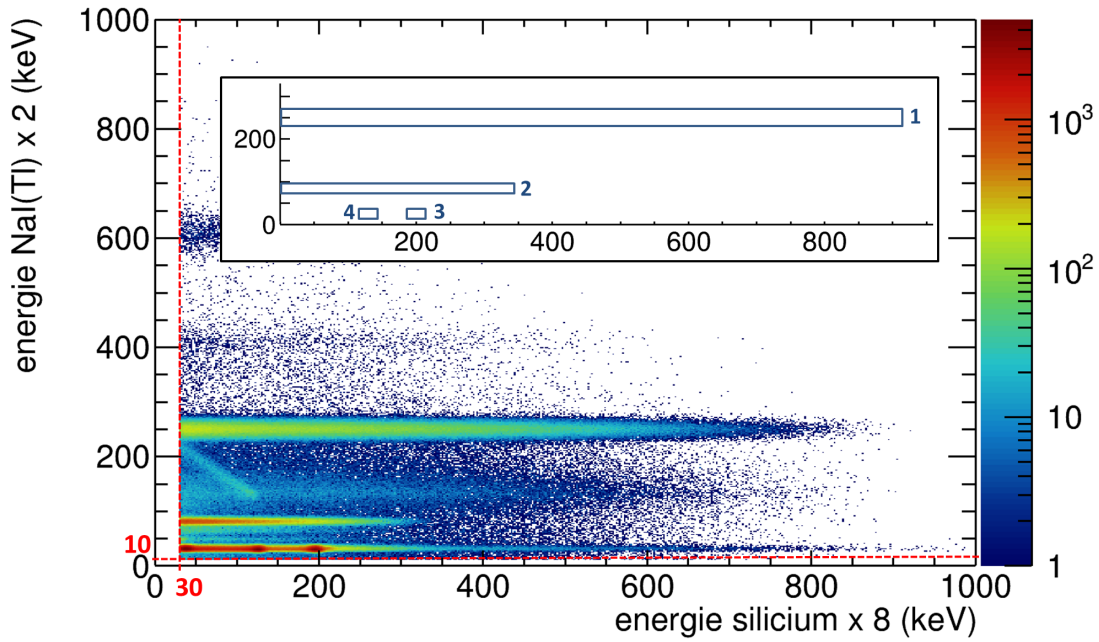


FIGURE 2.23 – Histogramme de coïncidences simulé d'un échantillon contenant les 4 radioxénon (un million de désintégration par radionucléide). L'encart en bleu donne la localisation de la ROI propre de chaque radionucléide du xénon : la zone 1 est celle du ^{135}Xe , la zone 2 celle du ^{133}Xe , la zone 3 celle du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et la zone 4 celle du $^{131\text{m}}\text{Xe}$.

En premier lieu, il faut étudier « qui interfère avec qui » dans chaque ROI et quantifier ces interférences :

- la ROI 1 est la ROI propre du ^{135}Xe ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$) et aucun autre radioxénon n'émet dans cette zone. Le nombre de coups nets enregistré dans cette zone permet donc de quantifier le ^{135}Xe .
- la ROI 2 est la ROI propre du ^{133}Xe ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$). Les interférences imputables aux deux radioxénon métastables sont dues à des dépôts partiels, ici négligeables. Seules les interférences dues au ^{135}Xe sont à considérer ;
- la ROI 3 est la ROI propre du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$). Le ^{135}Xe interfère lorsque $\gamma_{1,0}$ est converti (il s'agit donc des coïncidences $\beta_{0,1} + \text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{135}Xe)). Le ^{133}Xe y interfère également, pour les mêmes raisons que le ^{135}Xe (coïncidences $\beta_{0,1} + \text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{133}Xe)).
- la ROI 4 est la ROI propre du $^{131\text{m}}\text{Xe}$. Les coïncidences $\beta_{0,1} + \text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ du ^{133}Xe et du ^{135}Xe y interfèrent, ainsi que la coïncidence $\text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ lorsque l'électron de conversion n'effectue qu'un dépôt partiel d'énergie.

En connaissant les probabilités d'émission de toutes les émissions possibles de chaque radionucléide, ainsi que le rendement de détection du système MARGOT à toutes les énergies associées, il est possible de savoir quelle proportion d'événements situés dans une région d'intérêt interférée est imputable à la désintégration d'un certain radionucléide, en se basant sur le nombre d'événements recueillis dans une région d'intérêt supérieure représentative de ce radionucléide seulement (*i.e.* non interférée).

Le point de départ est donc la ROI 1 non interférée. On a vu que $P_{\gamma_{1,0}/\beta_{0,1}^-}$ (^{135}Xe) était égal à 90,3 % et le rendement de détection en coïncidence du système de détection pour cette émission est de 30,1 %, ce qui donne un rendement de détection en coïncidence de 27,2 %. La probabilité que le photon soit converti est de 5,61 % (en négligeant les électrons des couches supérieures à K, dont les intensités d'émission sont toutes inférieures à 1 %) [Singh et al., 2008]. Le rapport d'embranchement de $\text{EC}_{1,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{135}Xe) est de 0,9 (les électrons K-Auger étant trop peu énergétiques pour être

détectés). Dès lors, deux cas sont envisageables : 1) $\beta_{0,1}$ et $EC_{1,0K}$ vont déposer leur énergie dans le même détecteur (sommation) et seront détectés en coïncidence avec K-X (spectre continu), 2) $EC_{1,0K}$ et K-X sont détectés en coïncidence, la particule β ayant été absorbée dans le gaz. Ici le nombre de coups détectés pour ces deux cas dépend en majorité de la géométrie du système de détection. Pour le système présenté ici et pour une conversion du photon $\gamma_{1,0}$, dans 17% des cas la mesure se fera par $EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe) et dans 83 % des cas par $\beta_{0,1} + EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe). En prenant en compte le rendement de détection du système dans ces ROI, le rendement de détection est de 0,5 % pour $EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe) et 2,6 % pour $\beta_{0,1} + EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe).

Pour résumer : si 1 000 coups sont détectés dans la ROI 1, il y avait 3680 noyaux initialement présents dans l'échantillon. Après une désintégration $\beta_{1,0}$, 5,61 % des photons associés sont convertis. 190 noyaux environ vont donc suivre ce chemin, 18 d'entre eux seront détectés suivant la coïncidence $EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe) et 93 d'entre eux selon la coïncidence $\beta_{0,1} + EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe). 40 % des coups imputables à la mesure $EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe) tomberont dans la ROI 3, on soustraira donc 7 coups au comptage net de la ROI 3. Concernant les 93 restants (n'appartenant pas à la ROI 3), seule une proportion va tomber dans la ROI 4. Cette proportion se calcule en prenant en compte les dimensions de la région $\beta_{0,1} + EC_{1,0K}/K-X$ (^{135}Xe) et la distribution β de ces coups. 6,4 % de ces coups tomberont dans la ROI 4, on retirera donc 6 coups au comptage net de la ROI 4.

Le même raisonnement est suivi pour la ROI 2 (comptage net des coups du ^{133}Xe , puis soustraction des coups dans les ROI 3 et 4 imputables à ce dernier), puis la ROI 3. La ROI 4 est la région la plus interférée.

Le nombre de coups détectés dans chaque ROI va fortement dépendre de la surface de la ROI choisie. Le tableau 2.10 synthétise les surfaces des ROI à choisir en fonction de la surface de l'aire du pic que l'on désire couvrir. Concernant la ROI des particules β , la borne supérieure de la ROI sera prise à E_{max} quelle que soit la précision retenue car, étant donné la forme d'une distribution β (voir figure 1.1 page 8), la probabilité d'émission d'une particule proche de E_{max} est presque improbable, et agrandir cette borne supérieure ne ferait qu'accroître le nombre de faux positifs (*i.e.* coïncidences fortuites) sans atténuer le nombre de vrais négatifs.

Aire pic (%)	σ	FWHM (σ)	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	^{135}Xe
95,45	± 2	$\pm 0,85$	[25,4 - 34,6]	[25,4 - 34,6]	[74,1 - 87,8]	[233,0 - 267,0]
			x	x	x	x
120,2 - 137,8]			[120,2 - 137,8]	[190,5 - 207,5]	[E_c - 346]	[E_c - 915]
99,73	± 3	$\pm 1,27$	[23,1 - 36,9]	[23,1 - 36,9]	[70,7 - 91,3]	[224,5 - 275,5]
			x	x	x	x
115,9 - 142,1]			[115,9 - 142,1]	[186,3 - 211,7]	[E_c - 346]	[E_c - 915]
99,99	± 4	$\pm 1,70$	[20,8 - 39,2]	[20,8 - 39,2]	[67,2 - 94,8]	[216,0 - 284,0]
			x	x	x	x
111,5 - 146,5]			[111,5 - 146,5]	[182,1 - 215,9]	[E_c - 346]	[E_c - 915]

TABLEAU 2.10 – Surface des ROI à prendre en compte en fonction de la précision choisie (en termes de σ). Les surfaces sont exprimées ainsi : hauteur{ROI photon} x longueur{ROI électron}, en keV. Le terme E_c correspond à l'énergie de coupure.

Pour des raisons historiques, le critère de l'Organisation du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (OTICE) est de prendre un intervalle de confiance à $\pm 3 \sigma$ [CTBTO, 2012]. Les ratios d'interférences simulés pour cet intervalle sont consignés dans le tableau 2.11. Dans ce tableau, le premier chiffre correspond au rendement de détection d'un radionucléide dans la ROI d'un autre (par exemple, si on considère 1000 désintégrations du ^{135}Xe , 18 seront détectés dans la ROI du ^{133}Xe), et le nombre entre crochet correspond au rapport entre le rendement d'interférence et le rendement de détection : ce ratio permet de relier les impulsions générées par un radioxénon

dans une ROI donnée en fonction du comptage qu'il a généré dans sa ROI propre. Par exemple, 1 000 coups nets relevés dans la ROI propre du ^{135}Xe permet d'estimer que 18 coups dans la ROI du ^{133}Xe sont imputables au ^{135}Xe .

Radioxénon	Rendement d'interférences croisées ($\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$)		
	^{133}Xe	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	$^{131\text{m}}\text{Xe}$
^{135}Xe	4,8E-4 [1,8%]	4,6E-4 [1,7%]	1,7E-4 [0,6%]
^{133}Xe	-	5,3E-4 [5,3%]	1,2E-3 [11,6 %]
$^{133\text{m}}\text{Xe}$	-	-	1,0E-3 [12,4%]

TABLEAU 2.11 – Rendement d'interférences croisées, pour des largeurs de ROI prises à $\pm 3 \sigma$.

2.9.2 Interférences avec le ^{222}Rn

Pour rappel, ce radionucléide est naturellement présent dans l'atmosphère (sa concentration volumique moyenne est de 2 à 50 Bq m^{-3} au niveau du sol à Paris [Topin et al., 2017]) et peut se retrouver dans l'échantillon si le procédé d'extraction du xénon n'est pas optimisé. Les émissions du ^{222}Rn et de ses descendants ont été présentées dans le tableau 1.1 page 21, ainsi qu'en figure 1.9 page 22. Le ^{222}Rn va décroître en émettant une particule α vers le ^{218}Po , puis plusieurs chemins de décroissances sont en concurrence et tous convergent vers le ^{206}Pb qui, lui, est stable. Simuler un spectre du ^{222}Rn reviendrait donc à simuler les émissions de tous les noyaux fils jusqu'au ^{206}Pb . Cependant, un des noyaux fils intermédiaires, le ^{210}Pb , a un temps de demi-vie de 22,23 ans. Comparé à la durée typique d'une acquisition (maximum 12 heures pour ces travaux), il est raisonnable de considérer que le ^{210}Pb ne va pas décroître pendant la durée de la mesure. Il est toutefois important de considérer que si la cellule gaz n'est pas suffisamment nettoyée (*i.e.* tirée sous vide) après la mesure, le ^{210}Pb pourra entraîner un effet mémoire.

Il est ainsi légitime de bloquer virtuellement la chaîne radioactive du ^{222}Rn au ^{210}Pb , et seules les émissions des 7 noyaux fils sont désormais à prendre en compte, leur demi-vie étant toutes comprises entre 163,3 μs (^{214}Po) et 26,8 minutes (^{214}Pb), ces noyaux sont donc susceptibles de se désintégrer durant la mesure. Cependant, si on regarde les probabilités des processus de décroissances en compétition, on s'aperçoit que certains chemins peuvent être négligés :

- Le ^{218}Po se désintègre dans 99,98 % des cas en émettant une particule α vers l'état fondamental du noyau radioactif de ^{214}Pb , et dans 0,02 % des cas par émissions β^- vers l' ^{218}At . Ce second chemin est donc négligeable (ce qui élimine également le ^{218}Rn);
- Le ^{214}Pb se désintègre dans 100 % des cas par émission β^- , et son noyau fils, le ^{214}Bi qui à son tour décroît dans 99,98 % des cas vers le ^{214}Po (qui lui décroît enfin vers le ^{210}Pb en émettant une particule α) et dans 0,02 % des cas vers le ^{210}Tl , probabilité négligeable.

Les désintégrations à prendre en compte sont donc celles du ^{222}Rn , du ^{218}Po , du ^{214}Pb , du ^{214}Bi et du ^{214}Po . Mais la technique de mesure en coïncidence permet d'éliminer tous les émetteurs α . En effet, dans la majorité des cas, les émissions α aboutissent vers le niveau fondamental du noyau fils. Si ce dernier est radioactif et qu'il possède une demi-vie supérieure à la largeur de la fenêtre temporelle de coïncidence choisie, aucun événement en coïncidence ne sera répertorié. Les schémas de décroissance de ces trois émetteurs α sont mis en avant en figure 2.24. Les seules coïncidences possibles sont les coïncidences entre une désintégration α aboutissant vers un état excité du noyau fils et le photon γ qui sera émis (ou l'électron de conversion et le photon X associé si ce γ est converti). Or, les probabilités d'aboutir sur un état excité du noyau fils sont négligeables pour ces trois émetteurs α . En résumé, seules les désintégrations du ^{214}Pb et du ^{214}Bi sont à considérer. Un spectre de coïncidences a été simulé (1 million de désintégrations) pour chacun de ces deux noyaux radioactifs. Ces spectres sont donnés en figure 2.25

et 2.26. On remarque sur l'encart du spectre du ^{214}Pb que a) la plage en énergie d'intérêt³² est bruitée dans son ensemble, b) plusieurs coïncidences sont observables dans la ROI propre du ^{133}Xe ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$ (^{133}Xe)), qui se retrouve très bruitée. Ces événements de coïncidences sont les coïncidences $\beta_{0,3} + \text{CE}_{3,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{214}Pb) (probabilité très faible), $\beta_{0,4} + \text{CE}_{4,1\text{K}}/\text{K} - \text{X} + \gamma_{1,0}$ (^{214}Pb), $\beta_{0,4} + \text{CE}_{4,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{214}Pb), et $\beta_{0,5} + \text{CE}_{5,0\text{K}}/\text{K} - \text{X}$ (^{214}Pb). De façon moins prononcée, on remarque que la ROI propre du ^{135}Xe est également bruitée par la coïncidence $\beta_{0,3}/\gamma_{3,0}$ (^{214}Pb). Concernant le ^{214}Bi on remarque que a) la plage en énergie d'intérêt est bruitée dans son ensemble, b) une raie de coïncidence est présente dans la ROI propre du ^{133}Xe ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$ (^{133}Xe)). Cette raie est due à la coïncidence $\beta_{0,1} + \text{CE}_{1,0\text{K}}/\text{K}\alpha - \text{X}$ du ^{214}Bi , de faible probabilité.

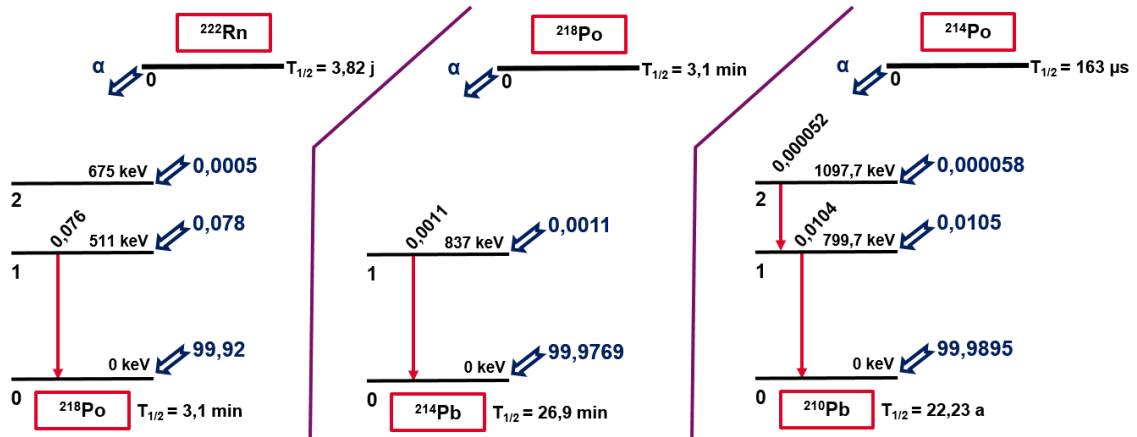


FIGURE 2.24 – Schémas de décroissance du ^{222}Rn , du ^{218}Po et du ^{214}Po . Les données nucléaires proviennent de [Bé et al., 2008b]. Les probabilités des émissions α sont indiquées en bleu, celles des γ (non convertis) en noir, et sont exprimées en pourcentage. Le chemin de décroissance par émission β^- du ^{218}Po n'a pas été représenté ici en raison de sa très faible probabilité d'occurrence.

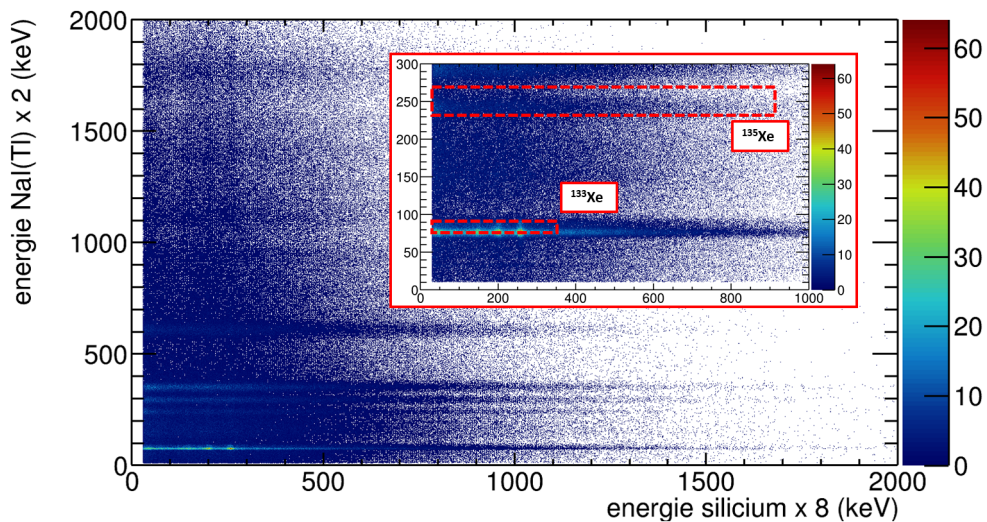


FIGURE 2.25 – Spectre de coïncidences simulé du ^{214}Pb seulement, avec le système MARGOT. Un million d'événements simulés. La chaîne de décroissance a été virtuellement bloquée au ^{214}Bi . L'encart en rouge représente la zone dans laquelle les émissions en coïncidence des radioxénons se situent.

32. C'est-à-dire [30;915] keV en abscisse et [10;300] keV en ordonnée, surface contenant toutes les émissions principales des radioxénons.

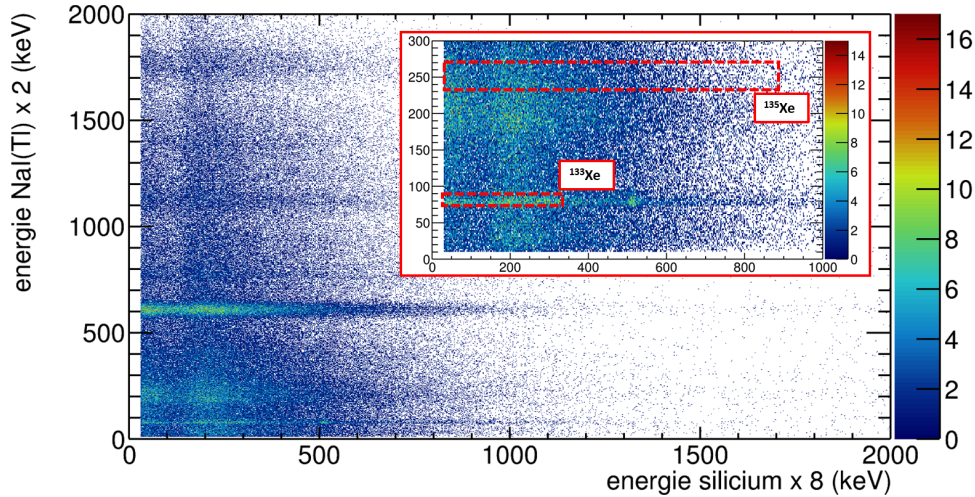


FIGURE 2.26 – Spectre de coïncidences simulé du ^{214}Bi avec le système MARGOT. Un million d'événements simulés. La chaîne de décroissance a été virtuellement bloquée au ^{210}Pb . L'encart en rouge représente la zone dans laquelle les émissions en coïncidence des radioxénons se situent.

Les spectres de coïncidences de ces deux descendants du ^{222}Rn démontrent l'importance de la séparation radon/xénon dans la partie enrichissement de l'échantillon, située en amont de la partie détection d'un système de mesure de gaz rares. Il est impossible de connaître *a priori* la quantité de ^{222}Rn qui sera présente lors de l'injection d'échantillons dans la cellule de mesure du système MARGOT sans connaître l'efficacité de séparation du système utilisé en amont, ainsi que l'activité volumique du ^{222}Rn lors du prélèvement atmosphérique. Cependant, en appliquant la même méthode de correction d'interférence que celle utilisée pour les interférences croisées, il est possible de déterminer le rendement d'interférences dans chaque ROI propre de tous les radioxénons en se basant sur la ROI $\beta_{0,5}/\gamma_{5,0}$ (352 keV) du ^{214}Pb et $\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$ (609 keV) du ^{214}Bi qui, comme on le voit, ne sont pas elles-mêmes interférées par les radioxénons.

	Rendement d'interférences croisées ($\text{s}^{-1} \text{Bq}^{-1}$)			
	^{135}Xe	^{133}Xe	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	$^{131\text{m}}\text{Xe}$
^{214}Bi	2,1E-3 [44,4 %]	7,3E-3 [15,0 %]	3,9E-5 [0,8 %]	2,4E-5 [0,5 %]
^{214}Pb	7,7E-3 [58,4 %]	9,0E-3 [68,0 %]	8,9E-5 [0,7 %]	8,3E-3 [0,6 %]

TABLEAU 2.12 – Rendements d'interférences simulés du ^{214}Pb et du ^{214}Bi dans la géométrie du système de détection simulé, pour des largeurs de ROI prises à $\pm 3\sigma$.

2.9.3 Traitement des interférences : approche matricielle

L'équation 1.37 précédemment détaillée en page 19 s'avère incomplète car elle ne prend pas en compte les interférences dues aux émissions des autres radionucléides présents dans un échantillon. Il faut donc y ajouter un terme correctif prenant en compte l'ensemble des contributions de chaque radionucléide émettant dans la ROI d'un radionucléide différent. L'équation précédente se trouve complétée par l'équation 2.36 :

$$C_{\text{net}}(\text{ROI}(\overset{i}{X})) = C(\text{ROI}(\overset{i}{X})) - B(\text{ROI}(\overset{i}{X})) - \sum_{j \neq i} R_{iX/jX} N(\text{ROI}(\overset{j}{X})) \quad (2.36)$$

Où $R_{iX/jX}$ représente le rendement d'interférences du radionucléide $\overset{j}{X}$ dans la ROI propre du radionucléide $\overset{i}{X}$, coefficients calculés par simulation dans les sections précédentes (tableaux 2.11 et 2.12) pour un intervalle de confiance de 3σ .

Pour N radionucléides à considérer, on aura un système de N équations 2.36. Une approche matricielle s'impose donc. La méthode proposée ici est une technique dite de type *Simultaneous Deconvolution Analytical Technique* (SDAT) ; et on utilisera une seule ROI par radionucléide. Des méthodes SDAT plus complexes (prenant en compte plusieurs ROI par radionucléide) sont développées et comparées dans [Deshmukh et al., 2017]. Ici, six radionucléides sont d'intérêt : les quatre radioxénons, le ^{214}Bi et le ^{214}Pb pour corriger les comptages bruts des interférences qu'ils induisent. On aura donc un vecteur C_{net} de dimension 6, un vecteur C et B de même dimension, et la matrice des facteurs d'interférences, de dimension 6×6 et notée R . L'équation matricielle est proposée ci-dessous :

$$C_{\text{net}} = C - B - R \times C_{\text{net}} \quad (2.37)$$

Avec :

$$R \times C_{\text{net}} = \begin{pmatrix} 0 & 0,74 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,34 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,44 & 0,58 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,15 & 0,68 & 0,02 & 0 & 0 & 0 \\ 0,008 & 0,007 & 0,02 & 0,05 & 0 & 0 \\ 0,005 & 0,006 & 0,006 & 0,12 & 0,12 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} ^{214}\text{Bi} \\ ^{214}\text{Pb} \\ ^{135}\text{Xe} \\ ^{133}\text{Xe} \\ ^{133\text{m}}\text{Xe} \\ ^{131\text{m}}\text{Xe} \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

En notant $\mathbb{1}$ la matrice identité, l'équation 2.37 s'écrit :

$$(\mathbb{1} + R) \times C_{\text{net}} = C - B \quad (2.39)$$

Et en notant $\text{in}\mathbb{1}R$ l'inverse de la matrice $(\mathbb{1} + R)$, on obtient l'équation 2.40 :

$$C_{\text{net}} = \text{in}\mathbb{1}R \times (C - B) \quad (2.40)$$

La solution de l'équation 2.40 est écrite pour chaque élément j du vecteur C_{net} :

$$(C_{\text{net}})_j = \sum_{i=1}^6 (\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i} \times [(C)_i - (B)_i] \quad (2.41)$$

Pour alléger les notations, on écrira l'équation 2.41 ainsi :

$$(C_{\text{net}})_j = \sum_{i=1}^6 A_{j,i} \quad (2.42)$$

Incertitudes

L'incertitude standard $\mu_{A_{j,i}}$ des éléments de la matrice $A_{j,i}$ s'écrit :

$$\mu_{A_{j,i}}^2 = [(C)_i - (B)_i]^2 \mu_{(\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i}}^2 + (\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i}^2 \mu_{(C)_i}^2 + (\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i}^2 \mu_{(B)_i}^2 \quad (2.43)$$

Comme C_i et B_i sont des comptages radioactifs qui suivent une statistique de Poisson ($\mu_X = \sqrt{X}$), $\mu_{A_{j,i}}^2$ se réécrit :

$$\mu_{A_{j,i}}^2 = [(C)_i - (B)_i]^2 \mu_{(\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i}}^2 + (\text{in}\mathbb{1}R)_{j,i}^2 [(C)_i + (B)_i] \quad (2.44)$$

Ce qui permet d'estimer les incertitudes sur le comptage net de chaque radionucléide, soit :

$$\mu_{(C_{\text{net}})_j}^2 = \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\partial (C_{\text{net}})_j}{\partial A_{j,i}} \right)^2 \mu_{A_{j,i}}^2 + 2 \sum_{i=1}^5 \sum_{k=i+1}^6 \left(\frac{\partial (C_{\text{net}})_j}{\partial A_{j,i}} \right) \left(\frac{\partial (C_{\text{net}})_j}{\partial A_{j,k}} \right) \mu_{A_{j,i}} \mu_{A_{j,k}} r(A_{j,i}, A_{j,k}) \quad (2.45)$$

Où $r(A_{j,i}, A_{j,k})$ est un coefficient de corrélation entre $A_{j,i}$ et $A_{j,k}$, qui représente le nombre de coups total moins le nombre de coups dû au bruit de fond dans les ROI i et k . Une bonne estimation de ce facteur est de prendre comme valeur la moyenne des interférences du radionucléide

i dans la ROI k et du radionucléide k dans la ROI i . On remarque également que toutes les dérivées partielles sont égales à 1. Toutes ces considérations prises en compte, on obtient l'équation simplifiée 2.46 :

$$\mu_{(C_{net})_j}^2 = \sum_{i=1}^6 \mu_{A_{j,i}}^2 + 2 \sum_{i=1}^5 \sum_{k=i+1}^6 \mu_{A_{j,i}} \mu_{A_{j,k}} \frac{(R)_{i,k} + (R)_{k,i}}{2} \quad (2.46)$$

C'est cette équation 2.46 qui sera systématiquement utilisée pour estimer l'incertitude sur les comptages d'échantillons radioactifs (présentés au chapitre 4).

2.10 Simulations des rendements de détection du système MARGOT

2.10.1 Reconstruction du dépôt partiel en énergie d'un photon dans les deux détecteurs NaI(Tl)

L'énergie de coupure appliquée aux détecteurs NaI(Tl) est de 10 keV : cette valeur arbitraire est suffisante pour couper le bruit électronique, mais les photons XL émis entre 3 et 6 keV ne pourront être détectés.

Il est probable qu'un photon émis dans le volume source effectue un dépôt partiel dans les deux détecteurs NaI(Tl). La figure 2.27 illustre le chemin qu'effectuerait un tel photon s'il déposait son énergie en deux temps (ce principe est bien sûr valable pour N étapes) :

1. Le photon est émis par désintégration dans le volume source ;
2. Il parcourt une certaine distance dans le volume source ;
3. Il traverse la première plaquette de silicium de 500 μm d'épaisseur ;
4. Il traverse la fenêtre d'entrée en aluminium du détecteur NaI(Tl), de 500 μm d'épaisseur ;
5. Il dépose une partie de son énergie dans le premier cristal de NaI(Tl) ;
6. Il va devoir traverser de nouveau la fenêtre d'entrée, la première plaquette de silicium, le volume gaz, la seconde plaquette de silicium, la seconde fenêtre d'entrée, et déposer son énergie dans le second cristal de NaI(Tl).

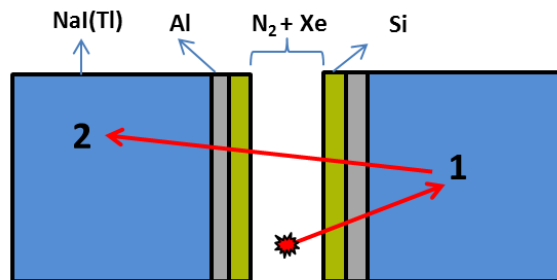


FIGURE 2.27 – Illustration du chemin effectué par un photon émis dans le volume source et qui aurait effectué un dépôt d'énergie partiel dans les deux détecteurs NaI(Tl).

Photons K-X à 33 keV

L'émission d'un million de photons à 33 keV a été simulée dans le volume source. Aucun photon n'a effectué un double dépôt dans les deux détecteurs NaI(Tl). En effet, à cette énergie, l'effet photoélectrique est prépondérant et la probabilité de diffusion Compton très faible. L'effet photoélectrique étant caractérisé par un dépôt d'énergie total de la particule incidente, il est impossible d'observer deux interactions « simultanées » dans les deux détecteurs, les photons de scintillations produits lors de la relaxation de l'électron étant trop peu énergétiques pour parcourir le chemin 1 à 2 (figure 2.27).

Photons γ à 81 keV

Dans le cas des photons γ à 81 keV, l'effet photoélectrique reste majoritaire mais la probabilité de diffusion Compton est plus élevée que dans le cas des photons K-X traité plus haut. L'émission d'un million de photons à 81 keV a été simulée dans le volume source. L'histogramme de coïncidences obtenu est présenté en figure 2.28. On distingue deux maxima de probabilité (symétrie entre les détecteurs NaI(Tl)). Ces maximums témoignent d'un effet photoélectrique entre le γ et un électron de la couche K de l'iode (d'énergie de liaison égale à 32,4 keV), dont la probabilité d'interaction est la plus élevée. Le photon X émis lors du réarrangement électronique est quant à lui absorbé dans le second détecteur. Sur un million de photons émis, 1,3 % ont effectué un dépôt multiple dans les deux détecteurs. Cette probabilité est donc à considérer.

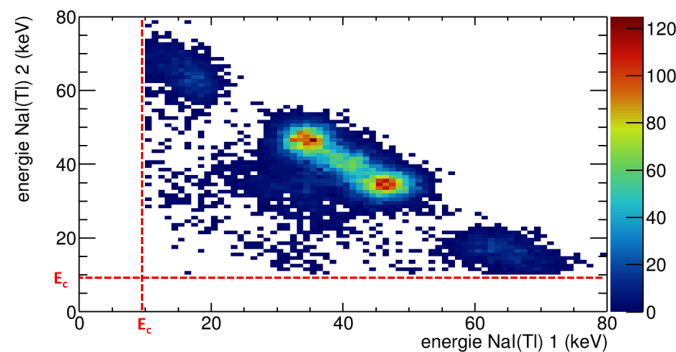


FIGURE 2.28 – Histogramme 2D de coïncidences d'un photon à 81 keV avec lui-même (dépôts partiels dans les deux détecteurs NaI(Tl)). Un million de photons a été tiré. L'énergie de coupure E_C à 10 keV de chaque détecteur est représentée en rouge.

Photons γ à 249,6 keV

À cette énergie, l'effet Compton domine. L'émission d'un million de photons à 249,6 keV a été simulée dans le volume source. L'histogramme de coïncidences obtenu est présenté en figure 2.29. Considérer les reconstructions pour ces photons à 249,6 keV apporte un gain de 2,2 % sur le rendement de détection du détecteur à cette énergie.

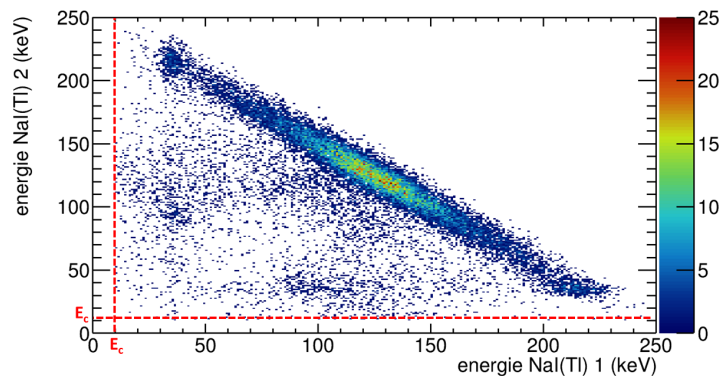


FIGURE 2.29 – Histogramme 2D de coïncidences d'un photon à 249,6 keV avec lui-même (dépôts partiels dans les deux NaI(Tl)). Un million de photons a été tiré. L'énergie de coupure E_C à 10 keV de chaque détecteur est représentée en rouge.

Gains théoriques sur le rendement de détection en coïncidence

Les gains sur le rendement de détection des photons apportés par la prise en compte de la diffusion Compton sont résumés dans le tableau 2.13. Les rendements de détection aux pics de pleine absorption sont donnés en colonne 2.

Énergie (keV)	FEP NaI 1 + FEP NaI 2 (%)	Diffusion Compton (%)	Total (%)
30	44,8	0	44,8
81	60,2	1,3	61,5
249	49,1	2,2	51,3

TABLEAU 2.13 – Rendements simulés au pic de pleine absorption (colonne 2), et par reconstruction des dépôts partiels dans les deux détecteurs NaI(Tl). Pour chaque énergie, un million de photons ont été tirés (énergie de coupure des NaI(Tl) : 10 keV).

Concernant les rendements de détection en coïncidences, si la reconstruction de l'énergie d'un photon par sommation des dépôts partiels d'énergie aboutit à une valeur d'intérêt (81 ou 249 keV), cette énergie reconstruite doit évidemment avoir été détectée en coïncidence avec une particule chargée.

2.10.2 Influence du seuil de coupure sur le rendement de détection des détecteurs au silicium

Dans cette section, et sauf précision contraire, les simulations ont été effectuées avec un gaz échantillon à une pression de 1 bar, à la température de 294 K et composé à 25 % de xénon stable et à 75 % d'azote (et avec leurs ratios isotopiques naturels). L'influence de la composition et de la pression du gaz sera étudiée dans la section suivante page 93.

Rendement de détection des particules β

Un spectre β étant caractérisé par une distribution continue de 0 à E_{max} , l'énergie de coupure à appliquer aux détecteurs au silicium va avoir un effet conséquent sur le rendement de détection des particules β . Comme il l'a été expliqué en introduction page 8, l'intensité maximale d'une distribution de particules β se situe à basse énergie; énergie d'autant plus basse que l'énergie maximale de la distribution est faible. À titre d'exemple, un million d'émissions β^- du ^{133}Xe ont été simulées ($E_{max}=346,4$ keV) et la somme des énergies déposées dans les huit pixels de silicium est donnée en figure 2.30.

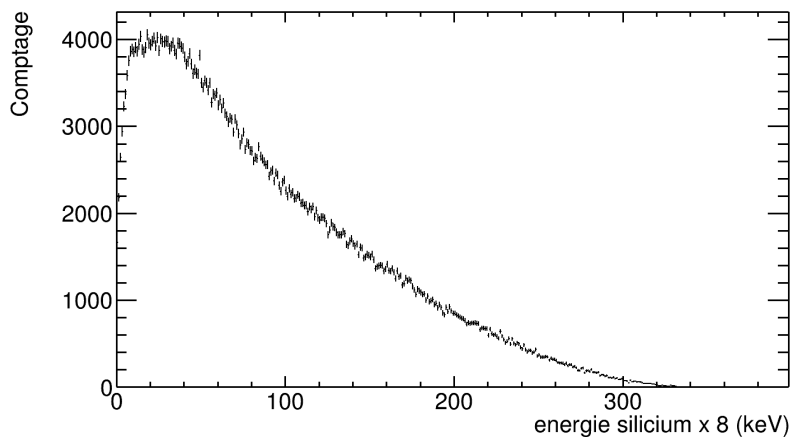


FIGURE 2.30 – Spectre obtenu par simulation suite à l'émission d'un million de particules β^- du ^{133}Xe .

La figure 2.31 met en avant la dépendance du rendement de détection des particules β^- du système MARGOT en fonction de l'énergie de coupure appliquée. L'intérêt d'avoir une énergie de coupure la plus basse possible est évident : en moyenne, diminuer de 1 keV l'énergie de coupure permet de gagner 0,21 % en rendement de détection pour les particules β^- émises par le ^{135}Xe et 0,34 % pour celles émises par le ^{133}Xe . Le gain sur le rendement devient donc considérable si l'énergie de coupure est réduite de quelques dizaines de keV.

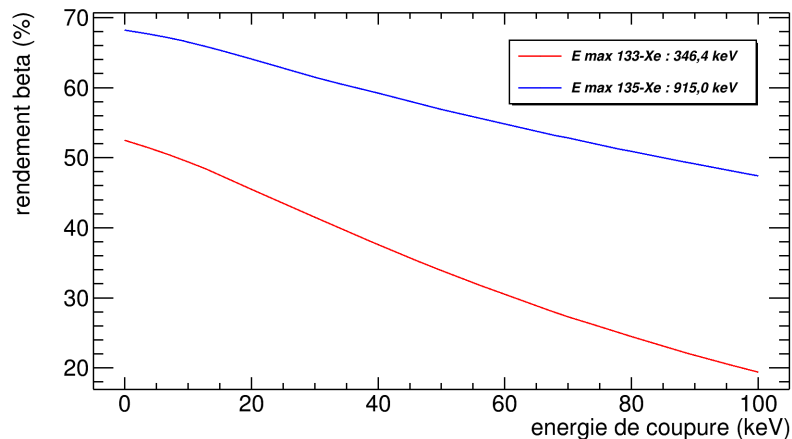


FIGURE 2.31 – Variation du rendement de détection simulé du prototype pour les deux émissions β d'intérêt, en fonction de l'énergie de coupure appliquée au silicium.

Multiplicité entre les pixels de silicium

Si un électron effectue plusieurs dépôts partiels d'énergie dans différents pixels de silicium, il est possible de remonter à la valeur de son énergie cinétique initiale en sommant les valeurs des signaux enregistrés dans tous les pixels touchés. On définit la multiplicité ainsi : si un dépôt d'énergie a été effectué dans N pixels différents de façon « simultanée », alors l'événement aura une multiplicité d'ordre N . Ce processus est tout à fait analogue à la reconstruction de l'énergie des photons par sommation des diffusions Compton, seuls les processus d'interaction sont différents. Une fois l'énergie reconstruite, il est nécessaire de voir si un événement a été détecté en coïncidence dans l'un des deux détecteurs NaI(Tl). La prise en compte des multiplicités permet donc d'améliorer le rendement de détection en coïncidences. Cependant, ce gain est très sensible à l'énergie de coupure appliquée aux pixels de silicium : par exemple, pour une énergie de coupure de 30 keV, un électron émis à 129 keV par la désintégration d'un noyau de $^{131\text{m}}\text{Xe}$ aura au maximum une multiplicité d'ordre 4. Cette contrainte apportée par la nécessité d'appliquer une énergie de coupure est mise en avant en figure 2.32. Sur cette figure sont comparés les histogrammes de multiplicités dans le cas idéal où l'énergie de coupure serait nulle (en rouge), et dans le cas réel où l'énergie de coupure serait égale à 30 keV (en bleu)³³, et ce pour les deux électrons de conversion d'intérêt. La sommation des énergies déposées « simultanément » dans plusieurs pixels de silicium peut permettre de retrouver une énergie d'intérêt. Cette reconstruction ne sera utilisée que pour les électrons de conversion qui ont des énergies discrètes et non pour les particules β (auquel cas les coïncidences fortuites ne pourraient être différenciées des coïncidences d'intérêt).

Les rendements simulés pour les électrons de conversion émis par le $^{131\text{m}}\text{Xe}$ et le $^{133\text{m}}\text{Xe}$ sont consignés dans la colonne 2 du tableau 2.14. Le gain apporté par la prise en compte des multiplicités est précisé en colonne 3.

33. Valeur « standard » pour des siliciums de ces dimensions.

Énergie EC (keV)	Rendement FEP(%)	Rendement Multiplicité ^a (%)	Rendement total (%)
129,4	41,7	2,0	43,7
198,7	41,5	5,1	46,6

TABLEAU 2.14 – Efficacité d’absorption simulées des électrons de conversion d’intérêt.

a. Pour une énergie de coupure standard de 30 keV.

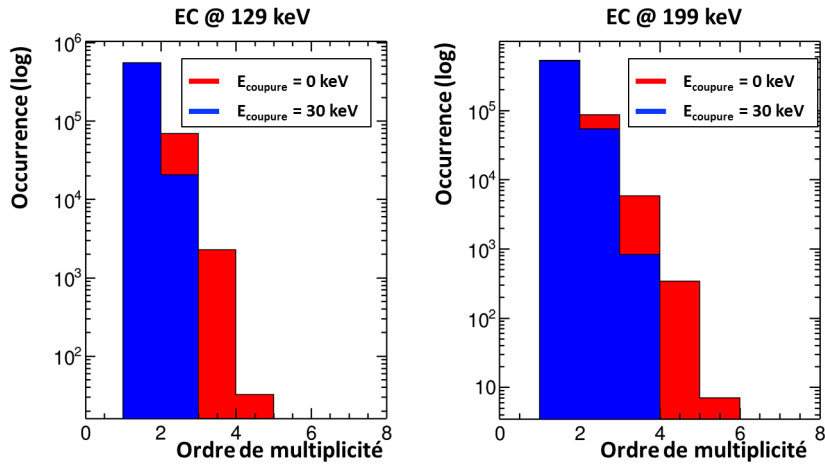


FIGURE 2.32 – Multiplicités simulées entre les pixels de silicium. Gauche : électrons à 129 keV (^{131m}Xe). Droite : électrons à 199 keV (^{133m}Xe). 1 million d’événements ont été tirés pour chaque cas.

Coïncidences silicium/silicium

Le rendement de détection des pixels de silicium pour des photons γ à 30 keV étant de 18 %, il est intéressant de considérer les coïncidences silicium/silicium, particulièrement pour le ^{131m}Xe et le ^{133m}Xe. En effet, lors de leur désintégration radioactive, le photon K-X peut être absorbé dans un pixel, alors que l’EC est absorbé dans un autre. Les histogrammes de coïncidences simulés (1 million de désintégration par radioxénon métastable) sont donnés en figure 2.33. Sur l’histogramme de gauche (^{131m}Xe) et de droite (^{133m}Xe), les coïncidences K-X/K-EC sont clairement visibles.

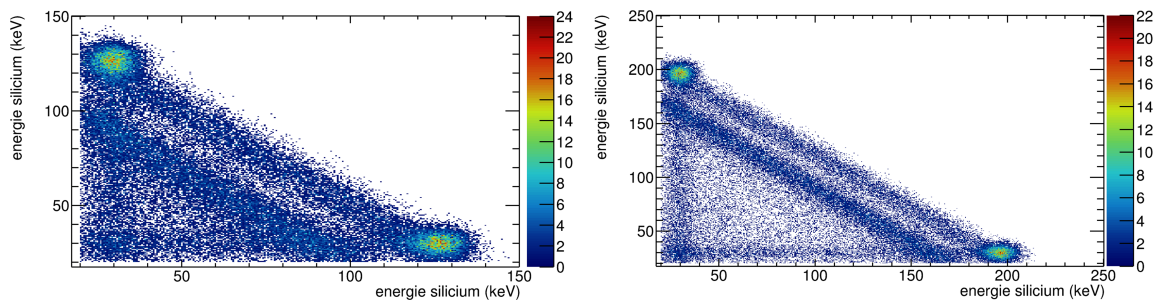


FIGURE 2.33 – Spectres de coïncidences silicium/silicium simulés (1 million de désintégration par radioxénon). Gauche : ^{131m}Xe; Droite : ^{133m}Xe.

Ainsi, un gain sur le rendement de détection en coïncidence de 1,7 % est obtenu pour le ^{131m}Xe, et un gain de 1,7 % également est obtenu pour le ^{133m}Xe. Le gain simulé sur le rendement de coïncidence des deux autres radioxénons (¹³³Xe et ¹³⁵Xe) est inférieur à 0,09 %, et ne sera donc pas pris en compte.

2.10.3 Influence de la composition et de la pression du gaz échantillon sur le rendement de détection des siliciums

La masse molaire du xénon ($131,3 \text{ g mol}^{-1}$) étant 4,6 fois supérieure à celle de l'air ($29,0 \text{ g mol}^{-1}$), la proportion de xénon dans un échantillon gazeux composé de xénon et d'azote³⁴ va favoriser les collisions des électrons dans le volume. Ainsi, les électrons perdront une certaine quantité d'énergie avant d'atteindre les pixels de silicium. En considérant l'azote, le xénon et le mélange constituant l'air comme des gaz parfaits, la masse volumique d'un mélange gazeux composé se calcule à partir de l'équation 2.47 :

$$\rho = \rho_{\text{air}} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \frac{aM_{\text{Xe}} + bM_{\text{N}_2}}{M_{\text{air}}} \quad (2.47)$$

Avec :

- T et P la température (en K) du laboratoire et la pression du gaz échantillon (en Pa) ;
- T_0 et P_0 la température et la pression dans les conditions normales ($T_0 = 273,5 \text{ K}$ et $P_0 = 101325 \text{ Pa}$) ;
- M la masse molaire de l'élément considéré (en g mol^{-1}) ;
- ρ_{air} la masse volumique de l'air ($1,29 \text{ kg m}^{-3}$).

La figure 2.34 montre le rendement de détection des huit pixels de silicium du système MARGOT en fonction de la composition du gaz échantillon. Plus la proportion de xénon augmente, plus ce rendement chute, particulièrement aux énergies inférieures à 300 keV. Ceci s'explique par le fait que le xénon a un numéro atomique bien plus élevé que l'azote, ce qui favorise les collisions entre les électrons mono-énergétiques émis par la source et le cortège électronique des atomes de xénon présents dans l'échantillon. Entre 300 et 400 keV, l'influence du gaz décroît. Au-delà de 400 keV, le rendement de détection chute car les électrons émis par la source sont suffisamment énergétiques pour traverser l'épaisseur des détecteurs au silicium sans être absorbés. La composition du mélange gazeux constituant l'échantillon est propre au système d'enrichissement placé en amont. Ce n'est donc pas un paramètre ajustable et le rendement du système MARGOT devra être adaptée en fonction du système d'enrichissement utilisé. Une composition de 25 % de xénon et 75 % d'azote est une estimation moyenne du facteur d'enrichissement des systèmes présentés dans les sections 1.4.5 page 25 et 1.4.6 page 30 et sera donc prise comme référence.

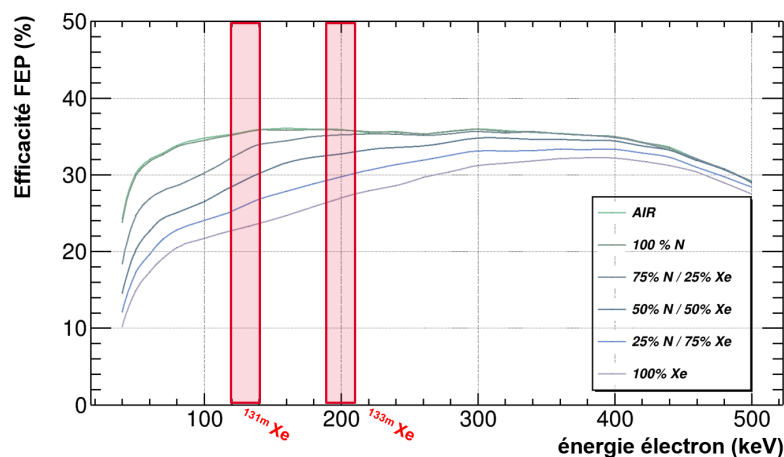


FIGURE 2.34 – Influence de la composition du gaz échantillon sur le rendement de détection du système MARGOT au pic de pleine absorption en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident. Les ROI des deux radionucléides métastables sont indiquées en rouge. Paramètres de la simulation : P = 1 bar, intervalle en énergie = 10 keV sur la plage [40-500] keV, un million d'événements simulés par intervalle.

34. Gaz vecteur provenant du système d'enrichissement en amont du système de détection.

La figure 2.35 montre le rendement de détection des huit pixels de silicium du système MARGOT en fonction de la pression (absolue) du gaz échantillon. La pression maximale simulée est 2 bar; au-delà de cette valeur, les détecteurs silicium risquent de subir des dommages. On remarque que plus la pression augmente, plus ce rendement décroît. En effet, ceci s'explique par le fait que la probabilité d'interaction d'un électron avec un atome du gaz échantillon augmente lorsque la pression augmente. Cet effet est d'autant plus marqué que l'énergie cinétique de l'électron émis est faible. L'exemple du gaz échantillon à une pression de 0 bar est donné à titre indicatif.

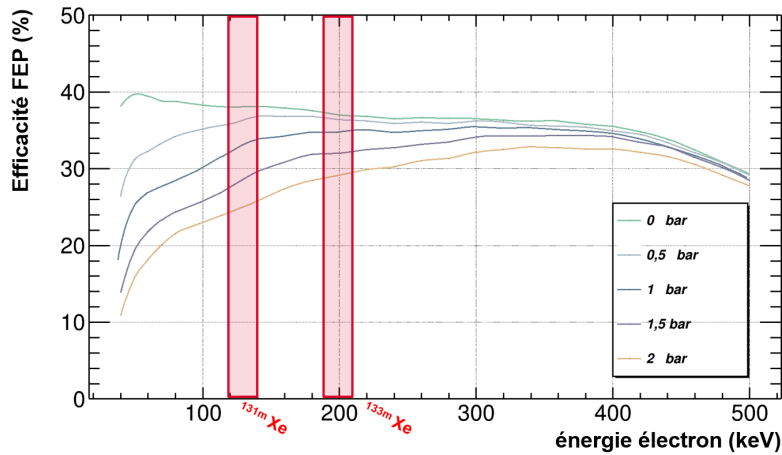


FIGURE 2.35 – Influence de la composition du gaz échantillon sur le rendement de détection du système MARGOT au pic de pleine absorption en fonction de l'énergie cinétique de l'électron incident. Les ROI des deux radionucléides métastables sont indiquées en rouge. Paramètres de la simulation : composition du gaz : 75 % N₂ + 25 % Xe, intervalle en énergie = 10 keV sur la plage [40-500] keV, un million d'événements simulés par intervalle.

La pression du gaz est paramétrable, il est techniquement possible de compresser le gaz enrichi si son volume est supérieur à celui de la cellule de mesure. Si on s'intéresse aux rendements de détection des deux isotopes métastables, ils sont de 32,1 % (^{131m}Xe) et 34,7 % (^{133m}Xe) pour P_{gaz} = 1 bar et de 24,9 % (^{131m}Xe) et 29,2 % (^{133m}Xe) pour P_{gaz} = 2 bar, ce qui indique qu'il est préférable de travailler à pression élevée plutôt qu'à basse pression. En effet, le nombre d'atomes présents dans l'échantillon est directement proportionnel à la pression du gaz (*i.e.* au volume), alors que le rendement de détection chute de façon moins prononcée lorsque la pression augmente : si on a 1 000 électrons d'énergie E = 200 keV par bar (comprendre 1 000 atomes dans le volume de la PIXELBox à une pression de 1 bar), 347 seront détectés par le système MARGOT si P = 1 bar, alors que 584 seront détectés si P = 2 bar.

Chapitre 3

CHOIX DE L'ÉLECTRONIQUE D'ACQUISITION ET DÉVELOPPEMENT D'UN RÉSEAU DE COMMUNICATION

*« Personne ne se soucie de bien
vivre, mais de vivre longtemps,
alors que tous peuvent se donner le
bonheur de bien vivre, aucun de
vivre longtemps. »*

Sénèque

Sommaire

3.1 Introduction	96
3.2 Préamplificateurs	96
3.3 Modules d'alimentation basses et hautes Tensions	98
3.4 Électronique d'acquisition ultra-compacte : le Pixie-NET™	99
3.4.1 Principe et réglages des filtres numériques	100
3.5 Développement d'un réseau de communication PTP	101
3.5.1 IEEE 1588 Precision Time Protocol (PTP)	101
3.5.2 Synchronisation des Pixie-NET™	104
3.5.3 Sélection du commutateur réseau et validation du protocole IEEE 1588	105
3.6 Algorithme d'analyse	110
3.6.1 Format des fichiers de données	110
3.7 Automatisation des acquisitions et des analyses	113
3.8 Test de la chaîne d'acquisition avec un prototype simplifié du système MARGOT	116
3.8.1 Étalonnage des paramètres de la chaîne d'acquisition	117
3.8.2 Mesure d'un échantillon de ^{131m}Xe	121
3.9 Synthèse	123

3.1 Introduction

Ce chapitre présente le développement de la chaîne d'acquisition et du système d'alimentation qui sera associé aux détecteurs présentés dans le chapitre précédent. Dans la majorité des cas (hormis les systèmes embarqués), l'électronique associée à un détecteur est encombrante, et se présente sous la forme de différents modules placés dans un rack. Un rack est une baie métallique aux dimensions standardisées. Bien qu'un rack possède des avantages (masse commune, facilité d'accès aux appareils, etc.), il reste très encombrant. Ainsi, dans ce chapitre seront présentés :

- La sélection de différents modules compacts (alimentation, traitement du signal, etc.);
- Le développement d'un réseau de communication entre ces différents modules;
- La chaîne d'acquisition numérique ultra-compacte, spécialement développée avec le constructeur pour ces présents travaux;
- Le test de ce réseau à l'aide d'un prototype simplifié du système MARGOT, et développé en parallèle de ce dernier;
- Le développement d'un logiciel dédié incluant une interface utilisateur.

3.2 Préamplificateurs

Le rôle d'un préamplificateur est d'extraire le signal provenant du détecteur sans dégrader de façon significative son rapport « signal sur bruit ». De fait, le préamplificateur est toujours placé le plus près possible du détecteur : cela permet de réduire la capacité d'entrée causée par les câbles, et également de minimiser les bruits microphoniques, les boucles de masses et les fréquences radio-phoniques. Dans le cas des scintillateurs, le signal en sortie du PMT est grand (en termes de différence de potentiel); ce qui réduit les restrictions sur la contribution en bruit du préamplificateur utilisé. Pour de tels détecteurs¹, un préamplificateur avec une large bande passante et une faible impédance d'entrée peut être utilisé directement à la sortie du détecteur afin de générer des impulsions courtes, avec un temps de montée très rapide. Cependant, pour des détecteurs produisant un faible signal (dont la différence de potentiel est proche de celle du bruit électronique), il est essentiel que le préamplificateur contribue le moins possible au bruit de fond, au risque de masquer le signal de sortie. Dans ce cas, des préamplificateurs à sensibilité de charge (schéma proposé en figure 3.1), intégrant un transistor à effet de champs² en entrée, sont utilisés. Ces préamplificateurs permettent d'intégrer la charge de la capacité de rétro-action, par conséquent leur gain est indépendant d'une variation dans la capacité du détecteur et, dans le cas idéal, le temps de montée de l'impulsion de sortie est égal à la hauteur de l'impulsion en courant du détecteur.

En se basant sur les notations de la figure 3.1, la tension de sortie V_0 d'un tel préamplificateur est donnée par l'équation 3.1 :

$$V_0 = \frac{Q_D}{C_f} = \frac{Q_D R_f}{\tau_f} \quad (3.1)$$

Avec :

- V_0 l'amplitude en sortie du préamplificateur (en volt);
- Q_D la charge relâchée par le détecteur (en coulomb);
- C_f la capacité de rétro-action du préamplificateur (en farad);
- R_f la résistance de rétro-action du préamplificateur (en Ω);
- τ_f la constante de décroissance du préamplificateur (en seconde).

1. Ainsi que pour les photodiodes.

2. Un transistor à effet de champs est un transistor unipolaire présentant une grande impédance d'entrée (supérieure au $M\Omega$) et une faible capacité (quelques pF). Sa particularité est d'utiliser un champ électrique pour contrôler la forme et donc la conductivité d'un canal dans un matériau semi-conducteur. Ici, son intérêt consiste en un meilleur facteur de bruit.

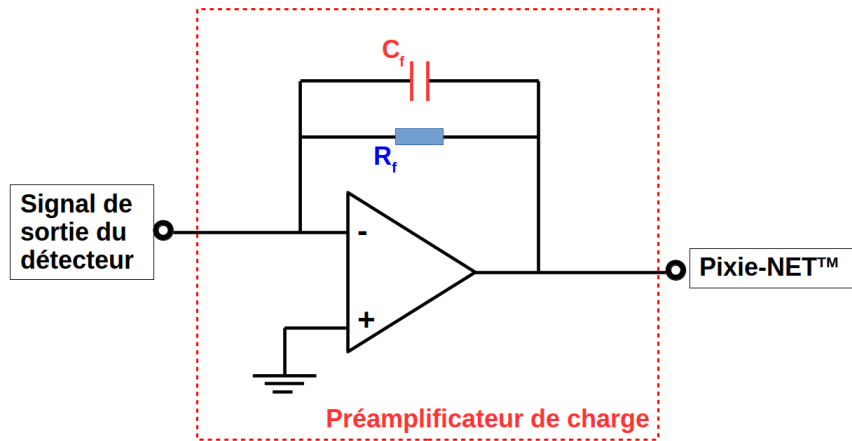


FIGURE 3.1 – Schéma simplifié d'un préamplificateur de charge, couplé en mode DC à un détecteur. C_f est la capacité de rétro-action (en pF) et R_f est la résistance de rétro-action (en Ω).

Pour un préamplificateur de charge, on exprime généralement sa sensibilité en mV MeV^{-1} : la charge relâchée par le détecteur est fonction de l'énergie déposée par la particule et du matériau constituant le détecteur, comme le montre l'équation 3.2 :

$$Q_D = \frac{E e 10^6}{\epsilon} \quad (3.2)$$

Avec :

- E l'énergie de la particule incidente (en MeV) ;
- e la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) ;
- 10^6 un simple facteur pour convertir les MeV en eV ;
- ϵ la quantité d'énergie nécessaire pour produire une paire électron/trou dans le détecteur³ (en eV).

En combinant les équations 3.1 et 3.2, la tension de sortie produite par un préamplificateur de charge peut s'écrire :

$$V_0 = \frac{E 10^6 1,6 \cdot 10^{-19}}{C_f \epsilon} \quad (3.3)$$

Le gain du préamplificateur est donc :

$$\frac{V_0}{E} = \frac{e 10^6}{C_f \epsilon} \quad (3.4)$$

La charge de l'électron e et ϵ étant des constantes, le gain dépend seulement de la valeur de la capacité choisie. Pour une valeur typique de 1 pF, le gain d'un préamplificateur connecté à un détecteur silicium fonctionnant à température ambiante serait :

$$\frac{V_0}{E} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} 10^6}{1 \cdot 10^{-12} 3,62} = 44 \text{ mV MeV}^{-1} \quad (3.5)$$

Pour le détecteur, l'entrée du préamplificateur apparaît comme un large condensateur (C_f est magnifiée par le gain du préamplificateur). Cette capacité d'entrée doit être bien plus grande que celles des autres sources connectées au préamplificateur (câble, détecteur, etc.) afin que la sensibilité du préamplificateur ne soit pas affectée par des variations de capacités externes. C_f étant de l'ordre du pF, le gain en boucle ouverte du préamplificateur doit être très élevé (au moins 10^4) : la

3. Dans le cas du silicium, $\epsilon \approx 3,62$ eV à 300 K [Knoll, 2010].

stabilité du préamplificateur dépend essentiellement de la stabilité de C_f et de ce gain. Enfin, le bruit d'un préamplificateur de charge est généralement contrôlé par quatre composants :

- Le transistor à effet de champs ;
- La capacité totale en entrée (C_f , capacité du détecteur, des câbles, etc.) ;
- La résistance placée en entrée ;
- Le courant de fuite du détecteur.

Dans notre cas, les courants de fuites des différents pixels de silicium sont très faibles en regard de leur grande surface (voir tableau 3.8 page 121). Le constructeur spécifie que la capacité de chaque pixel est inférieure à 200 pF. Le choix du préamplificateur à placer en sortie du prototype développé durant cette thèse a été motivé par l'optimisation de ces autres paramètres : le préamplificateur doit posséder une sensibilité élevée et être adapté à la forte capacité de ces détecteurs silicium. Le choix s'est porté sur les modules quatre voies CAEN A1422 de type F2 (capacité supportée : jusqu'à 200 pF), visibles sur la figure 3.2 à gauche. Ces détecteurs ont une sensibilité de 400 mV MeV^{-1} , ce qui est bien adapté pour des mesures à basse énergie. En effet, un dépôt de 30 keV dans un détecteur silicium générera un signal de 12 mV, amplitude suffisamment grande pour être détectée et mesurée par la chaîne d'acquisition numérique utilisée (voir section 3.4).

La société CAEN a également développé des préamplificateurs très compacts⁴ dédiés aux scintillateurs : les modules A1424 (voir figure 3.2). Leur constante de temps est de $50 \mu\text{s}$ ⁵.



FIGURE 3.2 – Gauche : Préamplificateur de charge A1422 4 voies pour semi-conducteurs (type F2). Droite : Préamplificateur de charge A1424 pour scintillateurs.

Chaque préamplificateur est alimenté en $\pm 12 \text{ V DC}$ (cf. section 3.3).

3.3 Modules d'alimentation basses et hautes Tensions

En physique nucléaire, il existe trois grandes normes de châssis électroniques : la première à avoir été introduite est la norme NIM (utilisée pour fournir l'alimentation à l'électronique), puis vint la norme CAMAC (permettant le transfert des données sur le panneau arrière des modules). Le standard actuel est *Versa Module Europa* (VME), similaire à CAMAC mais offrant plus d'options et une vitesse de bus plus rapide. Les modules respectant l'une de ces trois normes sont rackables. Un rack étant encombrant, il a été décidé d'utiliser des modules autonomes, très compacts, et pouvant tous être alimentés en $230 \text{ V DC} \sim 50 \text{ Hz}$ (ou en $115 \text{ V DC} \sim 60 \text{ Hz}$). Pour alimenter en basse tension les différents préamplificateurs, le module d'alimentation CAEN DT5423 a été sélectionné (figure 3.3). Il permet d'alimenter en $\pm 12 \text{ V DC}$ (100 mA à +12 V, 50 mA à -12 V) quatre voies (connecteurs femelles type DB9). Concernant l'alimentation haute tension, le choix s'est porté sur les modules CAEN DT5521HE⁶. Ces modules sont équipés de quatre voies (connexion coaxiale de

4. 55 mm x 25 mm x 95 mm, pour un poids de 260 grammes (câble d'alimentation inclus).

5. Donnée constructeur.

6. Les segments de silicium doivent être alimentés à -120 VDC, les détecteurs NaI(Tl) à +680 V DC. Les courants de sortie pour les détecteurs au silicium sera toujours inférieurs à $1 \mu\text{A}$, et celui des détecteurs au NaI(Tl) sera toujours inférieur à $0,2 \text{ mA}$; ce qui a conditionné le choix de ces modules.

type BNC) indépendantes et paramétrables, et sont disponibles avec une polarité positive, négative, ou un mélange des deux. Le réglage des paramètres de chaque voie peut s'effectuer soit *via* un logiciel dédié (GECO2020, disponible sous Windows seulement), soit par protocole Telnet⁷ en utilisant une connexion Ethernet. Afin d'automatiser le système, des scripts de communication ont été développés pour pouvoir paramétrer ces modules.

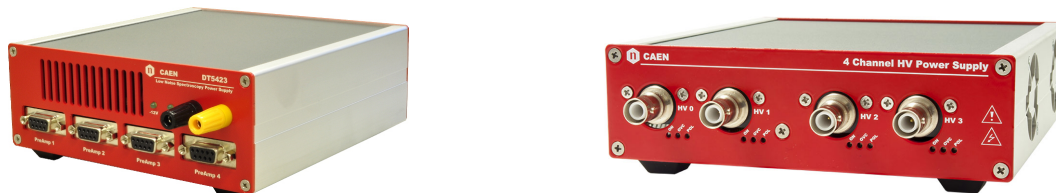


FIGURE 3.3 – Gauche : module CAEN DT5423 pour alimenter en BT les préamplificateurs. Droite : module CAEN DT5521HE pour alimenter en HT les détecteurs (silicium et NaI(Tl)) (6kV/20 μ A pour les détecteurs au silicium, 6kV/1mA pour les détecteurs au NaI(Tl)).

3.4 Électronique d'acquisition ultra-compacte : le Pixie-NET™

Les développements récents en électronique et en informatique ont permis la mise au point de systèmes d'acquisition et de mise en forme numérique des signaux. Dans une chaîne d'acquisition numérique, la conversion analogique-numérique se fait alors dès la sortie du préamplificateur⁸. Lorsqu'une particule est absorbée dans le matériau du détecteur, la charge Q libérée est intégrée dans la capacité C_f du préamplificateur (figure 3.1) et une différence de potentiel apparaît en sortie de ce dernier, sa hauteur étant proportionnelle à l'énergie déposée par la particule. Le Pixie-NET™ (figure 3.4), conçu et développé par la société XIA LLC, permet de numériser chaque point de ce signal de sortie sur 12 bits, à une fréquence d'échantillonnage de 250 MHz.

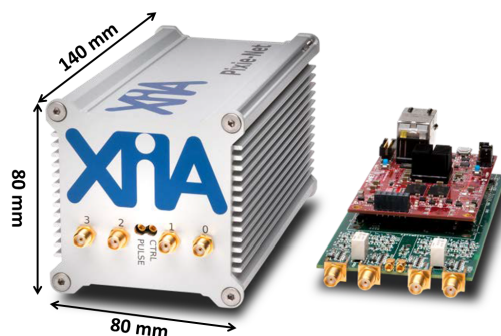


FIGURE 3.4 – Module d'acquisition numérique ultra-compact : le Pixie-NET™ (XIA LLC). La carte FPGA ZYNQ-7000 SoC contenue dans le boîtier est visible à droite.

Un autre avantage considérable est que le module Pixie-NET™ est un module autonome qui ne requiert pas de châssis. Cette électronique numérique a été sélectionnée pour ces travaux pour plusieurs raisons. Premièrement, le laboratoire bénéficiait d'un retour d'expérience appréciable sur d'anciens modèles développés par la société XIA LLC : les Pixie-4 et les Pixie-4e. Ces modules sont utilisés pour le système « gamma³ » à ultra-bas bruit de fond du laboratoire [Cagniant, 2015], et également pour le SPALAX-NG. De plus, la compacité de ces modules répondait à nos besoins.

7. Telnet est un outil consistant à utiliser les services d'un logiciel dans une application informatique. C'est une extension au langage de script Tcl qui permet de tester des applications interactives.

8. Dans une chaîne d'acquisition analogique, la conversion du signal analogique en un signal numérique s'effectue en général à la fin, en sortie de l'amplificateur.

3.4.1 Principe et réglages des filtres numériques

Le traitement du signal s'effectue par deux filtres trapézoïdaux paramétrables par l'utilisateur et fonctionnant en parallèle. Le filtre « rapide » va permettre de repérer dans le signal un événement d'intérêt (dont l'amplitude est supérieure à un seuil donné), et un filtre « lent » permettra de déterminer l'amplitude de ce même événement. Le filtre rapide fournit donc une information temporelle précise⁹ et le filtre lent fournit une information sur l'énergie déposée par la particule incidente. Le fonctionnement de l'algorithme est proposé en figure 3.5. Un filtre trapézoïdal numérique est défini par deux grandeurs : son temps de montée (*Rise Time*) et son temps de plateau (*Flat Top*).

En se basant sur les notations de la figure 3.6, le filtre va calculer la différence normalisée entre deux moyennes (moyenne sur le bruit avant l'arrivée de l'événement, et moyenne sur le bruit juste après l'arrivée de l'événement), chacune calculées pendant L et séparées de G. La sortie V_k du signal d'un tel filtre, calculée pour un point de signal k est donnée par l'équation 3.6.

$$V_k = \frac{1}{L} \left(\sum_{i=k-L+1}^k V_i - \sum_{i=k-2L-G+1}^{k-L-G} V_i \right) \quad (3.6)$$

Une fois l'événement détecté et son amplitude déterminée, le canal correspondant dans le spectre sera incrémenté.

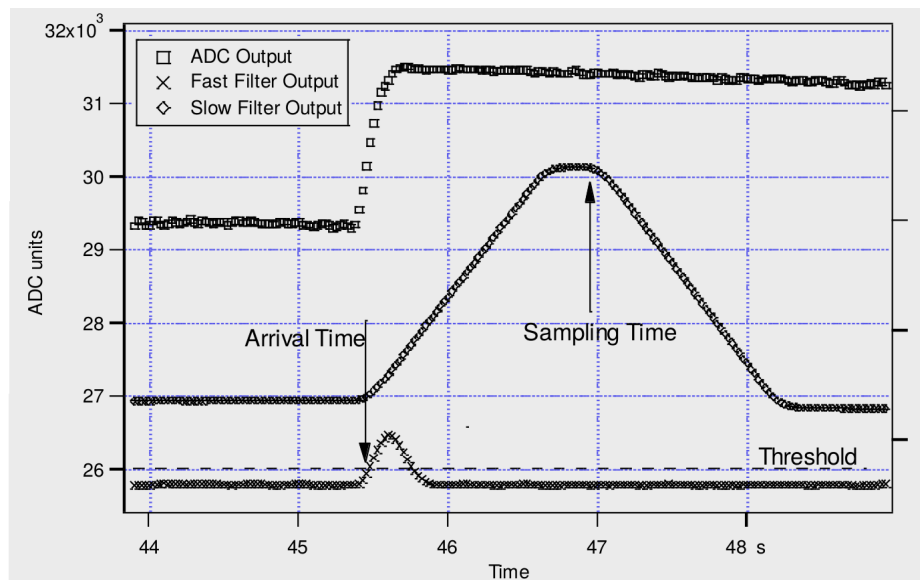


FIGURE 3.5 – Schéma illustrant le fonctionnement d'une voie d'entrée d'un module Pixie-NET™. Le signal de sortie du préamplificateur est représenté par des carrés, le signal en sortie du filtre numérique rapide est représenté par des croix. Le signal en sortie du filtre numérique lent est représenté par des losanges. Lorsque le signal du filtre rapide dépasse un certain seuil (paramétrable par l'utilisateur), ici représenté par la ligne horizontale en pointillés, l'horodatage est enregistré, et l'amplitude de l'événement est ensuite calculée par le filtre lent. Image tirée de [XIA LLC, 2018].

9. La résolution temporelle de ce filtre est de 8 ns.

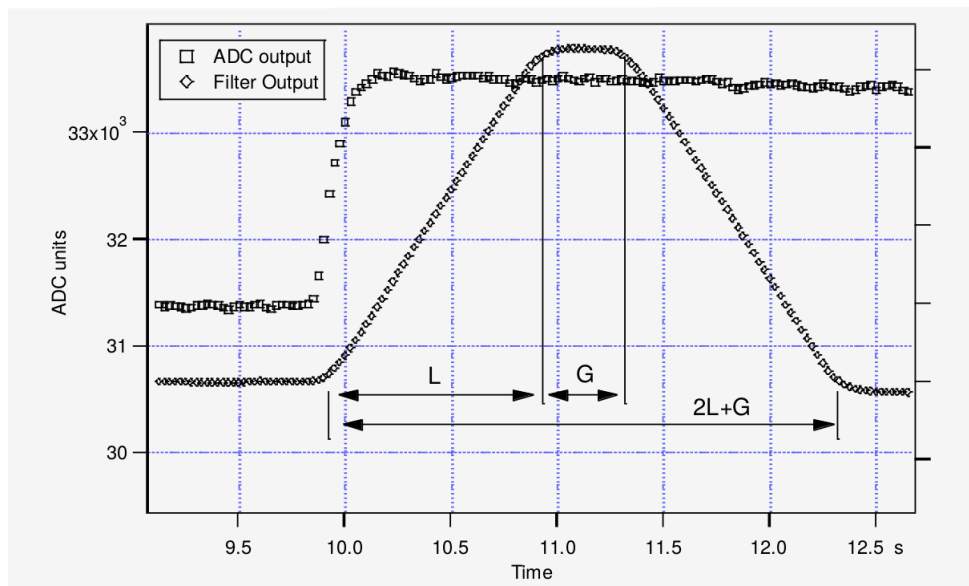


FIGURE 3.6 – Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre trapézoïdal de temps de montée L et de temps de plateau G . Image tirée de [XIA LLC, 2018].

3.5 Développement d'un réseau de communication PTP

Dans le cadre de ces travaux, 10 signaux indépendants sont considérés : 1 signal par pixel de silicium et un par détecteur NaI(Tl). Un module Pixie-NET™ ne comprenant que quatre voies, trois sont donc requis. Afin de reconstruire correctement les coïncidences entre les voies, les trois modules doivent être synchronisés et partager une horloge commune. Comme nous l'avons montré dans [Hennig et al., 2018], plus la résolution temporelle est fine, plus le nombre de coïncidences fortuites s'en trouvera réduit. Par exemple, si la largeur de la fenêtre de coïncidence visée est de $1 \mu\text{s}$ mais que la résolution temporelle de la synchronisation des modules d'acquisition n'est que de $4 \mu\text{s}$, alors la largeur de la fenêtre de la coïncidence devra au minimum être de $5 \mu\text{s}$. Synchroniser plusieurs appareils peut être fait soit de façon matériel (*hardware*) (utilisation de câbles dédiés, parfois encombrants) soit de façon logiciel (*software*), comme le permet le protocole ethernet *Precision Time Protocol* (PTP), normalisé sous le nom IEEE 1588 [Eidson and Lee, 2002], [Eidson, 2006], implémenté dans le logiciel LinuxPTP¹⁰ et l'outil *ptp-mii-tool*¹¹. Ce protocole permet aux différents appareils connectés sur un réseau d'échanger des messages spéciaux définis par la norme IEEE 1588. Un des appareils est alors défini comme étant l'horloge de référence (le maître) et distribue son horloge aux autres appareils du réseau.

3.5.1 IEEE 1588 Precision Time Protocol (PTP)

Il existe aujourd'hui de nombreux protocoles pour distribuer une horloge commune à un ensemble d'objets¹² connectés. Le *Global Position System* (GPS) en est l'exemple le plus connu. GPS est similaire à PTP en termes de précision (de l'ordre de la nanoseconde); mais une différence fondamentale entre ces deux systèmes est que le GPS utilise un protocole *One Way Time Transfer* (OWTT) tandis ce que PTP utilise un protocole *Two Ways Time Transfer* (TWTT). Un autre système utilise également le protocole TWTT, il s'agit du protocole *Network Time Protocol* (NTP); la

10. <http://linuxptp.sourceforge.net/>

11. *mii-tool* est une commande UNIX permettant d'afficher et modifier certains paramètres de la carte réseau, comme sa vitesse ou son duplex. MII signifie Media-Independent Interface. La commande *ptp-mii-tool* en est une extension, adaptée à la synchronisation temporelle des différents éléments d'un réseau.

12. « Objet » est ici pris au sens large. Il peut s'agir de montres connectées, de voitures (GPS), des différents éléments d'une chaîne industrielle, etc.

différence étant que le NTP atteint une précision de l'ordre de 10 à 100 ms alors que le PTP peut atteindre des précisions de 100 µs dans la plupart des applications et, lorsqu'un matériel adapté est utilisé, il peut facilement atteindre une précision de l'ordre de la sub-microseconde, voire de la sub-nanoseconde. La raison pour laquelle le PTP a supplanté le NTP en termes de précision est que le PTP ajoute des mécanismes à l'infrastructure du réseau (switch, hub, routeurs, etc.) pour minimiser les variations des délais de livraison de paquets (*Packet Delivery Variation* (PDV)) ainsi que l'asymétrie de communication (influence du sens du transfert des paquets). En d'autres termes, le PTP transfère les données de temps directement au niveau de la couche PHY¹³ du modèle *Open System Interconnection* (OSI), alors que le NTP est implémenté au niveau des couches logicielles.

OWTT versus TWTT

Les protocoles OWTT envoient les messages dans un seul sens (horloge maître vers horloge(s) esclave(s)), ce qui entraîne inévitablement des erreurs dues aux délais de transfert. En effet, sans réponse de la part des esclaves, il est difficile de déterminer ce délai¹⁴. Le principe de fonctionnement du transfert TWTT est assez intuitif et est schématisé en figure 3.7.

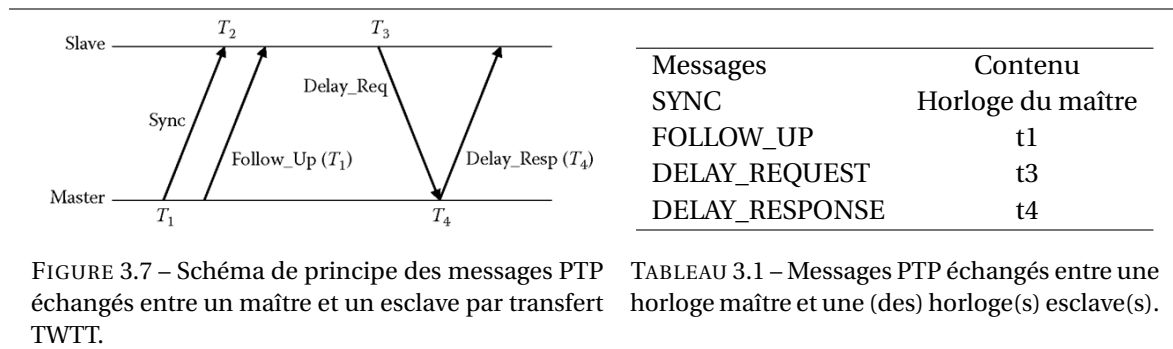


FIGURE 3.7 – Schéma de principe des messages PTP échangés entre un maître et un esclave par transfert TWTT.

TABLEAU 3.1 – Messages PTP échangés entre une horloge maître et une (des) horloge(s) esclave(s).

Le maître va envoyer son « temps » (*i.e.* son horodatage) à l'esclave *via* un message « SYNC » à travers le réseau, et va noter pour lui-même le moment exact auquel il a envoyé ce message. Ainsi, le temps « t1 » correspond au temps où le message de synchronisation a été envoyé depuis le maître, et « t2 » correspond au temps où l'esclave reçoit ce même message. Pour connaître le délai de transfert du premier message, le maître envoie alors un message « FOLLOW_UP » contenant « t1 » à l'esclave. L'esclave envoie alors un message « DELAY_REQUEST » au temps « t3 » et celui-ci arrive au maître au temps « t4 ». Une fois que ce temps « t4 » est renvoyé à l'esclave, tous les horodatages nécessaires sont connus pour déterminer le délai de transfert. Ces différents messages et leur contenu sont consignés dans le tableau 3.1.

Le possible décalage en fréquence, le *Fractional Frequency Offset* (FFO), doit également être déterminé. En utilisant les notations de la figure 3.8, l'équation 3.7 permet de le calculer.

$$FFO = \frac{(t'_2 - t_2) - (t'_1 - t_1)}{t'_1 - t_1} \quad (3.7)$$

Cependant l'équation 3.7 suppose que le délai de transmission entre le maître et l'esclave est constant (c'est-à-dire qu'il n'y a aucune variation de délai de transmission de paquet (PDV)). Cette hypothèse sera analysée dans la section suivante. En utilisant les notations de la figure 3.7, le délai de transfert est donné par équation 3.8.

$$\text{Délai} = \frac{(t_2 - t_1) + (t_4 - t_3)}{2} \quad (3.8)$$

13. Diminutif de « couche physique ».

14. Concernant le GPS, ce délai peut être calculé par multilatération (similaire à la triangulation) : l'esclave doit alors voir plusieurs satellites et comparer le temps de transmission par rapport au temps d'arrivée à partir de satellites géostationnaires.

Que l'on peut exprimer :

$$\text{Délai} = \frac{\text{Délai}_1 + \text{Délai}_2}{2} \quad (3.9)$$

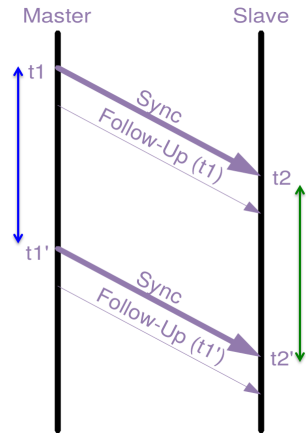


FIGURE 3.8 – Schéma illustrant le principe de décalage en fréquence. Deux messages identiques sont envoyés du maître vers l'esclave, espacés de $t_1' - t_1$. Dans le cas idéal (FFO=0), le même délai entre la réception des deux messages est observé ($t_2' - t_2 = t_1' - t_1$).

Où Délai_1 est le temps de transfert d'un message envoyé par le maître vers l'esclave, et Délai_2 le temps de transfert d'un message de l'esclave vers le maître. Une autre hypothèse est ici posée : celle que le temps de transfert maître vers esclave est le même que celui esclave vers maître, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'asymétrie. Cette hypothèse sera examinée dans la section suivante. L'équation 3.10 permet de calculer le décalage temporel (*offset*) de l'esclave par rapport au maître :

$$\text{Décalage} = \frac{(t_2 - t_1) - (t_4 - t_3)}{2} = \frac{\text{Délai}_1 - \text{Délai}_2}{2} \quad (3.10)$$

En d'autres termes :

$$\text{Décalage} = t_{\text{maître}} - t_{\text{esclave}} - \text{délai} \quad (3.11)$$

Ainsi, s'il n'y a pas de décalage en fréquence (FFO=0) ni d'asymétrie ($\text{Délai}_1 = \text{Délai}_2$), alors il n'y a aucune erreur en temps entre le maître et l'esclave (cas idéal).

Approximations et erreurs dues à l'asymétrie de la communication

Aux deux hypothèses (il n'y a pas de PDV, ni d'asymétrie) mentionnées plus haut s'en ajoute une troisième : les horodatages sont parfaits (cas idéal). En réalité, ces trois hypothèses sont les trois causes principales d'erreurs temporelles dans la plupart des implémentations PTP.

Premièrement, le PDV n'est jamais nul. Par exemple, lors de l'envoi du premier message de synchronisation, il peut n'y avoir aucune queue à la sortie d'un port du switch, et, lors de l'envoi du deuxième message de synchronisation, quelques paquets peuvent être en attente. La différence en temps représente donc le PDV, conséquence d'une file d'attente de transmission de paquets.

Deuxièmement, l'asymétrie est causée par tout ce qui a un délai différent du maître vers l'esclave que de l'esclave vers le maître. Ici aussi, les files d'attente de transmission sont la cause principale des asymétries de temps de transfert.

Enfin, la précision du switch utilisé peut avoir un fort impact sur les erreurs de synchronisation. Certains switches commerciaux, qui, pour rappel, ne sont pas fait pour du protocole PTP, possèdent des offsets qui fluctuent dans le temps (variations de quelques dizaines de μs) ; ce qui les rend inutilisables pour nos travaux. Une comparaison est donnée en section 3.5.3.

3.5.2 Synchronisation des Pixie-NET™

Le Pixie-NET™ Ethernet PHY a des capacités intégrées supportant le protocole IEEE 1588 Precision Time Protocol (PTP). Géré par le logiciel LinuxPTP et d'autres utilitaires Linux, le PHY produit une horloge synchronisée PTP qui peut être utilisée pour synchroniser les convertisseurs analogique-numériques (ADC) et la logique associée dans chaque carte *Field Programmable Gate Array* (FPGA). Des signaux de déclenchement PTP supplémentaires générés à des heures/dates spécifiées par l'utilisateur peuvent être utilisés pour réinitialiser les compteurs d'horodatage. Sur un des trois modules Pixie-NET™ utilisés, LinuxPTP fonctionne comme horloge maître; sur les deux autres, comme horloge esclave. La connexion à distance est utilisée pour spécifier les dates de début et d'arrêt de l'acquisition. Ainsi, les dix voies utilisées peuvent fonctionner de manière synchrone. Un schéma de la configuration expérimentale est donné en figure 3.9.

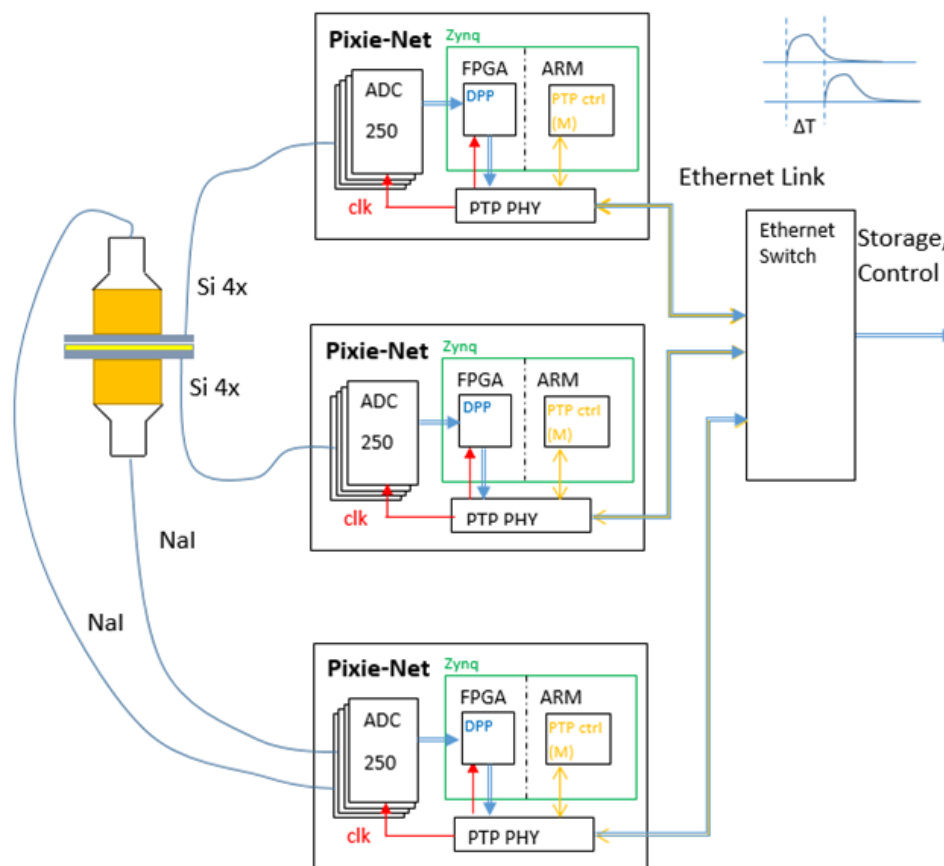


FIGURE 3.9 – Schéma de la configuration expérimentale du réseau de communication PTP développé [Hen-nig et al., 2018] pour le système MARGOT (représenté à gauche).

La précision de la synchronisation est limitée par les performances PTP et dépend fortement de la configuration du réseau, particulièrement du commutateur réseau utilisé. Plusieurs commutateurs ont été testés ici. Leur rôle est double : a) assurer une synchronisation temporelle précise des modules d'acquisition et b) permettre à toutes les entités citées précédemment dans ce chapitre d'être contrôlées à distance. En effet, un réseau local de communication a été développé pour pouvoir gérer l'ensemble du système depuis une seule et même machine. Les modules basse tension (BT), haute tension (HT) et les Pixie-NET™ doivent ainsi tous être connectés à un commutateur. Chaque module est identifiable par son adresse IP statique. Un script shell (langage expect) permet de paramétrer chaque voie des trois modules DT521HE. Les paramètres de la carte FPGA de chaque module Pixie-NET™ sont paramétrés à distance *via* le protocole *Secure SHell* (SSH).

3.5.3 Sélection du commutateur réseau et validation du protocole IEEE 1588

Dans la section précédente, il a été mis en évidence que le choix du commutateur réseau (ici un switch) est fondamental pour assurer une bonne synchronisation temporelle entre les différents modules. En effet, si l'*offset* d'un switch varie dans le temps, des problèmes d'asynchronisation vont apparaître et la reconstruction des événements en coïncidence sera alors très complexe, voire impossible. En général, synchroniser plusieurs modules d'acquisition se fait en utilisant une horloge externe qui est distribuée à chaque entité. Le câblage nécessaire ainsi que les appareils connexes peuvent alors devenir encombrants et complexes [Hennig and Tan, 2007], [Akoyun et al., 2012], [Alessio et al., 2015]. Afin de valider le protocole PTP, les résultats d'acquisition obtenus en utilisant la méthode classique et le protocole ont été comparés. Deux montages expérimentaux ont été développés :

1. Configuration « horloge externe partagée » : la sortie d'un générateur de pulses Agilent 33210A a été divisé en deux à l'aide d'un « Té ». Chaque voie a été branchée sur la voie 1 des deux modules Pixie-NET™. Le générateur d'impulsions permet ici de corriger les erreurs d'*offset* des deux modules. Le premier détecteur NaI(Tl) a été branché sur la voie 0 du module 1, et le second sur la voie 0 du module 2. Une source de ^{22}Na a été utilisée. Le ^{22}Na décroît soit en émettant une particule β^+ , soit par capture électronique. Dans le cas d'une désintégration décroissance β^+ (de probabilité 90,3 %), le positron émis va alors s'annihiler avec un électron du milieu et former une paire de γ^\pm à 511 keV qui pourront être mesurés en coïncidence. Le schéma de décroissance du ^{22}Na est donné en figure 3.10. Cette source a été placée entre les deux détecteurs NaI(Tl). L'horloge interne du premier module a été connectée sur l'entrée « CLK » du second module. Un signal VETO a été utilisé pour démarrer l'acquisition des données « au même moment ¹⁵ ». Le switch ne sert ici qu'à récupérer les fichiers de données en fin d'acquisition. Cette configuration « classique » servira de référence.
2. Configuration « synchronisation PTP » : similaire au premier montage, ici la distribution de l'horloge transite par le switch. L'horloge du PN1 ¹⁶ est définie comme horloge maître et celle du PN2 comme horloge esclave. Les paquets contenant les informations sur les horodatages et les fréquences d'acquisition doivent transiter par le switch pour ensuite être distribués. On remarque donc que la seule différence entre les deux configurations est l'ajout supplémentaire d'un appareil (*i.e.* le switch) dans les chemins qu'empruntent les signaux d'horloge. Par conséquent, toutes différences de précisions temporelles entre les deux configurations sera directement imputable à ce dernier (ainsi qu'au protocole réseau utilisé).

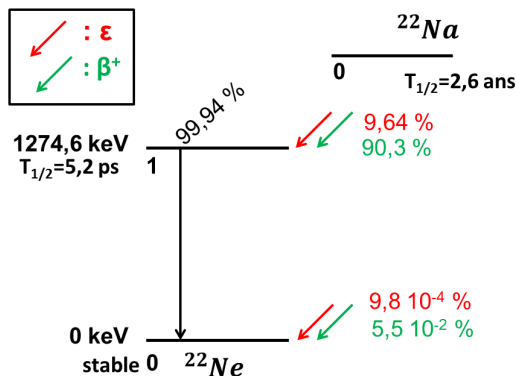


FIGURE 3.10 – Schéma de décroissance du ^{22}Na [Bé et al., 2010].

15. Le script contenant les commandes pour lancer les acquisitions est exécuté de façon séquentielle : un décalage de quelques centaines de μs est donc inévitable.

16. Abréviation de Pixie-NET™ 1.

Test de la configuration horloge externe partagée

Les résultats d'acquisition avec la configuration « horloge externe partagée » sont présentés sur la figure 3.11. On remarque sur l'histogramme du haut à droite que les temps d'arrivée d'un même pulse sont quasiment égaux, à la période de l'horloge du Pixie-NET™ près (8 ns), la précision (FWHM) est ainsi de $11,4 \pm 0,1$ ns. La précision (FWHM) des voies NaI(Tl) est quant à elle de $12,8 \pm 0,1$ ns ; ce qui est en accord avec la résolution temporelle typique d'un NaI(Tl) qui est de 4 ns¹⁷ [Grozdanov et al., 2015], dans le sens que la résolution temporelle du matériau est inférieure à celle du module d'acquisition. On remarquera que le centroïde de chaque distribution n'est pas centrée en 0 mais en la valeur de l'*offset* du PN2 par rapport au PN1. Cet *offset* étant constant, il suffit de le soustraire à toutes les valeurs d'horodatage enregistrées par le PN2. Enfin, sur l'histogramme de coïncidences du bas, les coïncidences $\gamma^{\pm}/\gamma^{\pm}$ émis à 511 keV sont visibles, ainsi que les transitions $\gamma_{1,0}(\text{Ne})$ à 1274,6 keV en coïncidence avec un γ^{\pm} ($\gamma_{1,0}(\text{Ne})/\gamma^{\pm}$), et enfin les coïncidences $\gamma_{1,0}(\text{Ne})+\gamma^{\pm}/\gamma^{\pm}$. Les anti-diagonales sont la signature des photons ayant déposé leur énergie dans les deux cristaux.

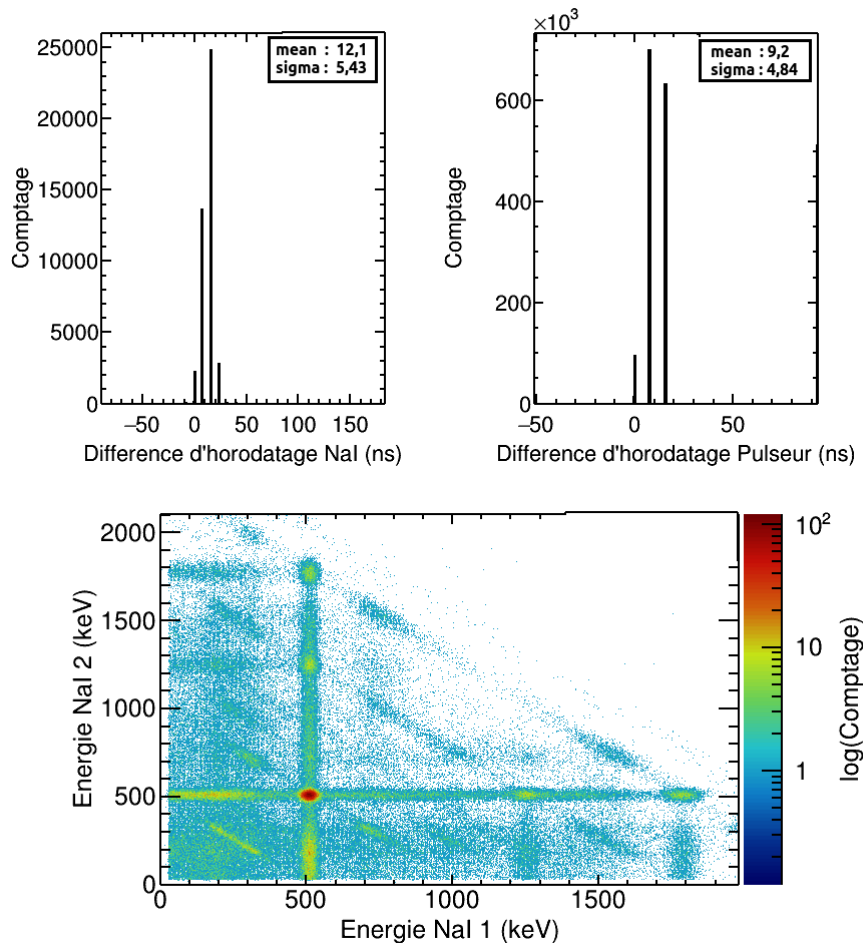


FIGURE 3.11 – Les différences d'horodatage de chaque événement de coïncidences sont présentées en haut à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement (afin de ne pas prendre en compte les coïncidences fortuites) et en haut à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. L'histogramme de coïncidences est présenté en bas de la figure, en échelle logarithmique. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La synchronisation entre les différents modules est ici assurée par la distribution d'une horloge externe (méthode classique).

17. Cela dépend également du photomultiplicateur utilisé.

Test du switch NetGear Prosafe GS108

Le premier test de la « synchronisation PTP » a été réalisé avec un switch NetGear Prosafe GS108 (non PTP). Ce switch a été sélectionné en raison de sa compacité, ses huit ports disponibles et sa simplicité d'utilisation. Mais ce switch ne s'est pas avéré adapté pour nos besoins car son *offset* variait (dû en grande partie au PDV). En effet, sur la figure 3.12, deux problèmes sont mis en avant. Premièrement, la précision temporelle (FWHM) du switch est de $1589 \pm 1,4$ ns, ce qui est 130 fois plus élevé que la précision obtenue en configuration « horloge externe ». Secondement, une asymétrie des délais de transfert est observée : en effet, le comptage dans la « zone 2 » est bien plus élevé que celui dans la « zone 1 ». Cela signifie que le temps enregistré par PN1 est très souvent supérieur à celui de PN2 : le délai de transfert des paquets depuis l'esclave vers le maître est plus long que dans le sens opposé.

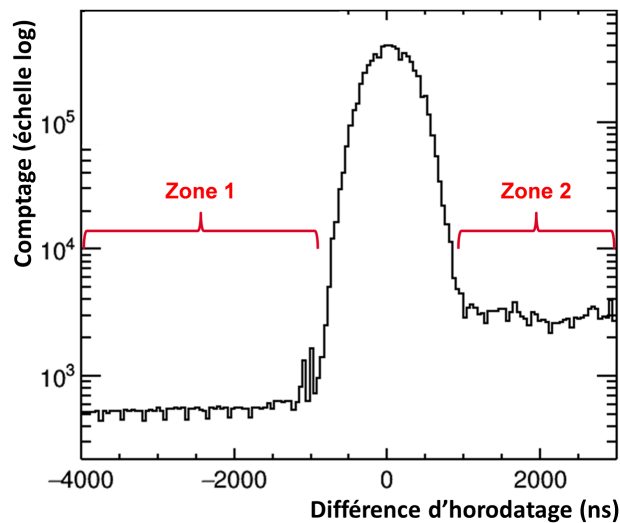


FIGURE 3.12 – Différence d'horodatage entre l'horloge maître (PN1) et esclave (PN2) observé sur les voies pulseur des deux modules, avec le protocole PTP activé. Le comptage est donné en échelle logarithmique. Les messages échangés transitaient à travers un switch non-PTP (NetGear Prosafe GS108).

Concernant les coïncidences sur NaI(Tl) 1/NaI(Tl) 2, il n'a pas été possible de reconstruire l'histogramme de coïncidences, en raison des problèmes exposés plus haut.

Test du commutateur Dell PowerConnect 2216

Pour la deuxième configuration, le commutateur réseau utilisé est un switch Dell PowerConnect 2216¹⁸ (non-PTP). Les résultats obtenus sont présentés en figure 3.13. On remarque qu'au contraire du switch NetGear ProSafe GS108, aucune asymétrie de délai de transmission n'est observée ici (c'est-à-dire que les zones 1 et 2 de la figure 3.12 sont ici vides). Une résolution temporelle (FWHM) de $254,5 \pm 0,9$ ns a été mesurée pour les voies NaI(Tl). Cette résolution est 20 fois plus élevée que celle obtenue avec l'horloge externe.

18. Les switches Dell de la famille PowerConnect sont réputés pour leur précision d'horloge et leur symétrie de communication.

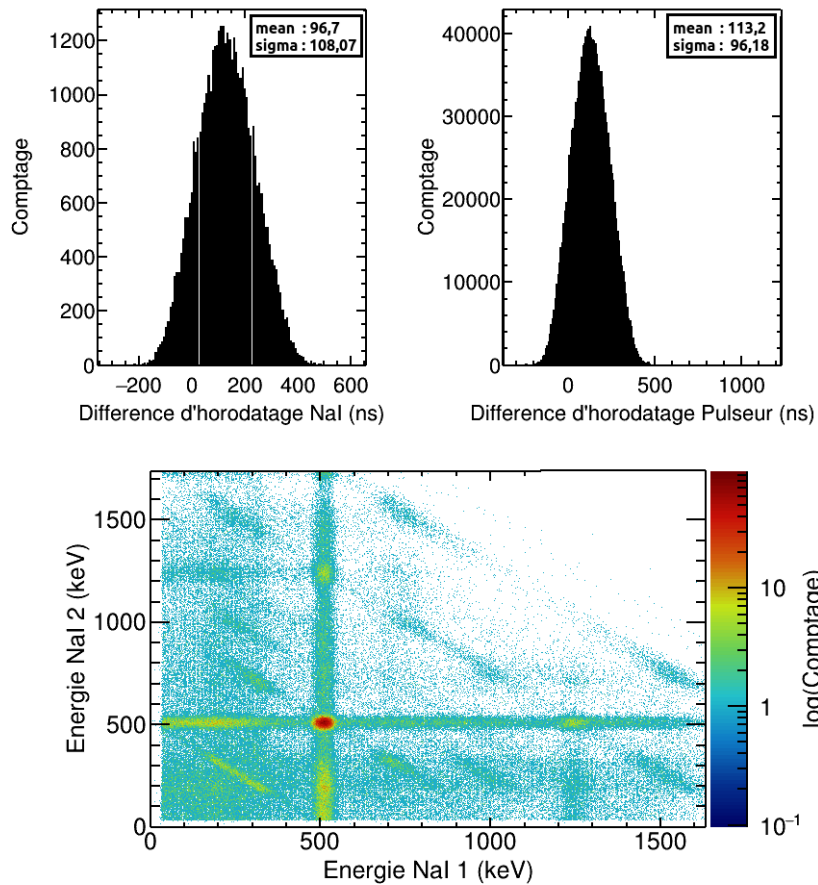


FIGURE 3.13 – Les différences d’horodatage de chaque événement de coïncidences sont présentées en haut à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement (afin de ne pas prendre en compte les coïncidences fortuites) et en haut à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. L’histogramme de coïncidences est présenté en bas de la figure, en échelle logarithmique. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La synchronisation entre les différents modules est assurée de façon logicielle par échanges de messages PTP *via* un commutateur Dell PowerConnect 2216 non PTP.

Test du commutateur Dell PowerConnect 2816

Pour la troisième configuration, le commutateur réseau utilisé est un switch Dell PowerConnect 2816 (non-PTP). La résolution temporelle (FWHM) mesurée est de $71,3 \pm 0,2$ ns sur les voies NaI(Tl). La résolution temporelle de ce commutateur Dell est ainsi 3,6 fois plus fine que celle de son ancienne version (Dell PowerConnect 2216), et 5,6 fois plus élevée que celle obtenue avec l’horloge externe partagée.

Test du commutateur PTP Moxa EDS-405A

Enfin, un commutateur prenant en charge le protocole PTP a été testé. Il s’agit du commutateur EDS-405A 5 voies développé par la société Moxa, spécialement conçu pour des applications de contrôle en temps réel. Ce commutateur possède une grande précision de synchronisation entre différents modules ou réseaux. Il supporte le protocole IEEE-1588, peut être configuré

en mode *Boundary Clock*¹⁹ ou *Transparent Clock*²⁰. Les transferts peuvent également se faire en mode pair-à-pair (*Peer-to-Peer* en anglais) ou de bout-à-bout (*End-to-End* en anglais). Enfin, il est possible d'activer le protocole PTP seulement sur certaines voies spécifiques, ce qui permet d'optimiser le délai de transmission des paquets et ainsi de gagner en précision. Le commutateur est donc « transparent » car les délais de résidence (ou temps de transition) des paquets qu'il induit sont corrigés automatiquement, d'où le nom du mode d'horloge transparente.

Dans le cas où le protocole PTP est désactivé, la précision en temps mesurée est de $689,5 \pm 2,3$ ns. Lorsque le protocole PTP est activé, et que le mode d'horloge du commutateur joue le rôle d'une horloge transparente (avec transmission pair-à-pair), la précision atteinte est de $19,5 \pm 0,1$ ns, précision comparable à celle atteinte avec l'horloge externe partagée ($12,8 \pm 0,1$ ns).

Synthèse

Les histogrammes des différences d'horodatage mesurées pour chaque configuration énumérée ci-dessus sont présentés en figure 3.14. Les précisions temporelles calculées pour chaque configuration sont quant à elles consignées dans le tableau 3.2 :

Commutateur	PTP	Résolution FWHM (ns)
Horloge externe	-	$12,8 \pm 0,1$
Dell 2216	non	$254,5 \pm 0,9$
Dell 2816	non	$71,3 \pm 0,2$
Moxa EDS-405A	non	$689,5 \pm 2,3$
Moxa EDS-405A	oui	$19,5 \pm 0,1$

TABLEAU 3.2 – Résolution temporelle (FWHM) obtenues avec différentes méthodes de synchronisation temporelle (partage d'horloge externe ou échange de messages PTP à travers un commutateur).

Quelques autres commutateurs ont été testé conjointement avec la société XIA LLC. Leurs performances sont synthétisées dans [Hennig et al., 2018], en annexe F, page 207. Dans ce contexte, l'utilisation du protocole PTP avec un commutateur PTP permet d'obtenir des précisions temporelles comparables à celles obtenues avec une horloge externe partagée. L'utilisation de certains commutateurs non-PTP possèdent des précisions largement suffisantes dans le cadre de cette étude. Il a ainsi été mis en évidence que l'utilisation d'un commutateur dédié, avec utilisation du protocole PTP, était en mesure de remplacer une horloge externe partagée ainsi que la complexité amenée par les câbles nécessaires. La compacité du système a ainsi pu être optimisée. Pour rester comparable à la méthode de synchronisation classique (horloge externe partagée), le commutateur retenu pour ce prototype est le MOXA EDS-405A (mode PTP activé).

19. Dans le cas d'un commutateur actant en mode *Boundary Clock*, l'un de ses ports va être configuré en mode horloge esclave, et les autres ports en horloge maître. Lorsqu'une information temporelle arrive par le port esclave, la *Boundary Clock* récupère l'information et la relaie en référence aux horloges maîtres. Le mode *Boundary Clock* est ainsi très utilisé pour développer des réseaux de synchronisation composé d'une horloge Grand-Maître, d'un arbre de *Boundary Clock*, et de plusieurs horloges esclaves.

20. Ce mode, développé en 2008 pour les besoins de la norme IEEE 1588, permet à un dispositif multiport de transmettre précisément des messages PTP. En effet la *Transparent Clock* va mesurer le temps nécessaire pour que les messages passent à travers le dispositif, et soit a) corriger l'horodatage contenu dans le message en incluant ce temps de résidence, soit b) envoyer un message de type « FOLLOW_UP » séparé. Les autres horloges (dans notre cas les horloges des modules Pixie-NET™ configurées en esclave) utilisent le retard mesuré pour compenser la latence supplémentaire introduite entre les horloges maître et esclave.

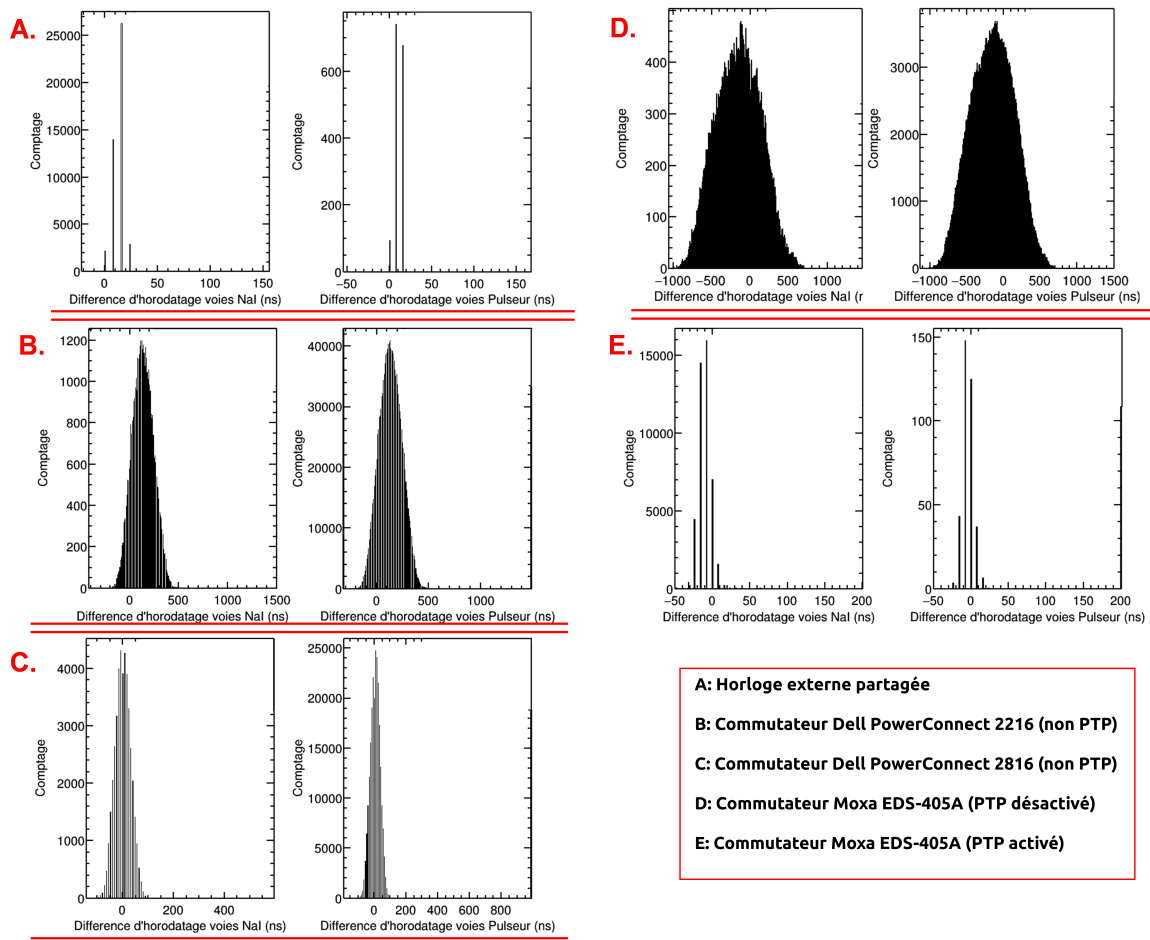


FIGURE 3.14 – Pour chaque couple d’histogrammes, les différences d’horodatages de chaque événement de coïncidences sont présentées à gauche pour les coïncidences 511 keV // 511 keV seulement et à droite pour les coïncidences voie pulseur / voie pulseur. Source utilisée : ^{22}Na , acquisition de 7200 secondes, sans blindage. La configuration utilisée (horloge externe ou distribution *via* le réseau) dans chaque cas est précisée dans l’encart rouge en bas à droite.

3.6 Algorithme d’analyse

3.6.1 Format des fichiers de données

L’acquisition en mode liste consiste à enregistrer successivement l’ensemble des informations relatives à chaque événement d’intérêt détecté sur une des voies d’entrée de la carte d’acquisition. Un fichier de données en mode liste répertorie donc l’ensemble des informations relatives aux événements enregistrés.

L’intérêt des acquisitions en mode liste est qu’elles permettent un post-traitement des données. En effet, toutes les informations ayant été enregistrées, on peut les analyser par la suite en faisant varier des paramètres qui classiquement devaient être fixés avant le début de l’acquisition (par exemple la largeur de la fenêtre temporelle de coïncidences).

Le format utilisé ici est le format en mode liste 0x400 : ce format permet de générer un fichier binaire dans lequel sont enregistrés les événements propres à chaque voie. Ces événements sont ainsi stockés séquentiellement. Ce format pourra être facilement adapté au futur format liste standard IEC63047 [Toivonen, 2016]. Le fichier commence par un en-tête, un bloc de 32 mots²¹, chacun d’une taille de 16 bits de type entier non signés. Le contenu de cet en-tête est explicité

21. En architecture informatique, un mot est une unité de base manipulée par un microprocesseur, de taille définie.

dans le tableau 3.3.

Mot	Valeur	Description
0	BlkSize	Taille du présent bloc (mots de 16 bits)
1	ModNum	Numéro de série du module Pixie-NET™ utilisé
2	RunFormat	Type de format utilisé (ici 0x400)
3	ChanHeadLen	Longueur de l'en-tête
4	CoinPat	Schéma de coïncidence
5	CoincWin	Fenêtre de coïncidence
6	MaxCombEventLen	Longueurs maximales des traces des 4 voies (exprimées en nombre de blocs)
7	BoardVersion	Version du module Pixie-NET™
8	EventLenght0	Taille des traces enregistrées sur la voie 0 (en bloc)
9	EventLenght1	Taille des traces enregistrées sur la voie 1 (en bloc)
10	EventLenght2	Taille des traces enregistrées sur la voie 2 (en bloc)
11	EventLenght3	Taille des traces enregistrées sur la voie 3 (en bloc)
12	SerialNumber	Numéro de série du module Pixie-NET™ utilisé
13 à 31	unused	Réservés

TABLEAU 3.3 – Contenu de l'en-tête d'un fichier binaire de type 0x400. D'après [XIA LLC, 2018].

À la suite de l'en-tête du fichier, chaque événement enregistré est stocké de façon séquentielle. À l'instar de l'en-tête du fichier, chaque événement est composé d'un bloc de 32 mots, chaque mot a une taille de 16 bits de type entier non signé. Ces 32 mots sont consignés dans le tableau 3.4.

Mot	Valeur	Description
0	EvtPatter	Taille du présent bloc (mots de 16 bits)
1	EvtInfo	Numéro du module Pixie-NET™ utilisé
2	NumTraceBlks	Nombre de blocs de données type Trace ADC suivant l'en-tête
3	NumTraceBlksPrev	Nombre de blocs de données type Trace ADC de l'événement précédent
4	TrigTimeLO	Horodatage, mot bas
5	TrigTimeMI	Horodatage, mot intermédiaire
6	TrigTimeHI	Horodatage, mot haut
7	TrigTimeX	Horodatage, 8 bits supplémentaires
8	Energy	Hauteur de pulse (numéro de canal)
9	ChanNo	Numéro de la voie touchée
10 à 15	PSA Values	Réservés
16 à 31	Reserved	Réservés

TABLEAU 3.4 – Contenu du bloc d'un événement dans un fichier binaire de type 0x400. D'après [XIA LLC, 2018].

Ici les informations d'intérêt sont le mot 8, qui contient l'amplitude de l'événement, le mot 9, qui contient la voie touchée (et donc dans quel détecteur l'événement a déposé son énergie), et les mots 4 à 7, qui contiennent tous une fraction de l'horodatage auquel l'événement s'est produit. La reconstruction de cette valeur se fait en utilisant la formule 3.12 :

$$\text{EventTime} = \frac{1}{F} (\text{TrigTimeLO} + 2^{16} \text{TrigTimeMI} + 2^{32} \text{TrigTimeHI} + 2^{48} \text{TrigTimeX}) \quad (3.12)$$

Où F est un facteur de conversion ($F=10^9$) qui permet d'avoir l'horodatage (« EventTime ») exprimé en seconde.

Si l'avantage du format de fichiers « mode liste » est de pouvoir effectuer un post-traitement des coïncidences, les fichiers deviennent vite très lourds²², car tous les événements sont enregistrés. Dans le cadre de ces travaux, la taille de chaque fichier de données excède souvent le gigaoctet, ce qui entraîne des temps de traitement et d'analyse importants.

Pour traiter de telles quantités de données, la classe *TTree* du logiciel d'analyse de données ROOT a été utilisée. Cette classe est optimisée pour réduire l'espace disque nécessaire au stockage des données et améliorer la vitesse d'accès à ces données. Un *TTree* peut contenir n'importe quel type de données, comme des objets et des vecteurs, en plus de tous les types de données standards (flottant, entier, chaîne de caractères, etc.). Cette classe permet de créer des arbres. Un arbre est un objet composé d'une ou plusieurs branches, chaque donnée pouvant être vue comme une feuille. Les données ne sont pas écrites de façon individuelle, mais collectées et écrites en « même temps », ce qui est particulièrement intéressant pour les mesures en coïncidences.

Dans ce travail, nous avons vu qu'un événement est composé de 32 données membres (horodatage, voie touchée, canal touché, etc.), de 16 bits chacune. Si l'on veut simplement connaître les événements en coïncidences, il faut :

1. Lire l'intégralité de l'événement en mémoire ;
2. Extraire seulement les données d'intérêt (horodatage, voie et canal touchés) ;
3. Comparer les horodatages par rapport à une fenêtre de coïncidence fixée ;
4. Remplir les branches de l'arbre (canal touché s'il y a coïncidence, valeur par défaut sinon).

Et refaire ceci pour chaque événement. Si l'on doit traiter des dizaines de millions d'événements, le coût en temps est intéressant.

Hors il n'est pas nécessaire de lire l'intégrité d'un événement à chaque fois : seules trois données membres nous intéressent (ici l'horodatage, la voie touchée et le canal touché). En utilisant la structure un arbre dont une branche contiendrait l'horodatage, une la voie touchée, et une autre le canal touché, il suffit alors de lire toutes les valeurs de ces trois branches, sans solliciter les branches voisines contenant les autres données membres de l'événement ; ce qui représente un gain de temps considérable (temps de traitement diminué d'un facteur).

Un logigramme simplifié du code d'écriture de l'arbre développé dans ces travaux est proposé en figure 3.15. Dans un premier temps, le script va ouvrir une communication SSH entre l'ordinateur d'analyse et chaque module Pixie-NETTM connecté au réseau (trois dans cet exemple), et ce afin de transférer les fichiers de données binaires vers l'ordinateur. Chaque fichier binaire va être parcouru événement par événement (un événement étant un bloc de 32 mots de 16 bits). Afin d'optimiser le temps de calcul (et pour éviter de devoir écrire des boucles multiples), les événements enregistrés sur chaque voie de chaque module sont tous stockés dans un vecteur commun (leur indice étant bien sûr conservé autre part). Ce vecteur commun est ensuite trié à l'aide de l'algorithme de tri *qsort*, appartenant à la bibliothèque standard du langage C++. Le tableau peut ensuite être parcouru de différentes manières. Par exemple, comme tous les événements sont classés dans l'ordre chronologique, on peut regarder si les n premiers événements ont une différence d'horodatage inférieure à une fenêtre de coïncidence fixée. Si oui, on les considérera comme coïncidents et on les stockera dans l'arbre. Si non, on leur attribuera une valeur par défaut et on les stockera également dans l'arbre (si on souhaite par la suite étudier des spectres directs, et non coïncidents).

22. Par rapport au stockage d'un simple histogramme.

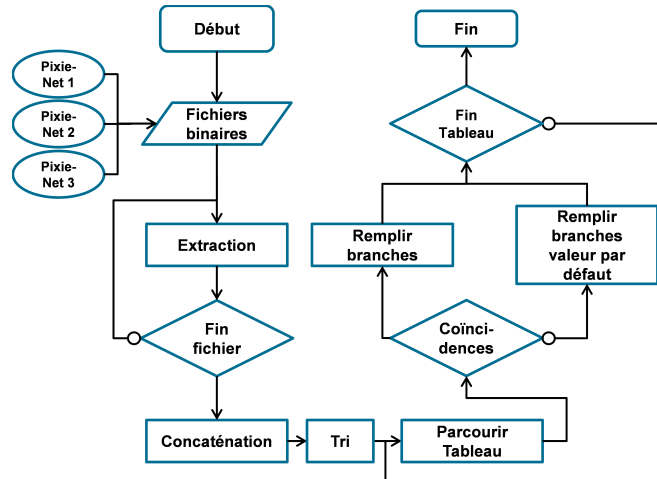


FIGURE 3.15 – Logigramme du code de traitement permettant l'écriture de l'arbre ROOT. Les notations utilisées sont celles de la norme ISO 5807.

Ainsi, toutes les données brutes sont écrites et classées de façon optimisée. Il suffit désormais de « gravir » branche par branche l'arbre créé. La valeur du numéro de canal est traduite en énergie suivant une fonction polynomiale propre à chaque branche (*i.e.* à chaque détecteur). Un logigramme relatif à ce script de lecture est présenté en figure 3.16. Pour plus de lisibilité, ce logigramme ne propose qu'une des fonctions du script développé : ici on ne s'intéresse qu'aux coïncidences. L'arbre est parcouru, les coïncidences stockées dans des histogrammes 2D, un comptage brut du nombre de coups dans chaque ROI propre des quatre radioxénons est effectué. Une fois la fin de l'arbre atteinte, les résultats sont stockés et enregistrés sous différentes formes (fichiers textes, histogrammes, etc.).

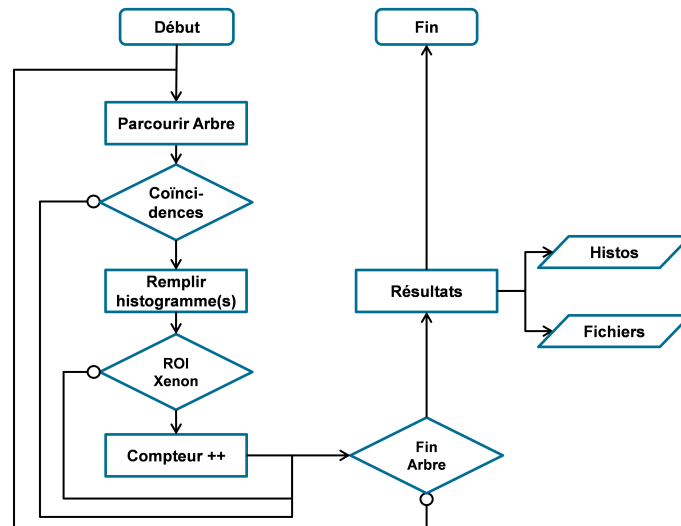


FIGURE 3.16 – Logigramme du code de traitement permettant la lecture de l'arbre ROOT. Les notations utilisées sont celles de la norme ISO 5807.

3.7 Automatisation des acquisitions et des analyses

À ce stade, le lecteur a pu remarquer que, bien que le réseau de communication soit compact, les différents protocoles de communication nécessaires ainsi que les différents langages informa-

tiques utilisés peuvent rendre l'acquisition et l'analyse complexes (voir tableau 3.5).

Module/Fonction	Protocole	Langage(s) script
Module d'acquisition Pixie-NET™	SSH	bash
Module Keysight DC Power Supply	Telnet	SCPI
Module HT DT5421HE	Telnet	expect, bash
Analyse	-	C++, ROOT

TABLEAU 3.5 – Protocoles et langages de communication utilisés dans le réseau développé. Le module Keysight DC Power Supply sera introduit en section 4.4, page 135.

De plus, les scripts doivent être exécutés de façon séquentielle dans un ordre précis depuis un terminal (soit en utilisant *exec*, soit avec un logiciel particulier).

Or l'une des contraintes posées sur le développement du système de détection est que son utilisation doit être accessible à n'importe quel opérateur non forcément familier avec ledit système. Une optimisation du procédé de communication, de la paramétrisation de l'acquisition, et de l'analyse sont donc obligatoires. Ainsi, un logiciel d'interface utilisateur a été développé avec l'interface de programmation applicative Qt, écrit en C++, et orienté objet. Le logiciel a été nommé *Margot System Software* (MSS).

Le logiciel MSS comporte deux interfaces principales : a) une interface « communication et paramétrisation » et b) une interface « analyse des données ».

Les fonctions principales de ce logiciel sont :

- Facilité : en assignant des fonctions précises à chaque bouton proposé, le fonctionnement interne est masqué à l'utilisateur. Le logiciel MSS est une boîte noire, et l'opérateur n'a pas à connaître ni à comprendre les actions qui se déroulent lorsqu'il appuie sur un bouton. Seuls quelques réglages préliminaires (durée d'acquisition, etc.) suffisent pour lancer une acquisition;
- Ergonomie : grâce aux classes de Qt, il est possible de suivre la progression de l'acquisition en utilisant un objet de type *QProgressBar*;
- Sécurité : les hautes tensions utilisées peuvent être source de danger pour les détecteurs. Le logiciel développé permet d'assurer la mise hors-tension de ces appareils si le programme est quitté de façon brute (lancement des scripts d'arrêt des hautes tensions si jamais le logiciel est quitté de manière brusque, etc.).

La partie « communication et paramétrisation » est visible en figure 3.17. Dès le lancement du logiciel, des *ping* vont diagnostiquer la connectivité réseau en envoyant des paquets à toutes les adresses IP statiques d'intérêt. Par la suite, l'interface centrale indiquera à l'utilisateur quels modules PN communiquent avec l'ordinateur de contrôle. L'opérateur peut également voir si toutes les alimentations sont actives. Un bouton permet de lancer une communication avec le commutateur réseau afin d'activer ou de désactiver les synchronisations PTP (photographie en haut à gauche). Un bouton supplémentaire ouvre une page web et permet de suivre l'évolution des spectres pendant l'acquisition, visible en bas à gauche (une page par module Pixie-NET™). Le bouton du dessous ouvre un onglet où l'utilisateur indique la durée d'acquisition qu'il souhaite. Une barre de progression affiche le temps restant avant la fin de l'acquisition (onglet central du bas). Enfin, l'utilisateur peut accéder à tous les paramètres des filtres numériques. Les valeurs nominales sont chargées par défaut (onglet de droite).

Une fois l'acquisition terminée, un script va permettre de transférer les fichiers de données binaires depuis chaque Pixie-NET™ jusqu'à l'ordinateur (l'opérateur peut choisir le dossier, le nom des fichiers, etc.) par protocole SSH.

La partie « analyse des données » est visible en figure 3.18. L'opérateur choisit quels fichiers de données binaires analyser. Un premier script lancé automatiquement va convertir les données binaires en fichier ROOT et les écrire dans une structure « en arbre ».

Dès la fin de ce script d'écriture, un deuxième script va parcourir l'arbre, créer les histogrammes d'intérêts (spectre 1D, spectres de coïncidences, etc.), créer des fichiers dans lesquels seront consignés le nombre de coups enregistré dans chaque ROI, informer l'utilisateur s'il y a eu une détection, etc.

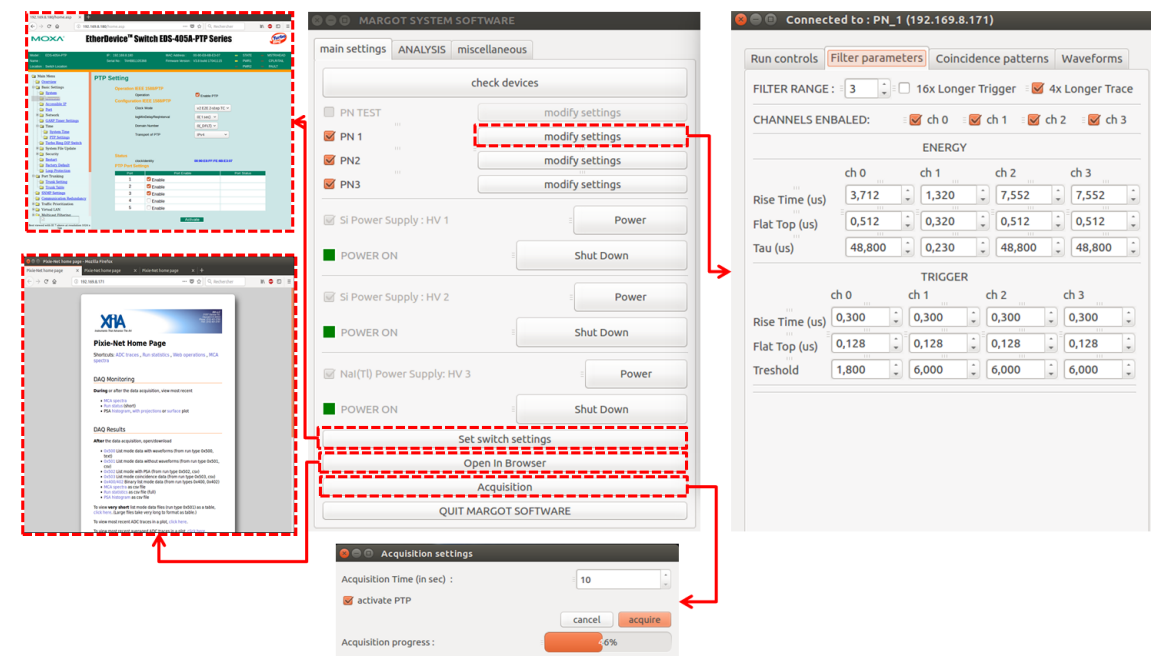


FIGURE 3.17 – Captures d'écran de la partie « communication/paramétrisation » du logiciel MSS développé dans ces travaux.

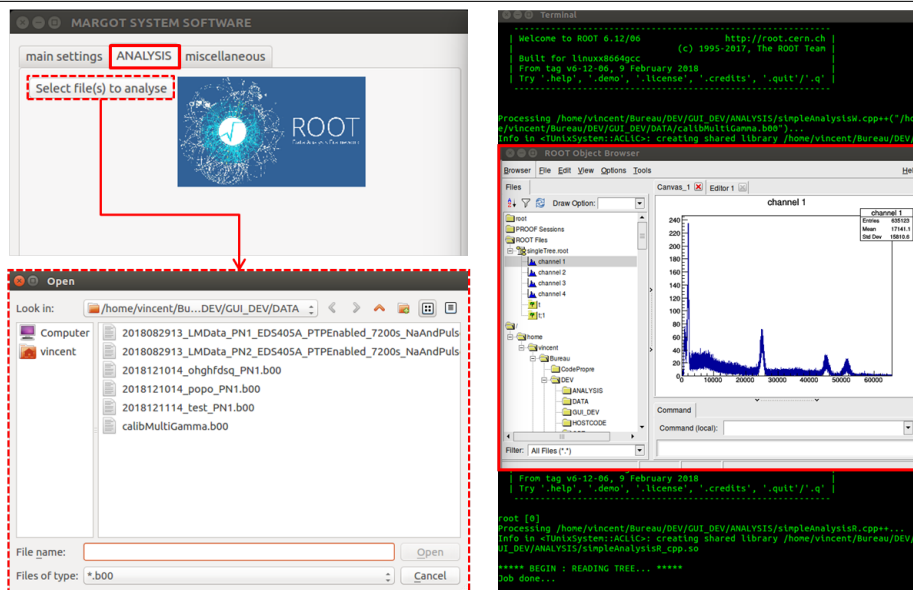


FIGURE 3.18 – Captures d'écran de la partie « analyse » du logiciel MSS développé dans ces travaux.

3.8 Test de la chaîne d'acquisition avec un prototype simplifié du système MARGOT

Il a été jugé judicieux de simuler et fabriquer un prototype très simplifié du système MARGOT, le rôle de ce prototype étant de vérifier la pertinence des résultats simulés (le code Geant4 développé étant le même pour le système MARGOT et ledit prototype, hormis la géométrie du détecteur et de la source) avant de valider la construction du système final.

Ce prototype simplifié, qui sera référencé en tant que « prototype I » dans la suite de cette étude, consiste en une cellule de mesure gaz en acier inoxydable dont les dimensions externes sont les mêmes que la PIXELBox. Une plaquette de silicium de surface $60 \times 60 \text{ mm}^2$ et de $500 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, segmentée en 4 pixels indépendants, est montée sur une carte en époxy (figure 3.19), elle-même placée à l'intérieur de la cellule. Un cache en acier inox est serti à l'aide d'un joint en indium contre l'une des faces centrales de la cellule; l'autre face étant recouverte par une fenêtre de carbone ultra-fine ($500 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) afin de ne pas atténuer le flux potentiel de photons X émis par un échantillon et mesurable par le détecteur NaI(Tl). La fenêtre d'entrée en aluminium (AL000650, $500 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) du détecteur NaI(Tl) est placée en contact de cette fenêtre de carbone (figures 3.20 et 3.21).

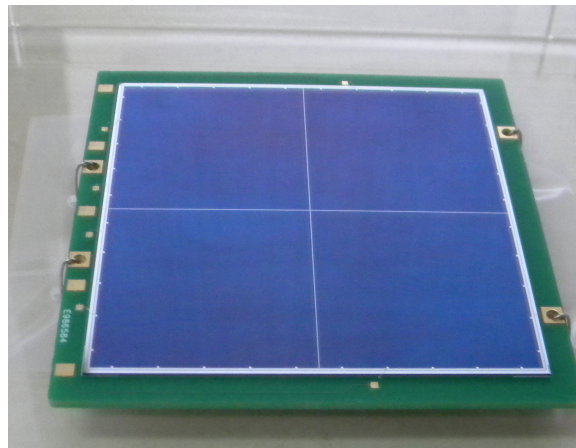


FIGURE 3.19 – Photographie de la plaquette de silicium segmentée en quatre pixels indépendants et montée sur circuit imprimé avant montage dans la cellule en acier inoxydable du prototype I.

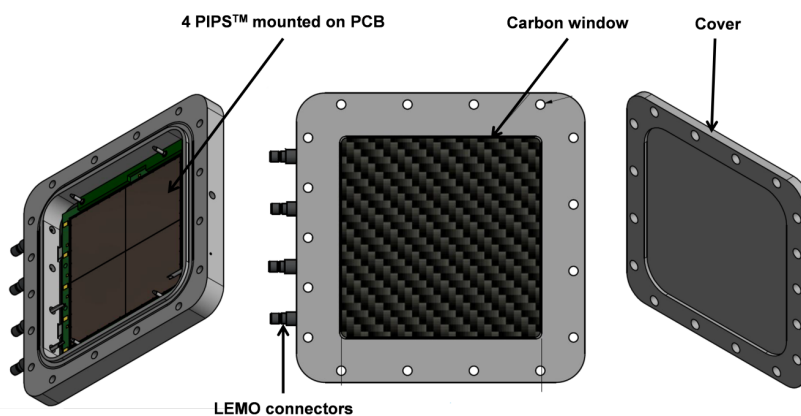


FIGURE 3.20 – Dessin industriel du prototype I réalisé par Mirion Technologies.

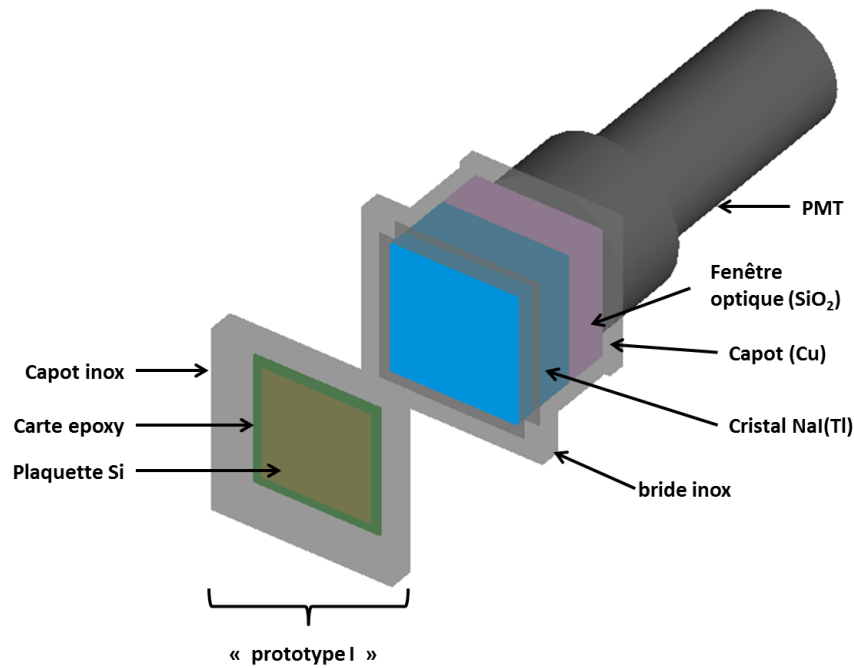


FIGURE 3.21 – Vue Geant4 du prototype I et du scintillateur NaI(Tl) associé. Les deux entités ont volontairement été éloignées pour plus de visibilité.

Le prototype I a également permis de :

- Tester expérimentalement l'étanchéité du joint indium. Un taux de fuite de $8,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ seulement a été mesuré expérimentalement (la méthode utilisée sera explicitée dans la section 4.2, page 128) ;
- Mesurer le courant de fuite et quantifier l'énergie de coupure des détecteurs au silicium ;
- Paramétrer les filtres de la chaîne d'acquisition numérique ;
- Valider les résultats simulés à l'aide d'étalons de xénon radioactifs.

Les résultats obtenus avec le prototype I sont présentés dans [Thomas et al., 2019a], joint en annexe F, page 217.

3.8.1 Étalonnage des paramètres de la chaîne d'acquisition

Les premiers paramètres à étalonner sur le Pixie-NET™ sont l'adaptation d'impédance de chaque voie, l'inversion ou non des signaux en entrée, le gain, l'*offset* (DC) et bien sûr τ , le temps de décroissance du signal, égal à la constante de temps du préamplificateur utilisé.

Étalonnage des voies NaI(Tl)

Les paramètres ayant le plus d'impact sur la résolution en énergie sont les paramètres des filtres numériques, particulièrement ceux du filtre lent (filtre énergie) [XIA LLC, 2018]. Le calcul de l'amplitude se faisant sur la différence entre deux moyennes (voir équation 3.6), plus le temps de montée du filtre est important, meilleure sera la résolution en énergie, mais la capacité de traitement diminuera sensiblement (empilement de signaux et augmentation du temps mort si on se situe à fort taux de comptage). Afin d'étalonner les détecteurs NaI(Tl), plusieurs valeurs ont été testées, et ce avec différentes sources radioactives afin de s'assurer que le réglage est correct sur toute la gamme énergétique de mesure. On observe sur la figure 3.22 que pour les faibles valeurs de temps de montée (*Rise Time* (RT)), la résolution en énergie se détériore fortement, puis reste

globalement stable pour des valeurs de temps de montée supérieures à 1,2 μs . En effet, pour une valeur de temps de montée trop faible, seule une portion du signal va être intégrée et l'information sera donc incomplète. Le temps de plateau (*Flat Top* (FT)) du filtre lent n'a lui quasiment aucune influence sur la résolution (figure 3.23).

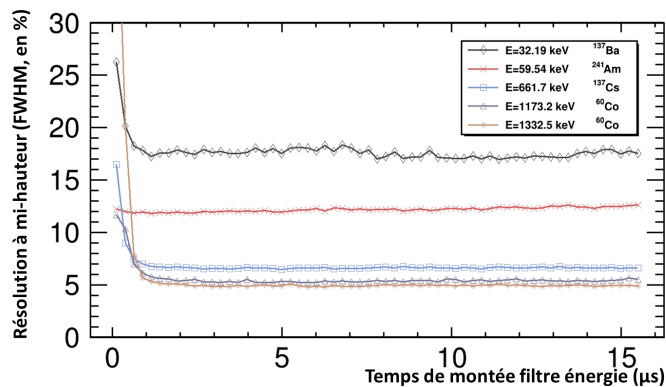


FIGURE 3.22 – Courbes d'étalonnage du temps de montée RT du filtre lent d'un détecteur NaI(Tl). Ce paramètre permet de régler la résolution en énergie des pics. La durée d'acquisition pour chaque point du graphe est de 1 h.

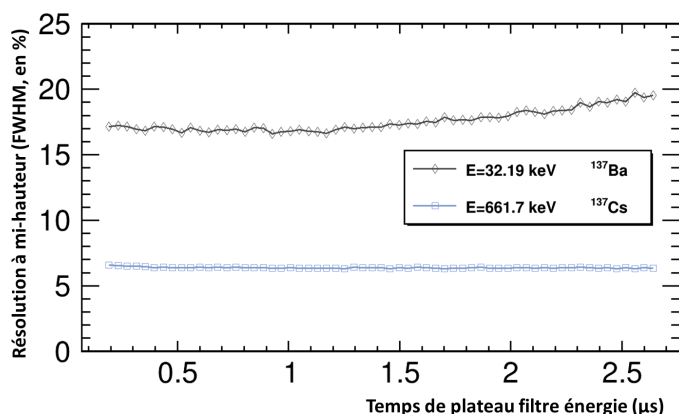


FIGURE 3.23 – Courbes d'étalonnage du FT du filtre lent d'un détecteur NaI(Tl). Ce paramètre n'a pas d'influence notable sur la résolution en énergie.

Pour le filtre rapide (filtre « temps »), le seuil de coupure doit être le plus bas possible. Cependant, s'il est trop bas, il ne filtrera pas les impulsions attribuables aux différentes sources de bruit électronique qui satureront la capacité de traitement de l'électronique numérique. S'il est trop haut, les événements à basse énergie seront alors perdus. Idéalement, la valeur optimale est celle permettant de faire disparaître les pics de bruit²³. Augmenter le temps de montée du filtre rapide permet de moyenniser le bruit sur des périodes plus longues, et donc de diminuer le seuil en énergie à appliquer. Enfin, augmenter le FT du filtre rapide aide à mieux déclencher (« trigger ») sur des impulsions dont le temps de montée est lent (ce qui n'est pas le cas dans cette étude).

Enfin, une valeur précise du temps de décroissance τ du préamplificateur est nécessaire, particulièrement à haut taux de comptage où les impulsions se chevauchent fréquemment. La constante

23. En pratique, il est nécessaire de prendre une valeur légèrement plus élevée que celle faisant disparaître le bruit électronique et ainsi de s'assurer de la stabilité du système. Par exemple, une augmentation de température peut augmenter l'amplitude du bruit électronique, ce qui entraînera une saturation du signal si le seuil de coupure était trop bas.

de décroissance des préamplificateurs utilisés étant de 50 μs , plusieurs valeurs ont été testées autour de cette valeur (de 45 à 55 μs par pas de 0,1). La figure 3.24 montre que ce paramètre n'a pas d'influence notable sur la résolution en énergie²⁴.

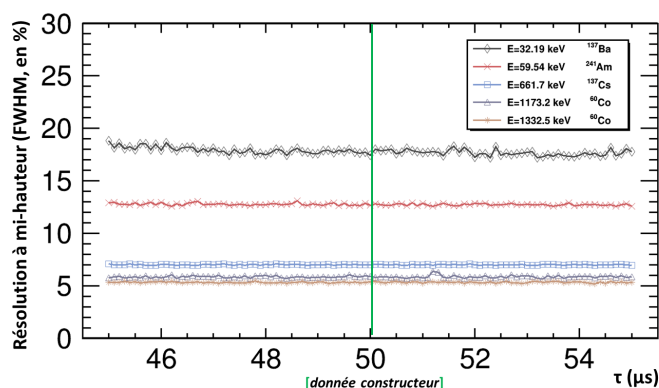


FIGURE 3.24 – Courbes de réglages du temps de décroissance du préamplificateur CAEN A1424 placé entre un détecteur NaI(Tl) et un module Pixie-NET™, autour de la valeur donnée par le constructeur. Ce paramètre n'a pas d'influence notable sur la résolution en énergie.

Les paramètres optimaux pour chaque détecteur à scintillation sont consignés dans le tableau 3.6. Bien que le scintillateur retenu soit le NaI(Tl), et afin de mener une étude comparative complète, le détecteur au CeBr₃ a également été testé.

Détecteur	Filtre lent		Filtre rapide		τ (μs)
	RT (μs)	FT (μs)	RT (μs)	FT (μs)	
NaI(Tl) 1	2,944	0,512	0,3	0,1	48,8
NaI(Tl) 2	2,944	0,512	0,3	0,1	48,8
CeBr ₃	3,712	0,512	0,3	0,1	48,8

TABEAU 3.6 – Valeurs optimales des paramètres des filtres du Pixie-NET™ pour les différents détecteurs utilisés.

Les résolutions en énergie obtenues avec ces jeux de paramètres sont consignées dans le tableau 3.7, et comparées aux valeurs typiques trouvées dans la littérature pour des cristaux de volume similaire et provenant du même fabricant [Scionix, 2016]. Le détecteur « NaI(Tl) 1 » présente des résolutions en énergie légèrement meilleures que le détecteur « NaI(Tl) 2 ». Dans les deux cas, les valeurs obtenues sont comparables à celles spécifiées par le constructeur.

Énergie (keV)	Résolutions obtenues (%)			Résolutions typiques (%)	
	NaI(Tl) 1	NaI(Tl) 2	CeBr ₃	NaI(Tl)	CeBr ₃
32,19	15,8	16,8	17,9	18	20
59,54	12,2	13,4	16,4	11	13
661,70	6,7	6,8	4,8	7	4
1173,2	5,5	6,3	3,8	NC	NC
1332,5	5,0	5,5	3,6	5	3

TABEAU 3.7 – Résolutions en énergie (exprimée en %) des différents scintillateurs utilisés. Chaque résolution a été calculée à partir d'une acquisition de 3 600 secondes, avec les paramètres de filtres optimaux pour chaque détecteur.

24. Cela est vrai seulement autour de la valeur de la constante de décroissance du préamplificateur utilisé; si on choisit une valeur aberrante, par exemple $\tau = 1 \mu\text{s}$, la résolution s'écroule.

Comparaison NaI(Tl) et CeBr₃

Afin de quantifier le bruit de fond et la radioactivité intrinsèque des deux scintillateurs potentiellement candidats pour le système MARGOT, une acquisition de 12 h, sans blindage, a été réalisée. Les deux détecteurs étaient placés à 30 cm l'un de l'autre afin d'être soumis à la même radioactivité ambiante, mais assez éloignés l'un de l'autre afin que la radioactivité de l'un n'influe pas sur la réponse de l'autre. Les spectres de bruit de fond obtenus et normalisés à la durée de l'acquisition sont présentés en figure 3.25. Le taux de comptage du CeBr₃ est bien plus élevé que celui du NaI(Tl), ce qui s'explique en partie par sa masse volumique plus élevée. Il absorbe donc plus facilement les particules cosmogéniques de haute énergie. On remarque également que le CeBr₃ a une radioactivité intrinsèque bien plus élevée que le NaI(Tl).

Les pics visibles sur le spectre dans la zone [0-1400] keV mettent en évidence une légère contamination à l'²³⁸U, à l'²²⁷Ac et au ²³²Th : en effet, tous les radionucléides responsables de la présence de ces pics en sont des descendants (voir section 1.3 page 19). On remarque également une importante contamination au ⁴⁰K en raison de la présence du pic caractéristique à 1461 keV (transition $\gamma_{1,0}(\text{Ar})$ de probabilité 10,6 %). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par [Lutter et al., 2013] et [Picado et al., 2014]. La contamination à l'actinium est un phénomène bien connu pour les cristaux de CeBr₃ (affinité chimique).

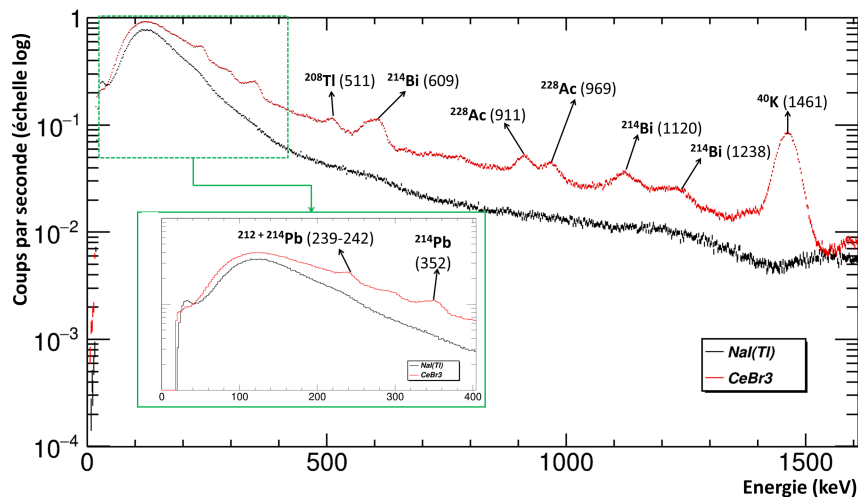


FIGURE 3.25 – Spectre de bruit de fond d'un détecteur NaI(Tl) (en noir) et du détecteur CeBr₃ (en rouge) utilisés dans ces travaux. L'encart en vert est un zoom sur la plage en énergie d'intérêt.

Les résultats obtenus permettent de conclure que le scintillateur candidat pour être couplé au prototype I ainsi que pour le système MARGOT est le détecteur NaI(Tl).

Pixels de silicium

Les mesures ont montré que les courants de fuite de chaque pixel de silicium étaient très faibles²⁵. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 3.8. En revanche, les préamplificateurs CAEN A1422 utilisés amènent un bruit électronique important. Un seuil de coupure doit donc être appliqué afin de ne pas saturer les acquisitions. Une fois les seuils de coupure déterminés expérimentalement puis appliqués, il est possible d'étudier l'influence du temps de montée du filtre lent sur la résolution en énergie (à l'instar des scintillateurs inorganiques). Pour ce faire, une large plage de valeurs de temps de montée a été étudiée.

25. Par rapport à leur grande surface.

Pixel ID	Courant de fuite (nA)
1	8,6 ± 0,3
2	7,4 ± 0,6
3	9,1 ± 0,5
4	3,4 ± 0,3

TABLEAU 3.8 – Courant de fuite mesuré des différents pixels de silicium.

Les pixels de silicium étant situés à l'intérieur du boîtier de la cellule échantillon, il n'est pas possible de les étalonner avec des sources émettrices de particules chargées, ces dernières étant absorbées par la fenêtre de carbone. De même, les photons émis à des énergies cinétiques supérieures à 100 keV n'ont qu'une probabilité infime d'être absorbés par le silicium, en raison de la faible masse volumique de ce matériau ($2,32 \text{ g cm}^{-3}$) et de leur épaisseur. Une source de ^{137}Cs , émettrice de photons à 32,0 keV (énergie pondérée des raies K_{α} (^{137m}Ba)), s'est avérée inefficace car le seuil de coupure appliqué est légèrement supérieur à 30 keV. Finalement, seule la source d' ^{241}Am a permis un premier étalonnage. Les résultats sont proposés en figure 3.26. On observe sur cette figure que la résolution du « Pixel 1 » est très dégradée pour des valeurs de temps de montée inférieures à 10 μs .

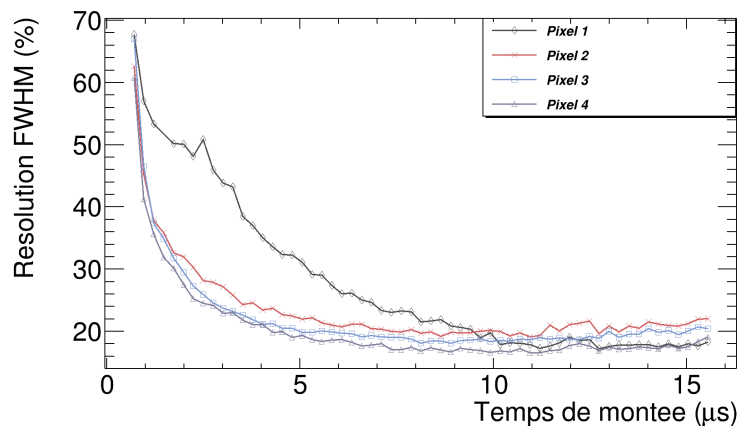


FIGURE 3.26 – Résolution en énergie à 59,5 keV (^{241}Am) des quatre pixels de silicium, en fonction du temps de montée du filtre énergie. Acquisition de 3 600 s pour chaque point.

3.8.2 Mesure d'un échantillon de ^{131m}Xe

Un échantillon standard ^{131m}Xe , fournit par la société autrichienne Seibersdorf Laboratories GmbH, a été injecté dans la cellule gaz du prototype 1. Les réponses de chaque détecteur sont présentées en figure 3.27. Une acquisition de 43200 secondes, sans blindage, a été menée. Sur l'histogramme de gauche, le pic à 30 keV est la superposition des raies K_{α} et K_{β} du ^{131m}Xe . Sur l'histogramme de droite, deux pics sont distincts : le pic relatif à l'émission $EC_{1,0K}$ à 129,6 keV, et le pic relatif à l'émission $EC_{1,0L}$ à 158,8 keV. L'histogramme de coïncidence est quant à lui donné en figure 3.28. La coïncidence principale $K_{\alpha+\beta}/EC_{1,0K}$ est clairement visible. La zone horizontale s'étalant de 30 à 120 keV témoigne d'un dépôt partiel en énergie de $EC_{1,0K}$ dans les pixels de silicium. Le pic $EC_{1,0L}$ visible sur la figure 3.27 n'apparaît pas ici car cette émission se fait en coïncidence avec un photon XL d'énergie comprise entre 3,6 et 5,3 keV, énergie inférieure à l'énergie de coupure du NaI(Tl). Ces résultats préliminaires ont permis d'estimer le rendement de détection FEP et le rendement de détection en coïncidences du prototype 1 pour le ^{131m}Xe , et de les comparer aux rendements simulés. Ces résultats sont consignés dans le tableau 3.9. Ces rendements FEP ont été calculés à partir de l'équation 3.13 : $R(E)$ est le rendement d'absorption totale du détecteur à l'énergie E , $N(E)$ est le nombre de coups enregistré dans le pic centré en E (pour

une largeur $\pm 2 \sigma$ ²⁶, après soustraction du bruit de fond), A est l'activité de l'échantillon (en Bq) en début de mesure, I(E) la probabilité d'émission d'une particule d'énergie E (en %), et t est la durée de la mesure (en secondes). De façon analogue, le rendement de coïncidence est calculé en utilisant l'équation 3.14, où $N(E_1, E_2)$ est le nombre de coup enregistré dans la surface centrée en E_1 (énergie du photon) en abscisse et en E_2 (énergie de l'électron) en ordonnée, et de longueur (respectivement de largeur) $\pm 2 \sigma$. $I(E_1|E_2)$ est la probabilité d'émission d'un photon d'énergie E_1 sachant qu'un électron d'énergie E_2 a été émis.

$$R(E) = \frac{N(E)}{A \cdot I(E) \cdot t} \quad (3.13)$$

$$R(E_1, E_2) = \frac{N(E_1, E_2)}{A \cdot I(E_1|E_2) \cdot t} \quad (3.14)$$

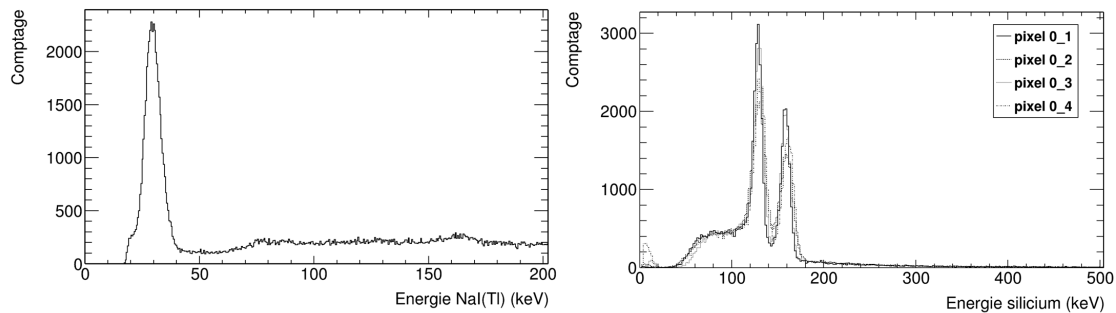


FIGURE 3.27 – Fonction de réponse des détecteurs du prototype 1 après injection d'un échantillon de ^{131m}Xe . Gauche : spectre en énergie du scintillateur NaI(Tl). Droite : spectre en énergie de chaque pixel de silicium. La durée d'acquisition est 43 200 secondes.

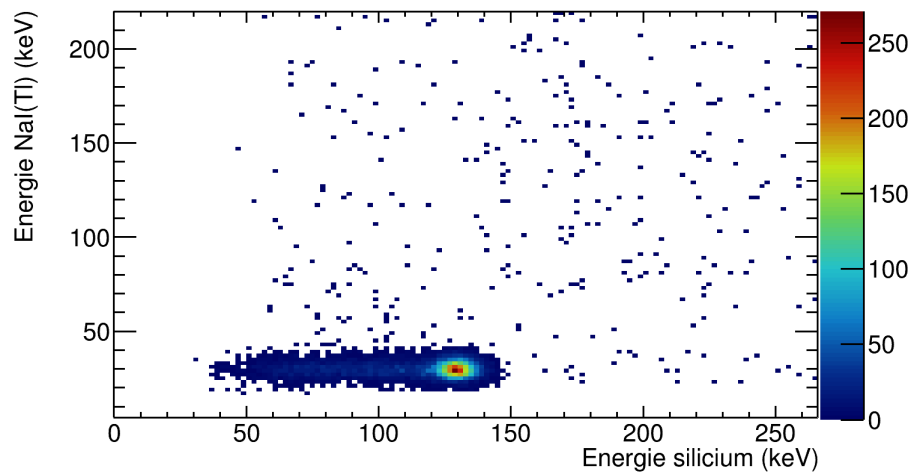


FIGURE 3.28 – Histogramme de coïncidences obtenu avec le prototype 1 suite à l'injection d'un échantillon de ^{131m}Xe . La durée d'acquisition est 43 200 secondes.

26. Écart-type de la distribution gaussienne relative au pic considéré.

	Rendement NaI(Tl) (%)	Rendement silicium (%)	Rendement de coïncidences (%)
Simulation	22,1	18,4	2,4
Expérience	23,2 ± 1,7	19,2 ± 1,4	2,6 ± 0,1
Écart (%)	4,7	4,2	7,7

TABLEAU 3.9 – Comparaison des rendements simulés et mesurés du prototype 1 pour les raies d'émission principales du ^{131m}Xe . Le rendement NaI(Tl) correspond au rendement de détection de la superposition des raies K_α et K_β . Le rendement silicium correspond au rendement de détection de la raie $EC_{1,0 K}$. Les incertitudes sur les résultats expérimentaux sont dues en majorité à l'incertitude sur l'activité de l'échantillon.

3.9 Synthèse

La chaîne d'acquisition développée est composée de trois modules d'électronique numérique (les PIXIE-NET™), de modules d'alimentation BT/HT, et de préamplificateurs. Afin de reconstruire les événements de coïncidences entre les différents modules Pixie-NET™, un réseau de communication PTP a été développé. Plusieurs commutateurs ont été testés; le switch MOXA EDS405-A a été retenu en raison de sa résolution temporelle.

Un prototype simplifié du système MARGOT a été modélisé et ses performances ont été simulées avec Geant4. Ce premier prototype a permis de :

1. Tester le réseau de communication développé (synchronisation temporelle);
2. Tester le logiciel d'analyse MSS;
3. Confronter les rendements de détection simulés et expérimentaux.

Les résultats mettent en évidence que le réseau de communication est opérationnel. Le logiciel MSS permet de calibrer la chaîne d'acquisition, alimenter chaque détecteur du prototype 1, lancer l'acquisition et analyser les résultats. Enfin, les rendements de détection du prototype 1 simulés et ceux mesurés sont en accord. Par conséquent, le projet concernant la construction du système MARGOT a été lancé. L'aboutissement de ce projet est le fruit de la collaboration de XIA LLC, Mirion Technologies et du CEA-DAM.

Malgré un retard de livraison conséquent (presque six mois), nous avons été en mesure de calibrer le système MARGOT et d'effectuer la majorité des tests prévus sur l'agenda prévisionnel. Les résultats obtenus font l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 4

ÉTALONNAGE ET PERFORMANCES DU SYSTÈME MARGOT

*« Sous couvert de reconstruction
du moi, les psychanalystes
procèdent en réalité à une
scandaleuse destruction de l'être
humain. »*

M. Houellebecq

Sommaire

4.1 Présentation du système MARGOT	126
4.2 Volumétrie et test d'étanchéité	128
4.3 Étalonnage en énergie	129
4.3.1 Pixels de silicium	130
4.3.2 Détecteurs au NaI(Tl)	132
4.4 Correction de la dérive en température	135
4.5 Optimisation de la fenêtre de coïncidences	139
4.6 Coïncidences silicium/silicium	141
4.7 Coïncidences NaI(Tl)/NaI(Tl)	142
4.8 Mesures de gaz étalons	143
4.9 Correction du temps mort dans les Pixie-NET™	145
4.10 Effet mémoire du système MARGOT	146
4.11 Limites de détection du système MARGOT	147
4.12 Activité Minimale Détectable (AMD)	148
4.13 Concentration Minimale Détectable (CMD)	149
4.14 CMD atteintes en condition MINOS	149
4.15 Comparaison aux autres systèmes de détection des radioxénons	151
4.16 Synthèse	153

4.1 Présentation du système MARGOT

L'assemblage du système MARGOT, composé de la PIXELBox (figure 4.1) prise en sandwich entre les deux détecteurs NaI(Tl), a été réalisé par Mirion Technologie (figure 4.2). Le système MARGOT et sa chaîne de mesure sont visibles sur la figure 4.3. Inspirée de la PIPSBox™, le tableau 4.1 compare ces deux cellules de mesure. Le seuil de coupure a été diminué d'un facteur 2,5 (principalement du fait de la segmentation), la surface active a été augmentée par un facteur 2,9, et le volume échantillon par un facteur 4,6. La suppression des fenêtres de carbone permet théoriquement de travailler en surpression avec la PIXELBox.

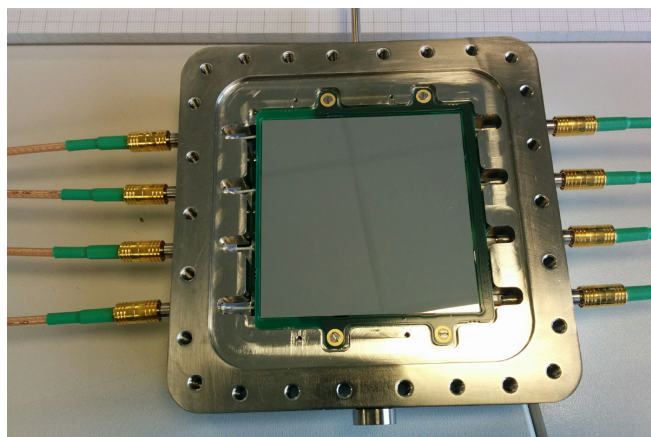


FIGURE 4.1 – Photographie de la PIXELBox avant assemblage. Le tube d'injection des gaz est situé en haut. Le bouchon pour l'insertion des sources d'étalonnage est visible en bas de l'image, l'étanchéité étant assurée par un joint torique élastomère de type *O-ring*.

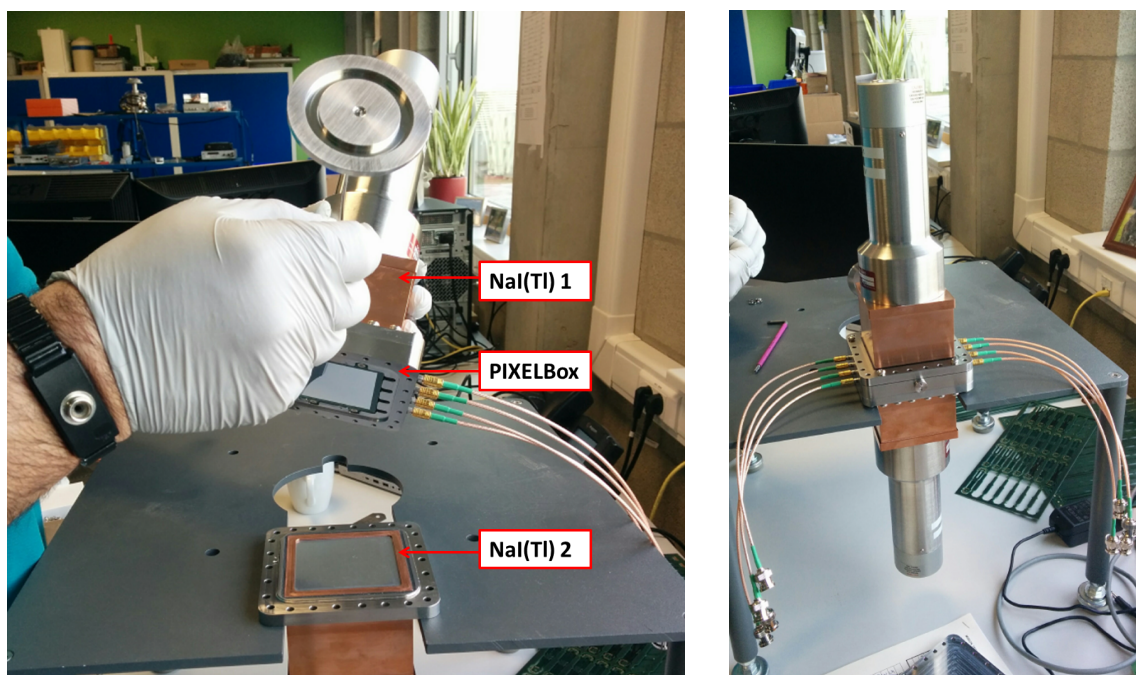


FIGURE 4.2 – Gauche : assemblage du système MARGOT dans le laboratoire de Mirion Technologies (Belgique). Droite : vue complète du système MARGOT après assemblage.

Tous les points techniques (caractéristiques des matériaux, PMT utilisés, connectique, câblage, etc.) sont exposés dans [Thomas et al., 2019b], joint en annexe F, page 229.

	PIPSBox™	PIXELBox
Nombre de signaux	2	8
Surface active Si (mm ²)	2 x 1232 = 2464	8 x 900 = 7200
Seuil de coupure (keV)	50	20
Volume échantillon (cm ³)	11,7	54,3 ± 1,2
Fenêtres de carbone	oui	non
Pression max de travail (bar)	1,2	2,0 ^a

TABLEAU 4.1 – Comparaison de la PIPSBox™ et de la PIXELBox.

a. Cette valeur est la valeur « théorique », spécifiée par le constructeur. Aucun test de rupture n'a été effectué au laboratoire pour la valider.



FIGURE 4.3 – Photographie du système MARGOT et de sa chaîne d'alimentation et de traitement du signal. Les câbles ont été retirés pour plus visibilité.

Avant de confronter les résultats expérimentaux à ceux simulés, plusieurs tests et étalonnages préliminaires ont été menés :

- La volumétrie a permis de mesurer précisément le volume total du système MARGOT, de calculer les volumes morts et ainsi d'en déduire le volume utile. L'incertitude sur le volume a également pu être quantifiée pour être prise en compte dans le calcul de l'incertitude globale relative à une mesure d'échantillon ;
- Les tests de fuite ont permis de calculer l'incertitude sur l'évolution de la pression (et ainsi de la quantité de matière) du gaz échantillon pendant une mesure ;
- Des acquisitions avec diverses sources d'étalonnage ont permis d'estimer les fonctions de réponse de chaque détecteur et ainsi d'affiner les simulations (correction de l'épaisseur des couches mortes des détecteurs au silicium, résolution en énergie, etc.) ;
- L'évolution des performances du système en fonction de la température a également été étudiée ;
- Des acquisitions de bruit de fond et des mesures d'échantillons de radioxénons ont permis de quantifier les performances du système MARGOT en termes d'AMD et de CMD.

Tous ces points sont abordés et détaillés dans le présent chapitre.

Remarque : toutes les incertitudes spécifiées dans la suite de ce chapitre sont des incertitudes élargies, avec un facteur d'élargissement k égal à 2.

4.2 Volumétrie et test d'étanchéité

Afin de mesurer précisément le volume interne du système MARGOT, ce système a été monté sur le banc de volumétrie du laboratoire. Le principe de ce banc est de relier un objet dont on désire connaître le volume interne à un circuit de transfert de gaz. Après avoir tiré le circuit et l'objet sous vide, un volume connu d'azote à pression donnée est alors injecté. En mesurant la pression du gaz dans le circuit suite à sa détente, on peut quantifier les différents volumes du circuit puis déduire le volume de l'objet relié à ce dernier. Sur la figure 4.4, on distingue une croix comprenant une vanne à chacune de ses extrémités, énumérées de 1 à 4. La vanne V1 connecte l'étalon d'azote au reste du circuit, V2 est reliée à un capteur de pression Baratron de la société MKS, V3 relie le circuit au système MARGOT, et enfin V4 relie le circuit à la pompe à vide. Une vue détaillée du banc de volumétrie, ainsi qu'une description du protocole et du calcul des volumes et incertitudes associées, sont proposées en annexe E page 191.

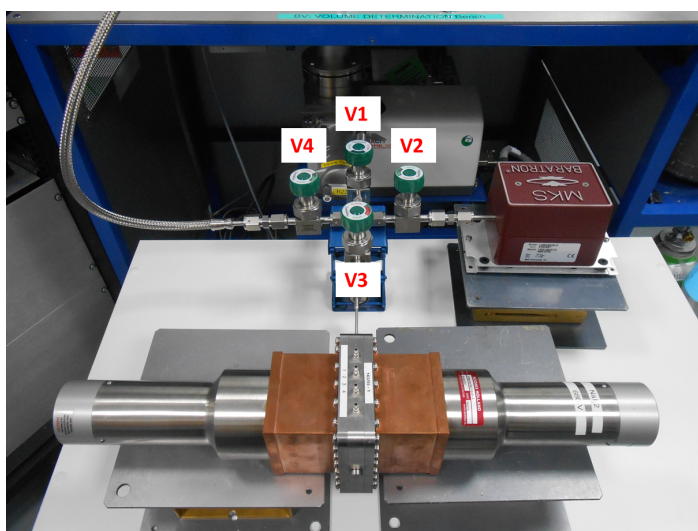


FIGURE 4.4 – Photographie du système MARGOT relié au banc de volumétrie du laboratoire.

Un volume interne total de $54,3 \pm 1,2 \text{ cm}^3$ a été mesuré pour le système MARGOT. Ce volume est composé de plusieurs « sous-volumes » :

1. Le volume du tube d'injection d'échantillon et de la vanne;
2. Le volume mort situé à chaque connectique interne;
3. Le volume mort nécessaire à l'injection de sources radioactives montées sur tige métallique (voir section 4.3);
4. Le volume utile (épaisseur du boîtier multipliée par la surface active des détecteurs au silicium);
5. Le volume mort dû à la surface de la carte époxy moins celle occupée par les détecteurs au silicium.

Les valeurs des différents volumes morts mesurés grâce au banc de volumétrie sont consignées dans le tableau 4.2. On appelle « volume mort » un volume dans lequel les produits des désintégrations radioactives qui auraient lieu ne pourraient pas atteindre l'un des détecteurs.

Finalement, le volume mort total est de $3,61 \pm 0,08 \text{ cm}^3$, soit 6,6 % du volume total. Cette valeur sera systématiquement prise en compte pour corriger le volume de gaz injecté lors de mesures d'échantillons gazeux radioactifs.

Élément	Volume (cm ³)	Contribution au volume total (%)
Tube d'injection	0,79	1,45
Vanne d'injection + raccords	0,95	1,75
Connecteurs	1,87	3,44

TABLEAU 4.2 – Contribution au volume mort des différents éléments présents dans la PIXELBox.

Pour quantifier l'étanchéité du système MARGOT, le système a été mis sous vide ($P = 4,2 \cdot 10^{-1}$ Pa) et l'évolution de la pression a été suivie pendant une semaine avec le baromètre MKS. Le taux de fuite moyen du système s'est avéré être de $7,1 \pm 1,0 \cdot 10^{-12}$ Pa m³ s⁻¹, valeur comparable au taux de fuite de la PIPSBox™, et suffisamment basse pour nos besoins : en considérant une acquisition de 12 h d'un échantillon à une pression de 1 bar, moins de 0,06 % de l'échantillon sera perdu pendant l'acquisition. De fait, la fuite pendant la mesure sera négligée.

4.3 Étalonage en énergie

Afin de pouvoir assurer un étalonage régulier de l'ensemble des détecteurs du système MARGOT, il a été choisi de perforer le boîtier central afin de pouvoir y insérer des sources étalons (visible sur la figure 4.1, page 126). Deux sources étalons ont été réalisées sur mesure par Eckert & Ziegler :

1. Une source d'²⁴¹Am, émetteur de photons γ à 59,5 keV : une faible proportion de ces rayons γ va être stoppée par les 500 μm de silicium et ainsi permettre un premier étalonage en énergie des huit pixels. Un générateur d'impulsions est ensuite utilisé afin d'obtenir d'autres points d'étalonage (on suppose ainsi que la réponse en énergie des détecteurs au silicium est linéaire sur la plage [0;1000] keV¹);
2. Une source de ¹³⁷Cs, émetteur de photons γ à 661,7 keV : ces rayonnements sont trop énergétiques pour être stoppés par une épaisseur de 500 μm de silicium; ils les traverseront et déposeront leur énergie dans les cristaux de NaI(Tl).

Ces sources sont encapsulées dans un capot d'acier inoxydable cylindrique de 0,5 mm d'épaisseur et montées sur support (figure 4.5). Des flacons en hostalène² d'étalons multi- γ (²⁴¹Am, ¹³⁷Cs et ⁶⁰Co) (matrice résine époxyde³) ont permis d'affiner les étalonnages en énergie des détecteurs au NaI(Tl) en plaçant ces sources à proximité des détecteurs.

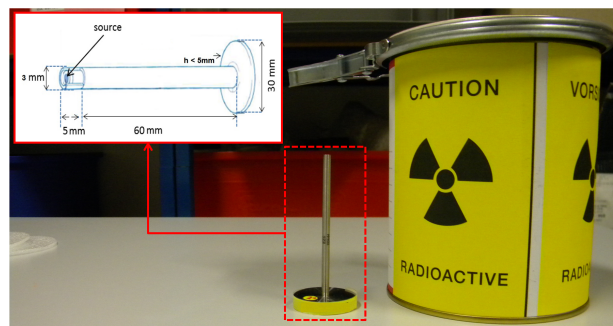


FIGURE 4.5 – Source radioactive sur mesure (Eckert & Ziegler) pour étalonner en énergie le système MARGOT. La source est directement insérée dans la cellule de mesure.

1. Cette hypothèse a été validée par la suite avec des mesures d'échantillons de radioxénons.
2. Appellation commerciale du polyéthylène.
3. Il s'agit d'une matrice équivalente eau, ce qui permet de corriger facilement l'auto-atténuation dans la source lors dans les simulations.

4.3.1 Pixels de silicium

La source ponctuelle d' ^{241}Am montée sur tige a été introduite à l'intérieur du volume échantillon du système MARGOT afin d'étalonner en énergie chaque pixel de silicium, pour une durée d'acquisition de 12 h, avec une énergie de coupure optimale (estimée à 20 keV). La réponse de chaque pixel est donnée en figure 4.6. Le pic à basse énergie sur la figure est attribuable aux photons X des atomes d'iode présents dans le NaI(Tl), dont le centroïde est à 32,4 keV [Bearden and Burr, 1967]. Ainsi, les photons γ à 59,5 keV émis par la source d' ^{241}Am arrachent des électrons par effet photoélectrique des couches profondes (K et L) des atomes d'iode du NaI(Tl). Lors du réarrangement électronique de ces atomes, des photons K'_{β_1} parviennent à s'échapper de la matrice des deux scintillateurs et déposent leur énergie dans les pixels de silicium. Ce phénomène n'intervient bien sûr qu'en surface des scintillateurs. Cette interprétation a été confirmée par simulation Geant4 (le rapport des surfaces de chaque pic étant comparable entre les résultats simulés et l'acquisition présentée ici, voir figure 4.7). Les photons X issus des autres éléments présents à proximité des pixels de silicium, comme le Na ($K_{\alpha} = 1,0$ keV), l'Al ($K_{\alpha} = 1,4$ keV) constituant les fenêtres d'entrée, le Cr ($K'_{\beta_1} = 6,0$ keV), le Fe ($K'_{\beta_1} = 7,0$ keV) ou le Ni ($K'_{\beta_1} = 8,2$ keV) - ces trois derniers éléments étant les principaux constituants de l'alliage en acier inoxydable de la PIXELBox - ont des énergies inférieures à l'énergie de coupure appliquée aux pixels de silicium et ne sont donc pas présents sur ce spectre. Enfin, les électrons de la couche K du Tl, élément dopant des scintillateurs, ont une énergie de liaison de 85,5 keV et donc supérieure à 59,5 keV. Ils ne peuvent par conséquent être arrachés. Les photons émis par réarrangement des couches supérieures (si un électron de la couche L a été arraché) ont des énergies inférieures à 16 keV et donc inférieures à l'énergie de coupure.

La raie $\gamma_{2,1}$ (^{237}Np) à 26,3 keV n'est pas visible sur le spectre car a) son intensité d'émission est faible (2,3 %) et b) l'atténuation dans le capot encapsulant la source est élevée à cette énergie (97,3 %, valeur obtenue par simulation⁴). Les quelques photons γ issus de cette transition sont donc noyés dans le pic K'_{β_1} de l'iode. Le capuchon de la source absorbe également tous les $\text{EC}_{2,0\text{L}}$ (^{237}Np) émis entre 37,1 et 41,9 keV ainsi que les $\text{EC}_{2,0\text{M}}$ (^{237}Np) émis entre 53,8 et 55,9 keV. Le pic de droite de la figure 4.6 est ainsi représentatif des transitions $\gamma_{2,0}$ non converties seulement.

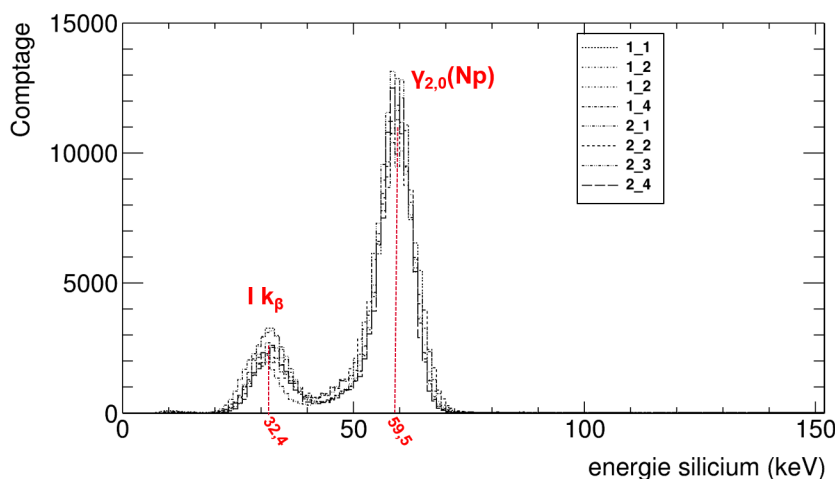


FIGURE 4.6 – Fonction de réponse de chaque pixel de silicium pour une acquisition de 12 h avec une source ponctuelle d' ^{241}Am insérée et centrée dans le volume source de la PIXELBox. Le pic à basse énergie est le pic d'échappement de la raie K'_{β_1} de l'iode contenue dans les deux scintillateurs.

Les résolutions FWHM de chaque pixel à ces deux pics, ainsi que les rendements de détection à 59,5 keV, sont consignés dans le tableau 4.3. Dans ce tableau, ainsi que sur la figure 4.6, les pixels

4. Voir figure 4.12 page 134 pour l'auto-atténuation à une énergie comparable (32 keV).

sont notés ainsi : [i]_ [j] ; i étant le numéro d'identification de la plaquette et j celui du pixel. Il est à remarquer qu'on ne peut pas directement corrélérer courant de fuite et résolution en énergie (par exemple, le pixel 1_1 présente le courant de fuite le plus élevé mais possède la troisième meilleure résolution en énergie sur les huit mesurées). En effet, la voie utilisée du préamplificateur, ainsi que le câble, influent sur la résolution mesurée.

Pixel ID	Résolution FWHM à 32,4 keV (keV)	Résolution FWHM à 59,5 keV (keV)	Courant de fuite (nA)	E_C (keV)
1_1	$9,18 \pm 0,05$	$8,91 \pm 0,03$	$12,2 \pm 0,1$	18
1_2	$10,14 \pm 0,07$	$10,10 \pm 0,03$	$6,1 \pm 0,1$	18
1_3	$10,01 \pm 0,08$	$10,28 \pm 0,03$	$3,9 \pm 0,1$	18
1_4	$8,30 \pm 0,05$	$8,07 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,1$	18
2_1	$10,45 \pm 0,07$	$10,61 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,1$	18
2_2	$11,42 \pm 0,09$	$11,37 \pm 0,04$	$2,3 \pm 0,1$	18
2_3	$9,71 \pm 0,09$	$9,80 \pm 0,03$	$2,7 \pm 0,1$	18
2_4	$8,82 \pm 0,05$	$8,86 \pm 0,02$	$1,7 \pm 0,1$	18

TABLEAU 4.3 – Les incertitudes sur les courants de fuite, mesurées avec les générateurs haute tension CAEN DT5521HE, sont celles données par le constructeur (± 100 pA) [CAEN, 2017]. E_C correspond à l'énergie de coupure appliquée.

Sur l'histogramme de la figure 4.7, les huit fonctions de réponse obtenues expérimentalement ont été cumulées en une seule réponse. Cette réponse est comparée aux simulations menées avec Geant4. L'histogramme du bas est le rapport spectre expérimental / spectre simulé. Ce rapport met en évidence que les fonctions de réponses sont quasiment identiques à l'énergie d'intérêt (59,5 keV), mais on remarque des disparités concernant le pic attribuable aux raies K'_{β_1} de l'iode. Cela s'explique par plusieurs raisons :

1. Dans la simulation, les huit pixels sont strictement identiques : mêmes dimensions, couche morte identique et composition identique (silicium pur sans le moindre contaminant), ce qui n'est pas le cas dans la réalité ;
2. La réponse de chaque silicium dans le domaine 30 keV diffère par rapport aux autres : cela est dû au fait que l'électronique (câble, voie des préamplificateurs) n'est pas strictement identique pour chaque signal ;
3. L'épaisseur de la couche morte a été surestimée dans la simulation.

Un écart de 17 % sur le comptage intégral dans la zone [20-40] keV est ainsi observé, alors qu'un écart de 4,3 % seulement est observé dans la zone [50-70] keV.

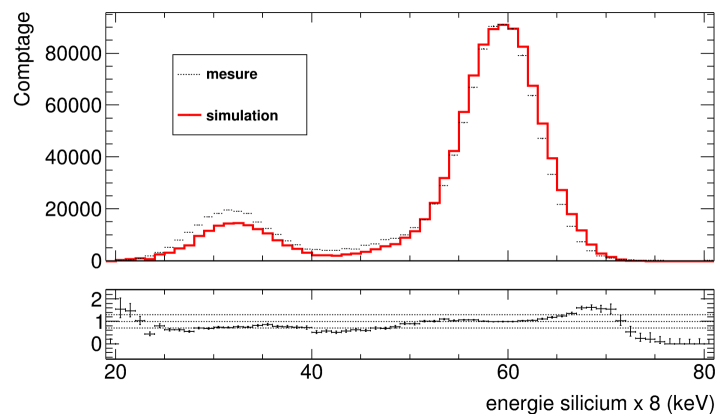


FIGURE 4.7 – Comparaison de la fonction de réponse globale des huit détecteurs au silicium simulée et mesurée. Le rapport des spectres simulés/expérimentaux est proposé au bas de la figure.

4.3.2 Détecteurs au NaI(Tl)

Les deux détecteurs NaI(Tl) ont été étalonnés en énergie à l'aide de la source multi- γ en flacon (figures 4.8 et 4.9) posée sur leur fenêtre d'entrée en aluminium ⁵. Leur résolution a par la suite été étudiée, ce qui a permis d'en déduire leur fonction $FWHM=f(E_{dep})$ et ainsi d'affiner les simulations. Après avoir réalisé l'étalonnage en énergie, le rendement de détection des détecteurs a été mesuré et confronté au rendement simulé à l'aide de la source de ^{137}Cs montée sur tige et insérée dans le volume interne du système MARGOT. Les résultats sont donnés en figure 4.10. L'intensité du pic à 32 keV du ^{137m}Ba (noyau fils du ^{137}Cs) est très faible devant celle de la transition $\gamma_{2,0}$ à 661,7 keV. En effet l'auto-atténuation dans la source doit ici aussi être considérée. La source utilisée est encapsulée dans 0,5 mm d'acier inoxydable, matériau ayant une masse volumique de $7,85 \text{ g cm}^{-3}$. Un écart entre les résultats expérimentaux et simulés de 4,2 % sur le comptage intégral dans la zone [20-40] keV est ainsi observé, alors qu'un écart de 2,3 % seulement est observé dans la zone [604-720] keV. Le pic de rétrodiffusion situé vers 200 keV est également très bien reproduit dans la simulation.

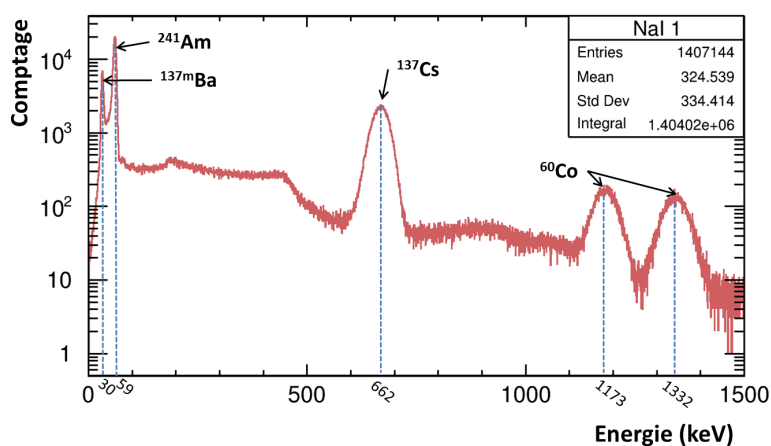


FIGURE 4.8 – Fonction de réponse du détecteur NaI(Tl) 1 pour une acquisition de 3 h avec la source ponctuelle multi- γ posée et centrée sur la fenêtre d'entrée du détecteur NaI(Tl) 1.

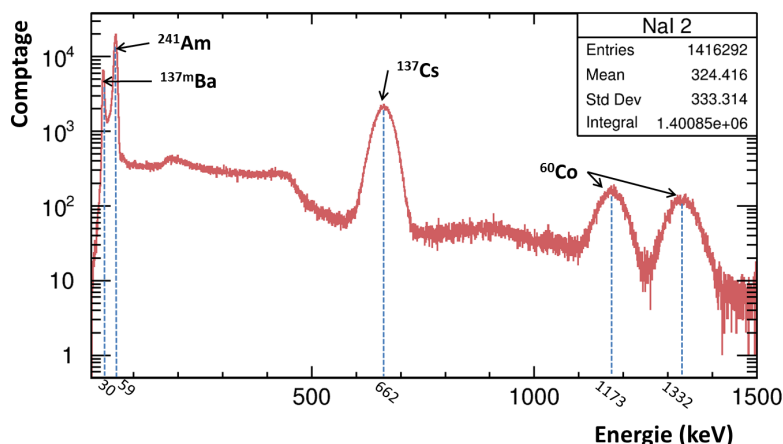


FIGURE 4.9 – Fonction de réponse du détecteur NaI(Tl) 2 pour une acquisition de 3 h avec la source ponctuelle multi- γ posée et centrée sur la fenêtre d'entrée du détecteur NaI(Tl) 2.

5. Ces mesures ont été effectuées avant l'assemblage des détecteurs NaI(Tl) avec la PIXELBox.

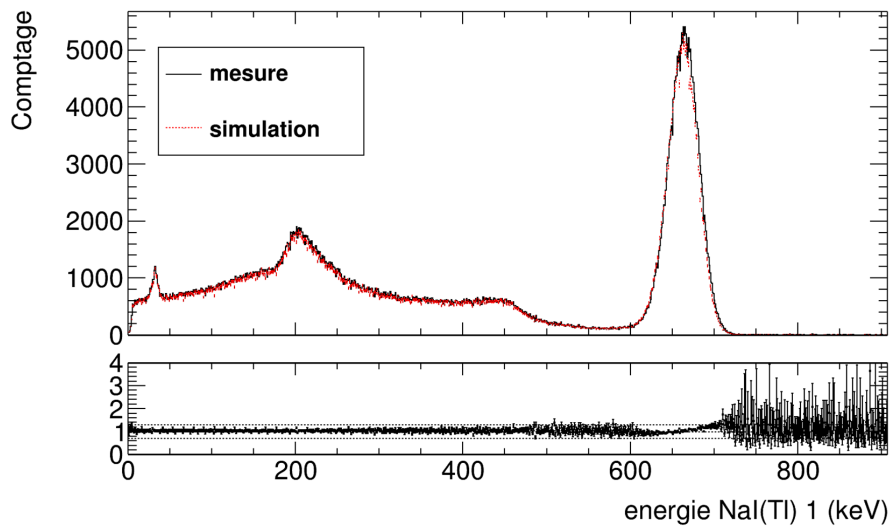


FIGURE 4.10 – Réponse du détecteur NaI(Tl) 1 simulée (en rouge) et expérimentale (en noir) pour une acquisition de 7 200 s avec une source ponctuelle de ^{137}Cs . L'histogramme du bas représente le rapport spectre simulé / spectre expérimental. Au delà de 800 keV, le rapport augmente significativement mais cela est dû à la très faible statistique de comptage à ces énergies (quelques coups seulement).

Ces coefficients d'auto-atténuation n'ont pas pu être directement déduits en étudiant l'énergie déposée dans la tige par la désintégration du ^{137}Cs . En effet, comme le montre la figure 4.11, les pics à 32,0 et 661,7 keV sont noyés dans le continuum $\beta_{0,2}$, chemin de désintégration principal du ^{137}Cs . En revanche, en générant un million de photons mono-énergétiques émis de façon isotrope à 32,0 keV puis à 661,7 keV (figure 4.12), il est possible de quantifier la proportion retenue dans la tige. Ainsi 95 % des photons émis à 32,0 keV par le réarrangement électronique du $^{137\text{m}}\text{Ba}$ ne parviennent pas à s'échapper de la tige. Concernant les photons émis à 661,7 keV, seuls 0,04 % sont absorbés dans la tige, ce qui explique une telle différence entre les intensités sur la figure 4.10 par rapport à une source ponctuelle standard (sans atténuation significative⁶).

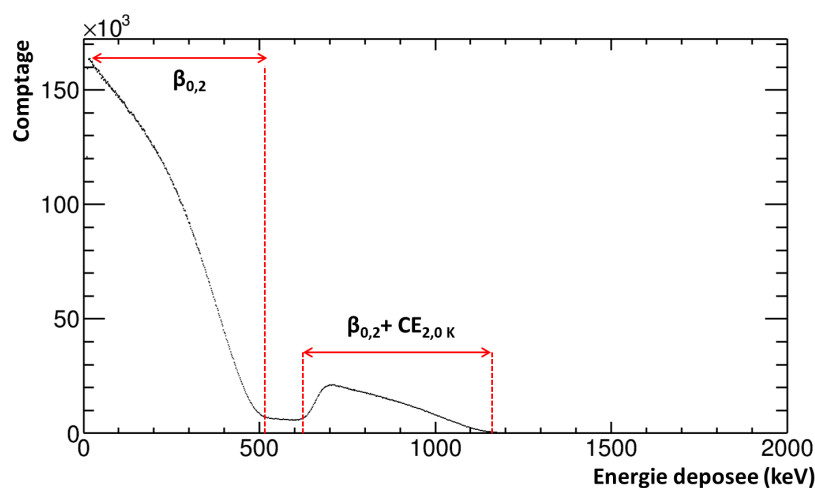


FIGURE 4.11 – Énergie déposée dans la tige en acier inoxydable du support de la source de ^{137}Cs par les désintégrations de ce dernier. 28 millions de désintégrations ont été simulés (correspondant à une acquisition de 7 200 s avec la source disponible au laboratoire).

6. Lors de leur fabrication, ces sources, dont le dépôt est ponctuel (diamètre de 3 mm), sont scellées à chaud entre deux feuilles minces de plastique de 125 mm d'épaisseur chacune [LEA CERCA, 2017].

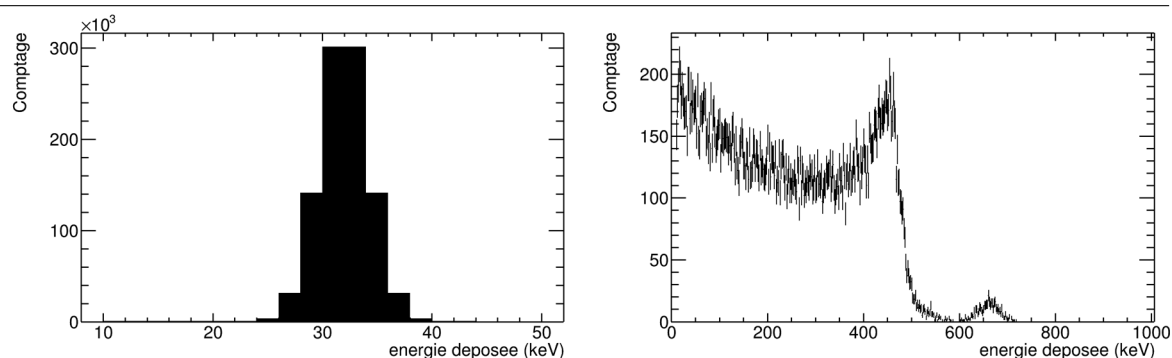


FIGURE 4.12 – Énergie déposée dans la tige en acier inoxydable du support de la source de ^{137}Cs . Gauche : simulation d'un million de photons à 32,0 keV. Droite : simulation d'un million de photons à 661,7 keV.

Enfin, le gain en rendement de détection au pic de pleine absorption dû à la prise en compte des diffusions Compton (dépôt multiple dans les deux détecteurs NaI(Tl)) a également été mesuré et comparé à celui obtenu par simulation. Les coïncidences des photons à 661,7 keV « avec eux-mêmes » sont mises en évidence sur la figure 4.13.

L'activité de la source était de 3,94 kBq en début de mesure, ce qui, pour une mesure de 7 200 s, représente un peu plus de $28 \cdot 10^6$ désintégrations. La période radioactive du ^{137}Cs (30,1 ans) étant grande devant la durée d'acquisition (7 200 s), la correction de la décroissance de la source pendant la mesure a été négligée ici. Pour une si faible activité, les corrections dues au temps mort sont négligeables. Deux précisions sont ici nécessaires pour expliquer les différences entre les deux spectres :

1. On remarquera sur l'histogramme de gauche de la figure 4.13 (simulation) une « traînée » caractéristique d'une distribution β en coïncidence avec les événements à 661,7 keV. Il s'agit de particules $\beta_{0,2}$ ($E_{\text{max}}=514,0$ keV) qui ont traversé la fenêtre d'entrée en aluminium et ont déposé leur énergie dans l'un des scintillateurs NaI(Tl) alors que le $\gamma_{2,0}$ associé a déposé son énergie dans le scintillateur voisin. Ces événements ne sont pas mesurés expérimentalement car la demi-vie du deuxième état excité du noyau de $^{137\text{m}}\text{Ba}$ est de 2,6 min, valeur largement supérieure à celle de la fenêtre de coïncidence (moins d'une μs).
2. On notera sur l'histogramme de droite de la figure 4.13 (mesure expérimentale) que quelques photons γ à 661,7 keV ont été mesurés en coïncidence, témoignant d'une désintégration de deux noyaux de ^{137}Cs dans la même fenêtre de coïncidence. Ces événements ne sont pas reproduits par simulation (Geant4 traitant les événements « un par un »).

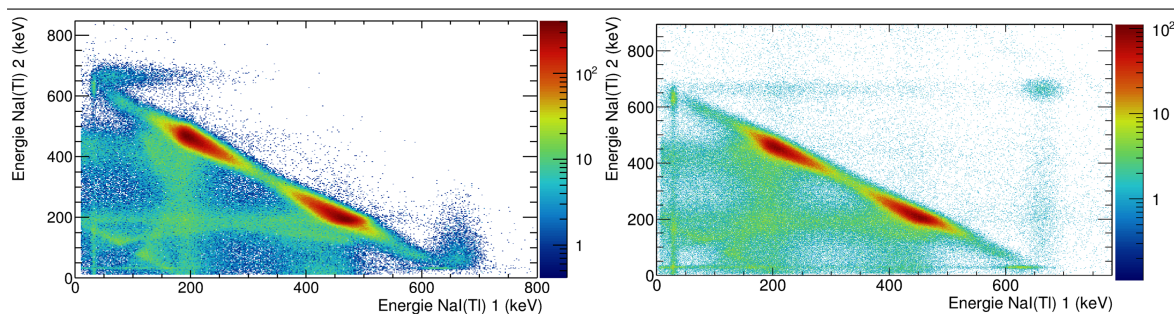


FIGURE 4.13 – Histogramme de coïncidences NaI(Tl) 1 / NaI(Tl) 2. Gauche : histogramme simulé sous Geant4. Droite : mesure expérimentale pour une durée d'acquisition de 7 200 s avec une source ponctuelle de ^{137}Cs insérée et centrée dans le volume échantillon du système MARGOT. L'antidiagonale est la signature des photons ayant effectué un dépôt d'énergie multiple dans chacun des deux scintillateurs. L'axe Z est en échelle logarithmique. Les maximums d'intensité correspondent au pic de rétrodiffusion (effet Compton).

Nous obtenons un rendement de détection en coïncidences NaI(Tl) 1 / NaI(Tl) 2 mesuré de $1,91 \pm 0,19 \%$ à 661,7 keV et un rendement de détection en coïncidences simulé de $1,96 \pm 0,11 \%$ à 661,7 keV. Les incertitudes données prennent en compte l'incertitude de l'activité spécifiée sur le certificat d'étalonnage des sources radioactives utilisées ($\pm 5 \%$).

4.4 Correction de la dérive en température

Le système MARGOT étant destiné à être un système de terrain et non de laboratoire, il sera amené à effectuer des mesures dans des environnements où la température peut fortement varier (localisation, cycle des saisons, etc.). L'influence de la température est donc un paramètre qu'il faut maîtriser et corriger de manière automatisée. Comme il l'a été explicité dans la section 2.5.1 page 51, la température a un impact sur la position du centroïde des pics d'un spectre γ , le décalage étant dû, dans le cas des scintillateurs, à la variation du nombre de photons de scintillation produits par le cristal par quantité d'énergie déposée et de la sortie du PMT.

Bien que la température affecte différents paramètres et propriétés physiques relatifs à un scintillateur de façon non-linéaire, la réponse de la variation du gain en fonction de la température peut elle être approximée comme quasi-linéaire ⁷.

Les variations de température affectent peu l'électronique d'acquisition. [Alexandrov et al., 2005] ont montré qu'après correction de la variation du gain due à la variation de température du cristal et de la sortie du photomultiplicateur, la position relative d'un pic n'oscillera que sur une plage de $\pm 2 \%$ sur la gamme de température $[-20; 60] \text{ } ^\circ\text{C}$, comme le montre la figure 4.14. La pente de $-0,03 \%$ $^\circ\text{C}^{-1}$ de la droite de régression linéaire visible sur cette figure est due seulement aux variations de l'électronique (préamplificateur + amplificateur), et a donc un impact dix fois moins prononcé que celui dû au cristal ($-0,3 \%$ $^\circ\text{C}^{-1}$).

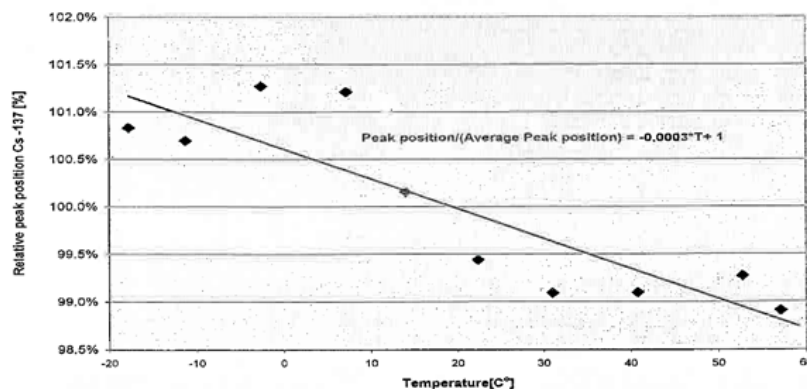


FIGURE 4.14 – Variation de la position relative du centroïde du pic à 661,7 keV après correction de la variation de la sortie du PMT et du rendement lumineux d'un détecteur NaI(Tl) (16"x4"x2"). Les variations observées sont dues à l'impact de la température sur l'électronique d'acquisition seulement (préamplificateur, câble, amplificateur). Image tirée de [Alexandrov et al., 2005].

Pour corriger ces dérives du gain, un capteur de température AD592, qui agit comme une source de courant haute impédance et dépendant de la température ($1 \mu\text{A } ^\circ\text{C}^{-1}$, précision $\pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$) et intégré aux PMT associés aux détecteurs NaI(Tl), est alimenté en continu (+5 V DC) par un générateur E36312A de chez Keysight Technologies. Ce générateur permet également d'enregistrer les variations du courant de sortie. Cet appareil a été intégré au réseau de communication développé (cf. section 3.5 page 101). Un code a été développé pour communiquer par protocole Telnet

7. Les fabricants de scintillateurs inorganiques indiquent généralement la dépendance en température du cristal par une variation du gain par degré de température, considérant donc la réponse linéaire sur une plage de température « standard », c'est-à-dire $[-25; 80] \text{ } ^\circ\text{C}$.

avec cet appareil de mesure et ainsi enregistrer le courant de sortie à une fréquence choisie par l'utilisateur⁸. Ce code est exécuté en parallèle de chaque acquisition, un temps de référence commun étant partagé afin que les horodatages des mesures effectuées soient synchrones. Une fois l'acquisition terminée, l'horodatage de chaque événement enregistré permet de retrouver la température à laquelle il a été enregistré, est ainsi corrigé sa valeur de canal. La réponse du capteur AD592 est parfaitement linéaire sur la plage [-45; +125] °C, comme le montre la figure 4.15.

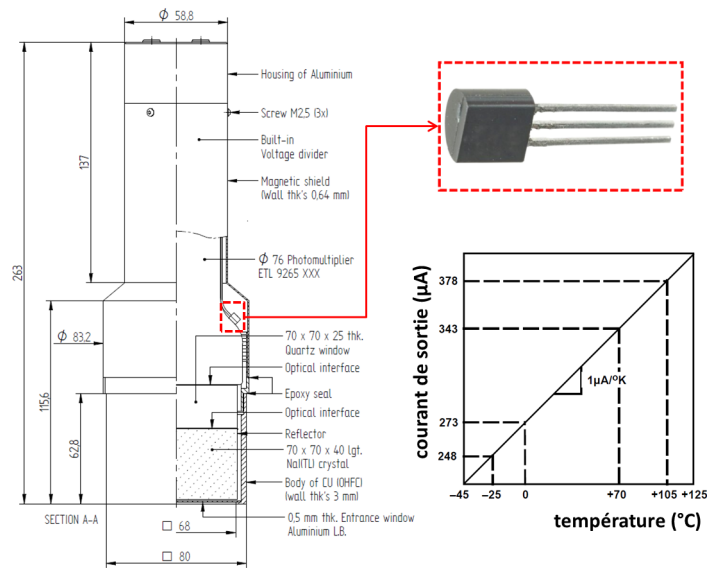


FIGURE 4.15 – Schéma d'un détecteur NaI(Tl) intégré au système MARGOT. L'encart en rouge est un zoom montrant le capteur AD592 intégré au photomultiplicateur. Le courant de sortie généré par ce capteur en fonction de la température du cristal est proposé en bas à droite.

Les détecteurs NaI(Tl) intégrés au système MARGOT ont été placés dans une enceinte climatique pendant 3 jours afin d'atteindre une température stable de 3 °C. Une source multi- γ en flacon a également été placée dans l'enceinte thermique. Afin d'éviter tout risque de condensation sur les détecteurs silicium, la PIXELBox a préalablement été tirée sous vide. Une fois la température stable, une acquisition de 3 600 secondes a été effectuée. La température a été enregistrée toutes les 10 secondes pendant la durée de l'acquisition. Le graphique supérieur de la figure 4.16 montre les variations de la température pendant l'acquisition. Ces faibles variations autour de 3 °C sont dues aux erreurs de précision du capteur de température ($\pm 0,5$ °C [Analog Devices, 2015]) et du générateur Keysight qui en mesure le courant de sortie (± 1 μ A [Keysight Technologies, 2019]). Le graphique inférieur de la figure 4.16 représente la variation de la position du centroïde des pics par rapport à leur position à 21 °C (température du laboratoire).

Cette variation est due aux variations de température du cristal (c'est-à-dire de son rendement lumineux) et aux variations de la sortie du tube photomultiplicateur, lui aussi sensible à la température (environ $-0,1$ % °C⁻¹). Les variations dues au préamplificateur ne sont pas prises en compte (le préamplificateur était placé en dehors de l'enceinte pendant la mesure) mais sont négligeables, comme l'ont montré [Alexandrov et al., 2005].

L'histogramme de gauche de la figure 4.17 est composé a) du spectre mesuré lorsque le détecteur était placé dans l'enceinte ($T = 3$ °C, histogramme noir) et b) du spectre mesuré à la température du laboratoire ($T = 21$ °C, histogramme rouge). Le décalage ΔG du pic à 661,7 keV est clairement visible. La routine développée en langage C++ permet de corriger ce décalage, en corrigeant chaque valeur de canal enregistrée par un facteur prenant en compte la température en-

8. Le script Telnet utilise le langage *Standard Commands for Programmable Instruments* (SCPI) pour communiquer avec l'appareil.

registrée au même instant que l'événement. La dérive du gain mesurée expérimentalement est de $-0,42\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, valeur en accord avec les données du constructeur (dérive NaI(Tl) $\approx -0,3\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, dérive PMT $\approx -0,1\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

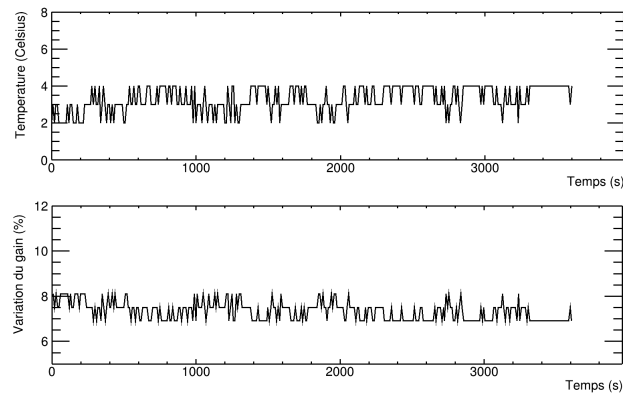


FIGURE 4.16 – Haut : Variation de la température du cristal placé dans l'enceinte thermique. Bas : dérive mesurée expérimentalement du centroïde des pics par rapport à leur position d'origine à $T = 21\text{ } ^\circ\text{C}$.

Après correction du spectre obtenu à $T = 3\text{ } ^\circ\text{C}$, le rapport des spectres met en évidence que la dépendance en température est linéaire sur toute la gamme de canaux proposée. Les rapports des canaux des histogrammes corrigés supérieurs à 20 000 sont élevés, ce qui s'explique par une très faible statistique de comptage à ces énergies.

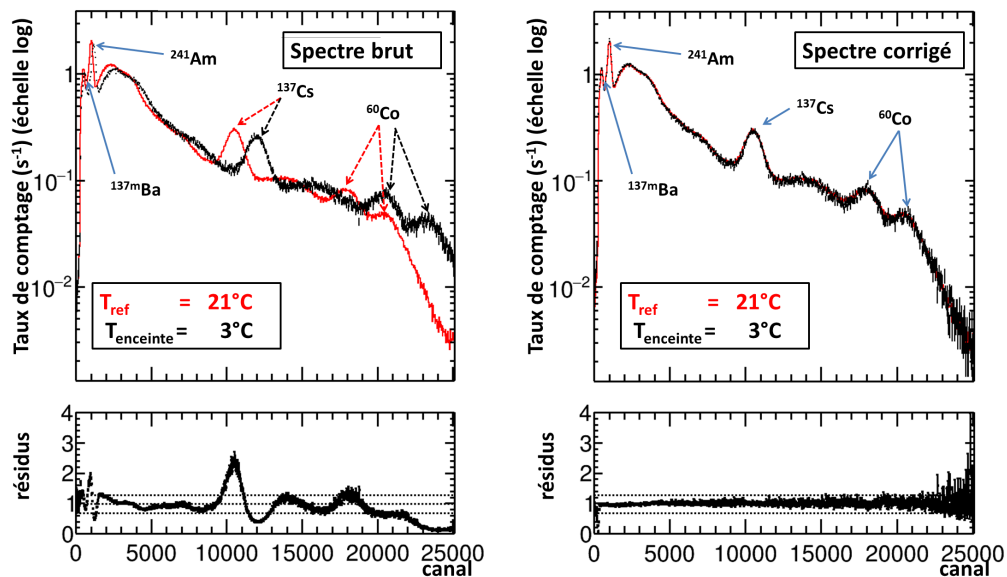


FIGURE 4.17 – Spectres obtenus avec l'un des deux détecteurs NaI(Tl) après insertion d'une source d'étalonnage multi- γ . Gauche : spectres bruts obtenus pour deux températures fixes. Droite : spectre noir normalisé à la $T=T_{\text{ref}}$. Le rapport des histogrammes est proposé en dessous de chaque spectre.

Une fois cette fonction d'étalonnage en température obtenue grâce à des mesures effectuées à plusieurs températures (3, 8, 15 et $21\text{ } ^\circ\text{C}$), les détecteurs NaI(Tl) et l'électronique associée ont été retirés de l'enceinte climatique pour être placés dans le laboratoire à température ambiante pendant 21 600 secondes, toujours en présence de la source multi- γ . L'évolution de la température du cristal est donné en figure 4.18. Le cristal atteint la température ambiante en un peu moins d'une

heure et demie. On remarquera que le premier point enregistré est déjà à 7 °C (au lieu de 3 °C), ce qui est dû au temps qui a été nécessaire pour sortir les instruments de l'enceinte et de les replacer sur le banc de mesure. La partie intéressante est cette montée en température entre 0 et 5 000 secondes : durant cet intervalle de temps, le gain va subir beaucoup de variations, se rapprochant peu à peu de la position du centroïde à 21 °C, ce qui se traduira sur le spectre brut par une légère dégradation de la résolution en énergie de chaque pic. La même fonction d'étalonnage en température a été appliquée au spectre brut enregistré. La figure 4.19 met en évidence l'efficacité de la méthode : sur l'histogramme de droite le spectre corrigé (en noir), reconstruit en post-acquisition à partir du spectre brut, se « confond » avec le spectre de référence (en rouge) obtenu à température fixe de 21 °C.

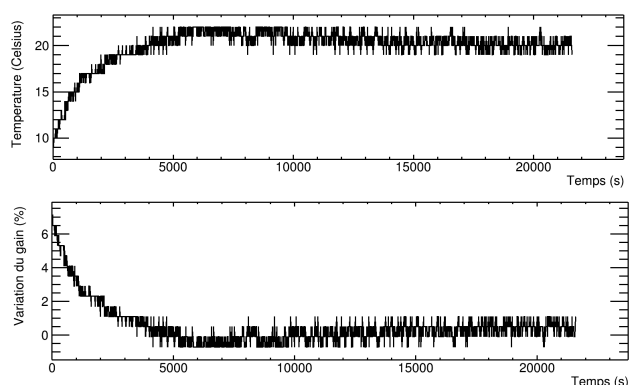


FIGURE 4.18 – Haut : Évolution de la température du détecteur NaI(Tl) une fois que l'ensemble a été sorti de l'enceinte thermique. Bas : correction à appliquer sur le centroïde des pics pour les recentrer à leur position à température ambiante.

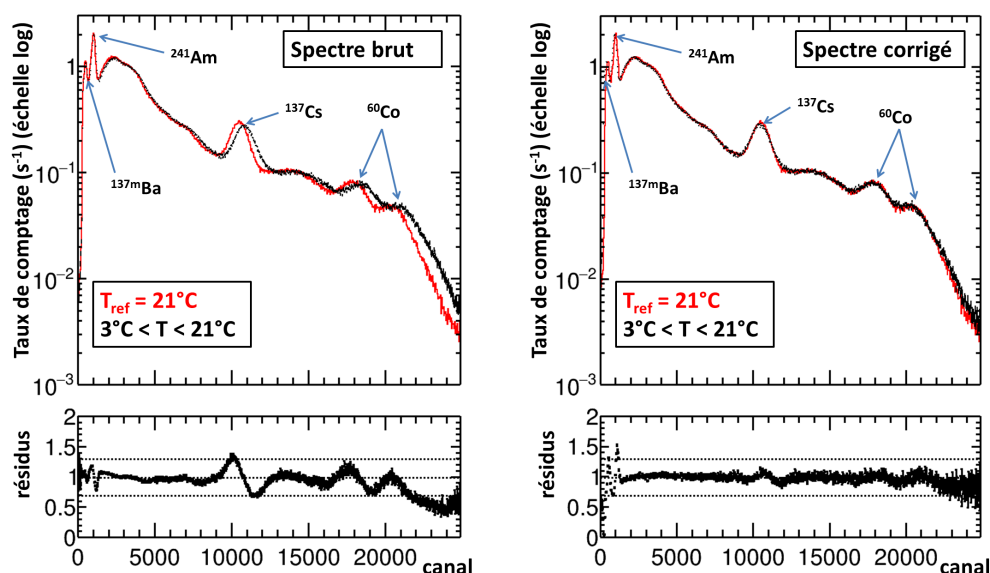


FIGURE 4.19 – Spectres obtenus pour des acquisitions de 21 600 secondes d'une source d'étalonnage multi- γ avec le détecteur NaI(Tl). Rouge : température stable pendant toute la durée de l'acquisition ($T \approx 21$ °C). Noir : température variable lors de l'acquisition (détecteur préalablement refroidis dans une enceinte climatique). Le spectre noir brut est visible à gauche. À droite, chaque événement composant le spectre brut a été corrigé.

4.5 Optimisation de la fenêtre de coïncidences

Réduire le plus possible la largeur de la fenêtre de coïncidences permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. En effet, plus cette fenêtre sera fine, plus les coïncidences fortuites seront rejetées, comme nous l'avons montré dans [Hennig et al., 2018] (voir annexe F, page 207). La largeur minimale de la fenêtre de coïncidences dépend de plusieurs paramètres :

1. Le délai écoulé entre l'interaction de la particule et le début de montée du signal ;
2. Le délai écoulé entre l'émission d'une particule β et l'émission du photon γ (demi-vie du premier niveau excité du noyau fils) dans le cas du ^{133}Xe et du ^{135}Xe ;
3. Le délai écoulé entre l'émission de l'électron de conversion et l'émission du photon X suite au réarrangement électronique de l'atome dans le cas du $^{131\text{m}}\text{Xe}$ et du $^{133\text{m}}\text{Xe}$;
4. Le temps de collecte des porteurs de charge ;
5. La dispersion en temps due à la synchronisation PTP.

Bien sûr, ces différents délais peuvent être corrigés en induisant un retard temporel entre les détecteurs. Le paramètre impactant n'est donc pas le délai en tant que tel, mais la largeur de la distribution temporelle de ce délai. Enfin, il faut s'assurer que le comptage net d'un échantillon obtenu avec une fenêtre très fine reste identique au comptage net de la même mesure obtenue avec une fenêtre élargie ; et ce afin de ne pas perdre des événements d'intérêt. [Paradis, 2016] a montré que, dans le cas d'un système de détection Ge/NaI(Tl), la distribution temporelle des coïncidences était corrélée à l'énergie déposée. Considérant le cristal de germanium utilisé dans ses travaux, de 3 cm de hauteur, la fenêtre de coïncidences dépendait de l'énergie de la particule incidente : plus cette énergie est faible, plus le temps de collection des charges est important. En effet, une particule faiblement énergétique déposera son énergie en surface du cristal, et les trous auront une distance non négligeable à parcourir pour atteindre l'anode. En revanche, une particule énergétique déposera son énergie dans une zone plus profonde du cristal, réduisant ainsi la distance nécessaire à parcourir pour que les porteurs de charges atteignent leurs électrodes respectives.

Dans le cas de ces travaux, l'épaisseur de silicium est de 500 μm . Les trous étant les porteurs de charges avec la mobilité la plus faible [Knoll, 2010], ce sont eux qui déterminent le temps de collecte. Hors pour une épaisseur de 500 μm , il faudrait un peu moins de 5 ns à un trou pour parcourir une telle distance. Cette valeur sera prise comme largeur de distribution temporelle dans un pixel de silicium (surestimation).

Concernant les détecteurs NaI(Tl), le délai entre l'interaction d'une particule incidente dans le cristal et sa détection est composé de :

1. La localisation de l'interaction dans le cristal. Plus l'interaction se fera en profondeur, moins les photons de luminescence auront à parcourir de distance pour atteindre la photocathode. Mais étant donné la valeur de la célérité des photons, ces différences dues à la localisation sont négligeables ;
2. Le délai de fluorescence, négligeable également (de l'ordre de la nanoseconde) ;
3. Le temps nécessaire aux photoélectrons pour parcourir la photocathode et atteindre la première dynode, soit plusieurs centaines de ns suivant la localisation de l'interaction (et donc la distance à parcourir pour atteindre la première dynode) ;
4. Le temps nécessaire aux photoélectrons accélérés dans le PMT pour atteindre la cathode, appelé « temps de transit » (quelques centaines de ps suivant le nombre de dynodes du PMT, [Hamamatsu Photonics, 2016]) ;
5. Le délai nécessaire à l'électronique pour traiter le signal (en particulier les préamplificateurs).

Enfin, les demi-vies des états isomères considérés sont également très courtes : 6,28 ns pour le premier niveau excité du noyau de ^{133}Cs (fils du ^{133}Xe) [Khazov et al., 2011] et 0,28 ns pour le

premier niveau excité du noyau de ^{135}Cs (fils du ^{135}Xe) [Singh et al., 2008]. Concernant les coïncidences EC/ $K_{\alpha+\beta}$ -X des deux radioxénons métastables ($^{131\text{m}}\text{Xe}$ et $^{1313\text{m}}\text{Xe}$), le délai de l'émission de photon X suite à l'éjection d'un électron de conversion est « négligeable » (10^{-11} à 10^{-14} s [Rutgers University, 2008]).

Concernant la synchronisation PTP, la précision temporelle (FWHM) mesurée entre PN1⁹ et PN2 est de $36,0 \pm 0,1$ ns, celle entre PN1 et PN3 de $40,5 \pm 0,1$ ns et celle entre PN3 et PN1 est de $44,1 \pm 0,1$ ns (voir figure 4.20). La synchronisation n'a donc pas d'impact majeur sur la largeur de la fenêtre de coïncidences.

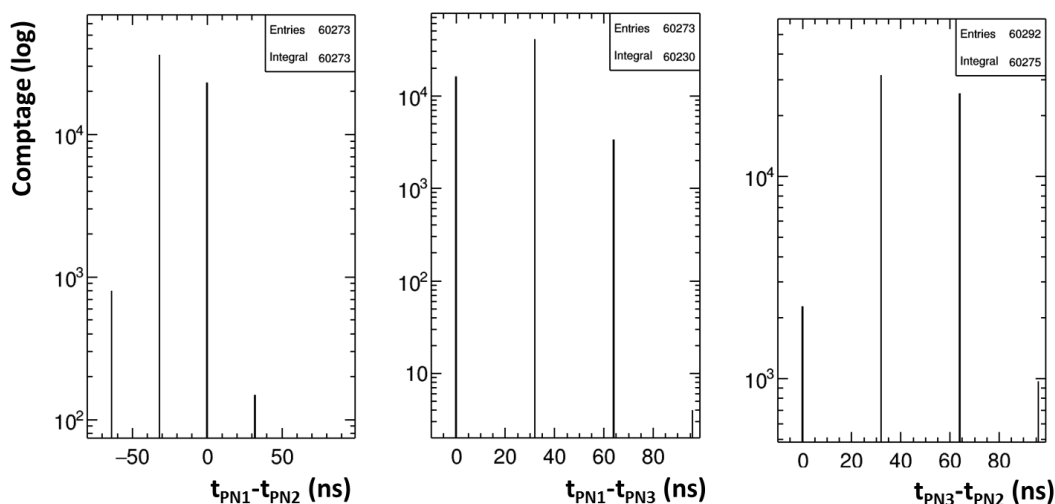


FIGURE 4.20 – Différences d'horodatage mesurées entre les trois modules Pixie-NET™. Les détecteurs NaI(Tl) sont reliés au PN1, les 4 pixels de silicium de la plaquette 1 au PN2, et les 4 pixels de silicium de la plaquette 2 au PN3. Acquisition de 600 s avec un générateur de pulse ($F=100$ Hz).

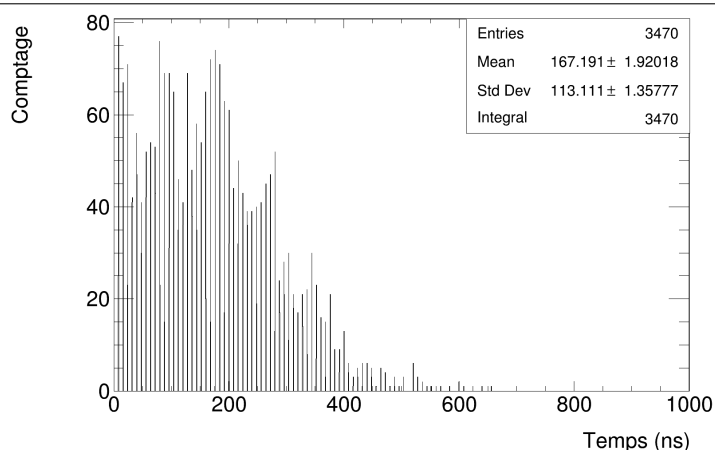


FIGURE 4.21 – Différence des horodatages des coïncidences K_{α} -X/K-CE ($^{131\text{m}}\text{Xe}$) enregistrés par deux modules Pixie-Net™.

Afin d'estimer la largeur de la fenêtre de coïncidences nécessaire pour reconstruire tous les événements d'intérêt, un étalon gazeux de $^{131\text{m}}\text{Xe}$ ¹⁰ a été injecté dans le volume de la PIXELBox. Afin de se dispenser au mieux des coïncidences fortuites, seuls les événements compris dans la

9. Abréviations de « Pixie-NET™ 1, Pixie-NET™ 2, etc.

10. La mesure de cet échantillon sera décrite en détail dans la section 4.8, page 143.

plage d'énergie d'intérêt ont été considérés : entre 25 et 35 keV pour les détecteurs au NaI(Tl) (photon K_{α} émis par le ^{131m}Xe) et entre 120 et 138 keV pour les détecteurs au silicium (électron $ec_{1,0K}$ émis par le ^{131m}Xe). Nous avons tracé la différence d'horodatage de tous ces événements. Les résultats sont présentés sur la figure 4.21 et mettent en évidence qu'une largeur de fenêtre de coïncidences de 800 ns est suffisante pour récupérer tous les événements d'intérêt.

4.6 Coïncidences silicium/silicium

Le simple fait de modifier la position (verticale ou horizontale) du système MARGOT a une très forte influence sur le spectre de bruit de fond en coïncidences. Ceci est dû à l'interaction des muons cosmiques avec les différentes parties du système. L'impact le plus notable concerne les coïncidences entre pixels de silicium. Pour simplifier, si l'on considère que la direction du flux de muons cosmique est normale à la surface du sol, alors la surface des plaquettes (composées de 4 pixels) de silicium exposée est de 3600 mm^2 , et les deux plaquettes seront situées l'une en dessous de l'autre. Hors, si les plaquettes sont placées à la verticale, leur surface exposée n'est plus que de 30 mm^2 , et les deux plaquettes seront placées l'une face à l'autre. La probabilité d'interaction d'un muon avec les deux plaquettes s'en trouve réduite.

Deux acquisitions de mesure de bruit de fond ont été menées : une en positionnant le système de façon à ce que la surface des détecteurs au silicium exposée aux rayons cosmiques soit maximale; l'autre de façon à ce qu'elle soit minimale. La durée de chaque acquisition était de trois jours. On observe sur la figure 4.22 un spectre caractéristique des rayonnements cosmiques interagissant avec des plaquettes de silicium [Cagniant, 2015].

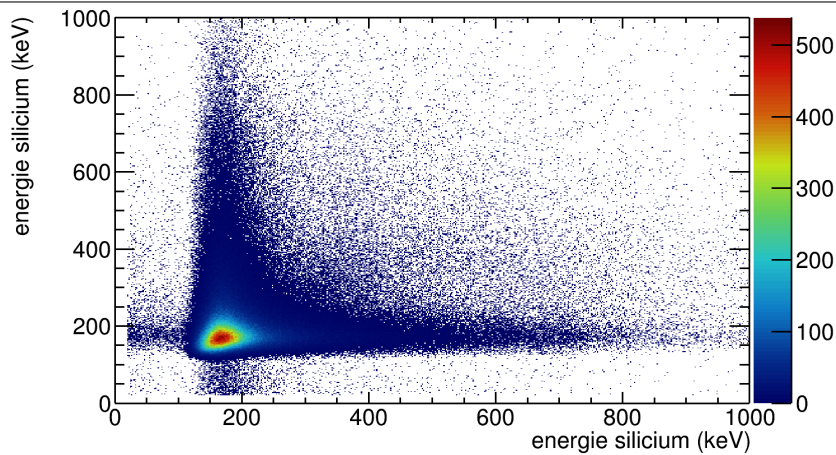


FIGURE 4.22 – Spectre de bruit de fond de coïncidences Si/Si obtenu avec une acquisition de trois jours avec le système MARGOT positionné de telle sorte que la surface des détecteurs au silicium soit parallèle à la surface du sol (et donc perpendiculaire à la direction du flux de muons cosmiques).

Les rayons cosmiques déposent en moyenne entre 150 et 200 keV dans la plaquette tout en la traversant. En revanche, sur la figure 4.23 (silicium placé à la verticale du sol), ce spectre caractéristique disparaît, et seules quelques coïncidences fortuites sont observées. Aux vues de la distribution « aléatoire » en énergie et de la légère tâche dans le domaine 200 keV, ces coïncidences semblent également provenir du rayonnement cosmique. Afin de vérifier cette hypothèse, des simulations ont été menées. Le flux moyen de muon au niveau de la mer étant d'environ $170 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, le volume sensible du système MARGOT étant de 150 cm^2 et l'acquisition présentée en figure 4.23 ayant duré 3 jours, alors 661 000 muons ont été générés. Dans la simulation, le flux a été généré à 1 mètre de hauteur du détecteur, la position de chaque particule a été choisie de façon aléatoire dans la surface de 150 cm^2 , et la direction était parallèle à la surface du sol. 50 % de ces muons étaient chargés négativement, les autres positivement. Enfin, leur énergie était générée de

façon aléatoire entre 0 et 30 GeV. Le spectre de coïncidence simulé présente la « même » forme de distribution mais les taux de comptages dans chaque ROI sont légèrement différents (15 à 21 % en moins en simulation). Ceci peut s'expliquer en majeure partie par le fait que le flux de muons n'est pas exactement le même au niveau de la mer et au laboratoire où ont été effectuées les mesures ¹¹.

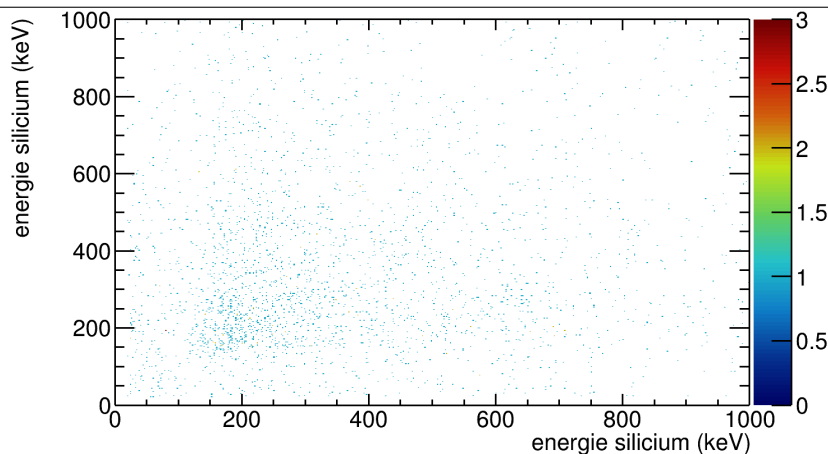


FIGURE 4.23 – Spectre de bruit de fond de coïncidences Si/Si obtenu avec une acquisition de trois jours avec le système MARGOT positionné de telle sorte que la surface des détecteurs au silicium soit perpendiculaire à la surface du sol (et donc parallèle à la direction du flux de muons cosmiques).

4.7 Coïncidences NaI(Tl)/NaI(Tl)

L'étude des coïncidences enregistrées entre les deux scintillateurs NaI(Tl) a mis en évidence que le ⁴⁰K, naturellement présent dans l'environnement du détecteur, induisait un comptage élevé dans chacune des ROI d'intérêt. Le spectre de coïncidences NaI(Tl)/NaI(Tl) donné en figure 4.24 a été obtenu avec une acquisition de bruit de fond de 43 200 s, sans blindage. Sur cette figure, l'antidiagonale principale témoigne de deux dépôts partiels des $\gamma_{1,0}$ émis à 1460,8 keV (de probabilité $P(\gamma_{1,0})= 10,6\%$). Les taux de comptages dus au ⁴⁰K dans chaque ROI sont quant à eux spécifiés dans le tableau 4.4.

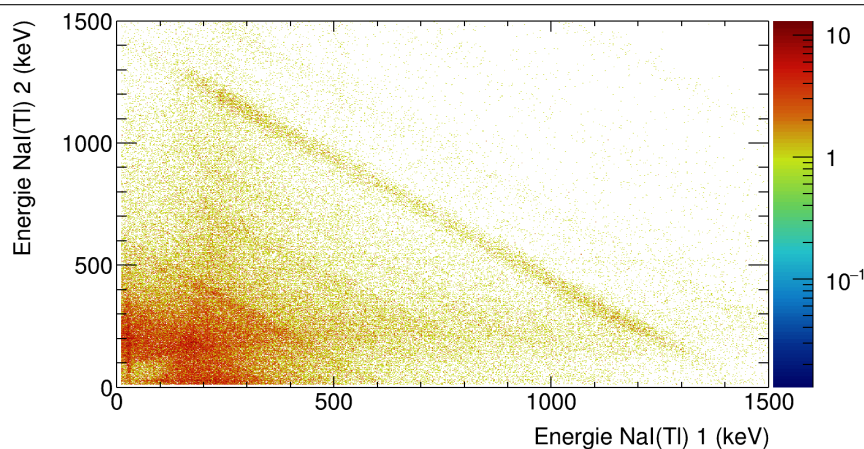


FIGURE 4.24 – Spectre de bruit de fond de coïncidence NaI(Tl)/NaI(Tl) obtenu pour une durée d'acquisition de 43 200 s avec le système MARGOT, sans blindage. Les antidiagonales témoignent de diffusions Compton subies par le photon γ à 1460,8 keV du ⁴⁰K.

11. L'appareil se trouvait au sous-sol du laboratoire, le flux de muons a donc dû traverser plusieurs plafonds avant d'atteindre le système de détection MARGOT.

	ROI ^{133}Xe	ROI ^{135}Xe
Taux de comptage (s^{-1})	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$
Comptage normalisé à 12 h	531	903

TABLEAU 4.4 – Taux de comptage mesuré expérimentalement et imputable au ^{40}K et aux muons. Les largeurs des ROIs considérées sont de $\pm 3 \sigma$ en largeur et en hauteur.

Afin d'identifier la provenance du ^{40}K , plusieurs simulations ont été menées :

1. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement dans les volumes des détecteurs au silicium ;
2. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement dans les volumes des capots de cuivre encapsulant les cristaux de NaI(Tl) ;
3. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement dans les volumes des cartes époxy (sur lesquelles sont montés les pixels de silicium) ;
4. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement dans les volumes des fenêtres optiques ;
5. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement dans les volumes des tubes photomultiplicateurs ;
6. Cent millions de désintégrations du ^{40}K , dont la position a été générée aléatoirement à 1 cm du volume « système MARGOT ».

Les simulations ont montré que le ^{40}K provient majoritairement de l'environnement direct du détecteur et non des éléments qui le composent. En effet, le ^{40}K se désintègre à 89,3 % par émission $\beta_{0,0}$ (^{40}Ca), d'énergie $E_{\text{max}}=1311,1$ keV, hors ce spectre β n'a pas été mesuré expérimentalement sur les pixels de silicium. Les désintégrations ont donc lieu en dehors de la cellule de mesure. Ainsi, il n'est pas envisageable de reconstruire les dépôts d'énergie multiples des transitions $\gamma_{1,0}$ du ^{133}Xe (à 81,0 keV) ni du ^{135}Xe (à 249,6 keV), comme initialement proposé dans la section 2.10.1 en page 88, tout du moins dans les conditions et l'environnement du laboratoire où ont été effectuées ces mesures. Le recours à un blindage type château de plomb pourrait réduire de façon significative le nombre de coups imputables au ^{40}K , et la reconstruction des dépôts d'énergie multiples permettrait potentiellement d'améliorer le rendement de détection.

4.8 Mesures de gaz étalons

Deux archives contenant les radionucléides d'intérêt du xénon ont été préparées par Seibersdorf Laboratories GmbH¹². Les archives consistent en une bouteille d'acier inoxydable de 300 cm³ de volume interne. Deux archives ont ainsi été préparées :

1. La première archive contenait un mélange des quatre radioxénons. Cette archive a pour rôle de confronter les rendements de coïncidences simulés, et également les rendements d'interférences croisées.
2. La seconde archive contenait seulement du $^{131\text{m}}\text{Xe}$. Ceci permet d'éviter le phénomène d'interférences croisées et de valider les rendements d'interférences estimés par simulation Monte Carlo.

Le contenu de chaque archive est détaillé dans le tableau 4.5. Les activités ont été estimées par le fournisseur à l'aide d'un détecteur GeHP.

12. <https://www.seibersdorf-laboratories.at/>.

	Archive mélange	Archive $^{131\text{m}}\text{Xe}$ pur
Gaz vecteur	N_2	N_2
Pression (kPa)	120 ± 5	120 ± 5
$^{131\text{m}}\text{Xe}$ (Bq)	$1,08 \cdot 10^2 \pm 5,29$	$1,20 \cdot 10^2 \pm 7,56$
$^{133\text{m}}\text{Xe}$ (Bq)	$5,74 \cdot 10^0 \pm 0,29$	0
^{133}Xe (Bq)	$1,15 \cdot 10^2 \pm 6,10$	0
^{135}Xe (Bq)	$1,17 \cdot 10^2 \pm 5,62$	0

TABLEAU 4.5 – Contenu des deux échantillons gazeux de référence certifiés par Seibersorf Laboratories GmbH. Date de référence : 4 juin 2019 à 12 h 00 UTC. Le fournisseur précise que les incertitudes fournies sur les activités incluent les variations statistiques et les incertitudes géométriques ($k=1$).

L'archive « mélange » a été injectée dans la cellule du système MARGOT à l'aide du banc de volumétrie du laboratoire décrit en section 4.2, puis mesurée pendant 12 heures. Le spectre de coïncidence est donné en figure 4.25. Les rendements de détection en coïncidences mesurés sont donnés dans le tableau 4.6 et comparés à ceux simulés. Les incertitudes sur les rendements de détection mesurés ont été calculées en utilisant la loi de propagation des incertitudes ¹³.

	ϵ mesuré (%)	ϵ simulé (%)
$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$12,0 \pm 1,7$	$13,2 \pm 0,3$
$^{133\text{m}}\text{Xe}$	$11,8 \pm 1,6$	$12,9 \pm 0,3$
^{133}Xe	$23,2 \pm 2,9$	$25,8 \pm 0,7$
^{135}Xe	$34,9 \pm 4,8$	$31,9 \pm 0,7$

TABLEAU 4.6 – Comparaison des rendements de détection en coïncidences simulés et mesurés expérimentalement. Les corrections dues aux interférences croisées ont été prises en compte dans la valeur spécifiée des données expérimentales. Les incertitudes sur les valeurs sont les incertitudes relatives.

La mesure du second échantillon (contenant seulement du $^{131\text{m}}\text{Xe}$) a permis de valider l'efficacité de l'approche matricielle pour le traitement des interférences croisées. Le rendement de coïncidence mesuré pour le $^{131\text{m}}\text{Xe}$ a été de $12,6 \pm 1,7$ % avec cet échantillon, valeur comparable avec celle précédemment mesurée.

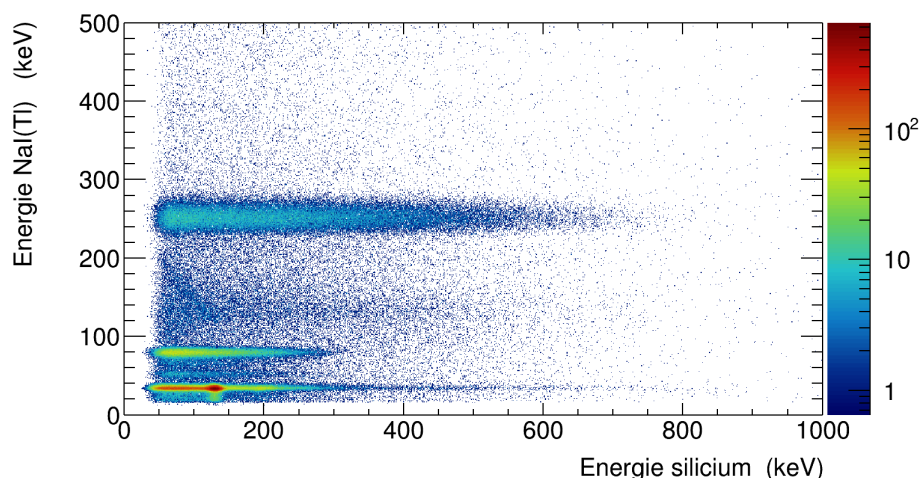


FIGURE 4.25 – Acquisition de 43 200 s avec l'échantillon contenant les quatre radioxénons.

13. Les incertitudes prises en compte sont l'incertitude sur l'activité fournie par Seibersorf Laboratories GmbH, l'incertitude sur la demi-vie du radionucléide concerné, les différentes incertitudes géométriques du circuit de transfert, et l'incertitude sur la pression du mélange gazeux.

4.9 Correction du temps mort dans les Pixie-NET™

Historiquement, la correction du temps mort dans les systèmes d'acquisition analogiques se faisait en utilisant a) les mesures de temps mort enregistré directement par le système d'acquisition et b) le taux de comptage en sortie du système [Gilmore, 2011], [Knoll, 2010]. Par exemple, un module ADC pouvait fournir en sortie un signal « temps mort » pendant quelques μs , délai durant lequel le module capturerait la valeur d'une impulsion en entrée. Ainsi la reconstruction du vrai taux de comptage nécessitait de connaître les temps morts associés aux différentes étapes de l'acquisition et d'avoir un modèle mathématique pour relier cette quantité au taux de comptage en entrée.

Dans le cas des Pixie-NET™, le taux de comptage en entrée est mesuré directement par le filtre rapide (le « trigger »). Le rapport empirique « taux de comptage en entrée » sur « taux de comptage en sortie » est, dans ce cas, la seule méthode non biaisée pour estimer le temps mort [XIA LLC, 2018]. Ces deux quantités sont enregistrées dans un fichier texte, en dehors du fichier de données en mode liste, et ainsi le temps mort peut être estimé en fin d'acquisition.

Afin de calculer ces temps morts, trois expériences ont été menées :

1. Estimation du temps mort avec les archives de gaz étalons de radioxénons, présentés précédemment. L'activité de ces sources étaient d'une centaine de Bq (voir tableau 4.5) ;
2. Estimation du temps mort avec les sources d'étalonnage disponibles au laboratoire : celle ayant la plus haute activité est une source de ^{137}Cs ($A(t=t_{\text{début mesure}})=3,93 \text{ kBq}$) ;
3. Estimation du temps mort avec un générateur d'impulsions Agilent 33210A de fréquence paramétrable.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.7.

Entrée système	Durée d'acquisition (h)	ICR/OCR (%) ^a
Étalon xénon 100 Bq (voie silicium)	12	0,12
Étalon xénon 100 Bq (voie NaI(Tl))	12	0,11
Générateur pulses 0,1 kHz (voie silicium)	12	0,12
Générateur pulses 0,1 kHz (voie NaI(Tl))	12	0,12
Générateur pulses 1 kHz (voie silicium)	3	0,31
Générateur pulses 1 kHz (voie NaI(Tl))	3	0,28
Source ^{137}Cs 3,93 kBq (voie silicium)	3	1,13
Source ^{137}Cs 3,93 kBq (voie NaI(Tl))	3	0,92
Générateur pulses 10 kHz (voie silicium)	3	3,01
Générateur pulses 10 kHz (voie NaI(Tl))	3	2,89
Générateur pulses 100 kHz (voie silicium)	1	12,75
Générateur pulses 100 kHz (voie NaI(Tl))	1	8,17

TABLEAU 4.7 – Estimation du temps mort en fonction de la fréquence d'événements générés en entrée (source radioactive ou générateur d'impulsions). Pour les hautes fréquences, la durée d'acquisition a été réduite afin de ne pas générer des fichiers de données trop volumineux.

a. OCR : « Output Count Rate », taux de comptage estimé en sortie du Pixie-NET™ (après traitement numérique). ICR : « Input Count Rate » : taux de comptage estimé en entrée du Pixie-NET™ par le filtre rapide.

Naturellement, plus le taux de comptage en entrée est élevé, plus le temps mort augmente (de façon non linéaire). On remarquera que dans chaque cas le temps mort estimé sur les voies silicium est supérieur à celui estimé sur les voies NaI(Tl), ceci s'expliquant par le fait que le temps de

montée et de plateau des filtres numériques des voies silicium est plus élevé que celui des filtres numériques des voies NaI(Tl). En effet, le délai nécessaire pour calculer l'amplitude d'une impulsion augmente le temps mort, et de même le trigger a besoin d'un délai plus long pour retourner sous sa valeur seuil et pouvoir détecter l'événement suivant. Cependant, pour les fréquences de 100 Hz (respectivement pour les sources de 100 Bq), ce temps mort est très faible. Ainsi, pour des mesures d'échantillons ayant des activités de quelques mBq, celui-ci devient négligeable. Les corrections dues au temps mort seront ainsi négligées dans le cas de ces travaux.

4.10 Effet mémoire du système MARGOT

Après avoir effectué les acquisitions de gaz étalons, l'effet mémoire a pu être étudié. La cellule du système MARGOT contenait alors l'échantillon gazeux 1 (mélange des 4 radioxénons). Le système a été placé sur le banc de volumétrie et l'échantillon a été évacué pendant toute une nuit (12 h de mise sous vide). Le système a ensuite été démonté du banc, et une acquisition d'une semaine a été menée. L'histogramme de coïncidences obtenu est présenté en figure 4.26. On remarquera sur cette figure que la zone [50-110] keV en abscisse / [100-180] keV en ordonnée est relativement bruitée par rapport au reste du spectre. Ces coïncidences sont attribuables aux muons cosmiques qui ont effectués un dépôt d'énergie partiel dans un détecteur NaI(Tl) et un dépôt d'énergie partiel dans un détecteur au silicium. Ces coïncidences ont pu être reproduites par simulation. Les comptages dans chaque ROI sont comparés à ceux obtenus lors de mesures de bruit de fond d'une semaine également, mesures menées avant injection des échantillons radioactifs de xénon et servant donc ici de référence (pas d'effet mémoire possible). Ces comparaisons sont données dans le tableau 4.8. Les valeurs obtenues dans les ROI du $^{133\text{m}}\text{Xe}$ et du ^{133}Xe sont légèrement plus élevées lors de la mesure de l'effet mémoire mais se situent dans l'incertitude (qu'on considère ici égale à \sqrt{B} , B étant le comptage brut dans la ROI considérée).

Ces faibles différences ne peuvent donc être attribuées directement à un effet mémoire. De plus, le $^{131\text{m}}\text{Xe}$ était présent en bien plus forte quantité que le $^{133\text{m}}\text{Xe}$, et le comptage obtenu dans sa ROI après évacuation de l'échantillon est inférieur à celui obtenu avant injection de l'échantillon, ce qui va également dans le sens que l'effet mémoire du système est négligeable.

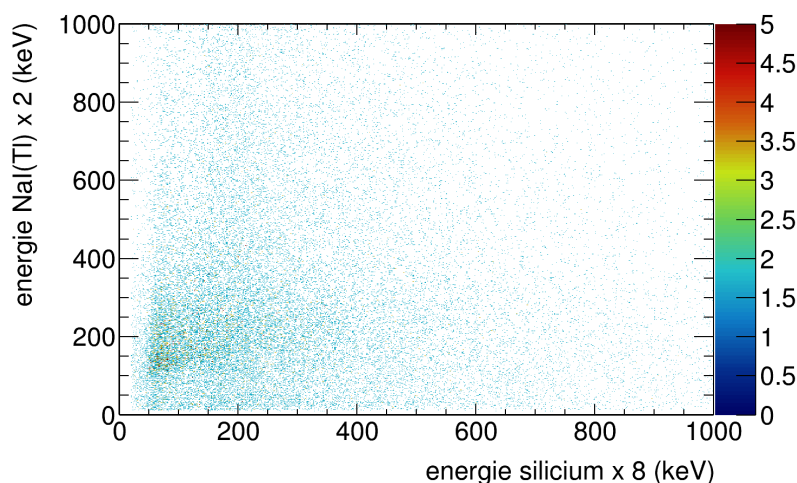


FIGURE 4.26 – Bruit de fond de coïncidences mesuré pour une acquisition de 604 800 s avec le système MARGOT. Avant le début de la mesure, l'échantillon gazeux contenant les quatre radioxénons était présent dans la cellule. Celle-ci a été tirée sous vide pendant 12 h pour évacuer les radioxénons restant.

	ROI ^{131m} Xe	ROI ^{133m} Xe	ROI ¹³³ Xe	ROI ¹³⁵ Xe
Acquisition 1 semaine avant échantillon	56	70	619	2734
Acquisition 1 semaine après échantillon	54	74	627	2730

TABLEAU 4.8 – Comptage intégral dans chaque ROI : comparaison d’une mesure faite avant injection de l’échantillon radioactif contenant les quatre radioxénons et après retrait du même échantillon.

4.11 Limites de détection du système MARGOT

Les sections précédentes de ce chapitre étaient dédiées à la caractérisation du système MARGOT en terme d’étalonnage, de stabilité, d’estimation des rendements de détection, et d’effet mémoire. Les rendements de détection étant désormais maîtrisés, il nous a été possible d’estimer les performances du système MARGOT en terme de limite de détection et d’activité minimale détectable¹⁴ en effectuant des acquisitions de bruit de fond. Les concepts de « limite de détection » et de « seuil de décision » ayant d’ores et déjà été discutés en section 1.2.3, page 18, l’approche mathématique est ici proposée.

Le seuil de décision L_C est défini par l’équation 4.1 [Vivier and Aupiais, 2007] :

$$L_C = k\sqrt{2(B+1)} \quad (4.1)$$

Avec k égal soit à $k'_{1-\alpha}$ (valeurs tabulées dans [Vivier and Aupiais, 2007]), soit, par approximation de Gauss (si B supérieur à 30), à $k_{1-\alpha}$ (valeurs tabulées dans [Fisher and Yates, 1943]).

Pour des risques α et β identiques ($k_{1-\alpha} = k_{1-\beta} = k$), la limite de détection L_D sera égale¹⁵ à [Vivier et al., 2010] :

$$L_{D_{\alpha=\beta}} = k^2 + 2SD \quad (4.2)$$

Pour déterminer le L_C et la L_D de chaque région d’intérêt, une mesure de bruit de fond d’une semaine a été réalisée. Il est important de noter que le gaz présent dans la cellule durant la mesure était de l’air à pression atmosphérique, et non un échantillon enrichi en xénon/radon provenant d’un système d’enrichissement/purification/concentration gaz rare. Les L_C et L_D spécifiés dans cette section sont donc intrinsèques au système MARGOT mais ne sont en aucun cas représentatifs d’un ensemble enrichissement+mesure où un possible enrichissement en ²²²Rn pourrait dégrader ces valeurs.

Du fait qu’elles sont exprimées en nombre de coups, les valeurs de chaque L_C et L_D obtenues ont systématiquement été arrondies à l’entier supérieur¹⁶ et sont consignées dans le tableau 4.9.

	ROI ^{131m} Xe	ROI ^{133m} Xe	ROI ¹³³ Xe	ROI ¹³⁵ Xe
Comptage intégral	56	70	616	2730
Taux de comptage (s ⁻¹)	9,26 10 ⁻⁵	1,16 10 ⁻⁴	1,02 10 ⁻³	4,51 10 ⁻³
Comptage normalisé à 12 h	4	5	42	198
L_C pour $T_{acq}=12$ h	7	8	21	44
L_D pour $T_{acq}=12$ h	19	20	47	93

TABLEAU 4.9 – Bruit de fond de coïncidences Si/NaI(Tl) mesuré pendant une semaine avec le système MARGOT. Les largeurs des ROI considérées sont de $\pm 3\sigma$ en largeur et en hauteur.

14. En effet, la valeur du rendement de détection du système pour une émission spécifique d’un radionucléide intervient dans l’équation permettant de calculer la l’activité minimale du système; voir équation 4.3 page 148.

15. On remarquera que pour des valeurs de comptage suffisamment élevées l’équation 4.2 converge vers la formule simplifiée $LD \approx 2SD$ [CEA, 1989], formule non applicable en mesure à bas niveau d’activité.

16. Il s’agit ici d’un choix purement personnel de l’auteur, cet arrondi peut être discuté.

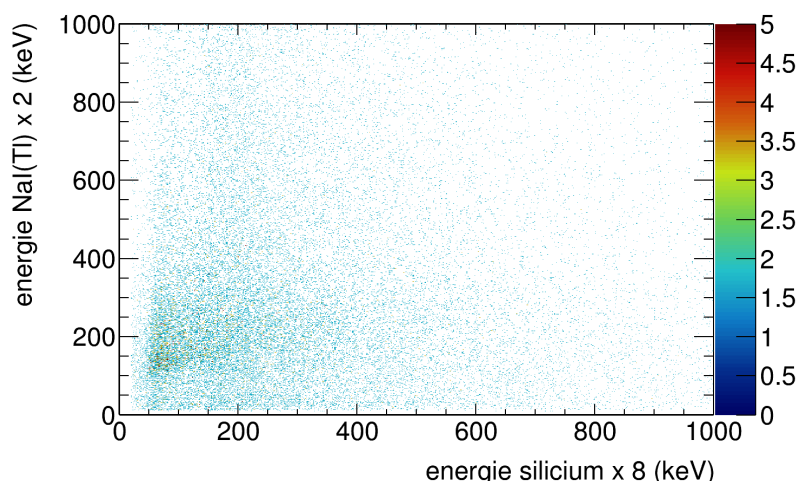


FIGURE 4.27 – Bruit de fond de coïncidences mesuré pour une acquisition de 604 800 s avec le système MARGOT.

4.12 Activité Minimale Détectable (AMD)

L'AMD est un paramètre fondamental caractéristique d'un système de mesure, spécifique à un radionucléide et relatif à un temps d'acquisition. Sa valeur est donnée en becquerel (Bq). L'AMD représente l'activité seuil en deçà de laquelle un radionucléide ne pourra pas être détecté. Son calcul prenant en compte le temps d'acquisition, sa valeur sera toujours associée à un temps de mesure. Pour un radionucléide X, l'AMD du système de détection considéré est donnée par l'équation 4.3 :

$$AMD(X) = c_1(X) \frac{L_D(X)}{\epsilon(X)T_{acq}} \quad (4.3)$$

Avec :

- c_1 un facteur de correction prenant en compte la décroissance du radionucléide X pendant la mesure (négligeable si $T_{1/2}(X) \gg T_{acq}$);
- L_D la limite de détection du système pour la ROI du radionucléide X considéré (cf équation 4.2) (en nombre de coups);
- $\epsilon(X)$ le rendement de détection du système pour la ROI du radionucléide X;
- T_{acq} le temps d'acquisition (en s).

Le facteur c_1 est donné par :

$$c_1(X) = \frac{\lambda(X)T_{acq}}{1 - e^{-\lambda(X)T_{acq}}} \quad (4.4)$$

Où $\lambda(X)$ est la constante de désintégration du radionucléide X (en s^{-1}).

Compte tenu des L_D calculées en section 4.11 et des rendements de détection de coïncidences mesurés (voir tableau 4.6 en page 144); les AMD du système MARGOT pour une durée d'acquisition de 12 h ont pu être calculées et sont données dans le tableau 4.10.

	^{131m}Xe	^{133m}Xe	^{133}Xe	^{135}Xe
Facteur de correction c_1	0,986	0,925	0,968	0,657
AMD (mBq)	6,71	5,90	9,55	10,08

TABLEAU 4.10 – AMD estimées de chaque radioxénon pour une mesure de 12 h avec le système MARGOT. Les incertitudes ($k=1$) ont été ajoutées à la valeur des AMD.

Dans ce tableau, le facteur de correction dû aux décroissances pendant la mesure est également précisé pour chaque radioxénon. L'AMD étant par définition une limite, la valeur supérieure de son incertitude (obtenue par la loi de propagation des incertitudes de chaque paramètre présent dans l'équation 4.3) a été ajoutée à la valeur calculée. Les interférences croisées sont prises en compte dans les estimations.

4.13 Concentration Minimale Détectable (CMD)

L'AMD est donc caractéristique d'un système de mesure. Si ce système est placé en aval d'un système de traitement/d'enrichissement d'un échantillon, on pourra utiliser la CMD pour caractériser l'ensemble¹⁷ enrichissement + détection. Son calcul est donné par l'équation 4.5 [Le Petit et al., 2013] :

$$CMD(X) = \frac{L_D(X)\lambda(X)^2}{\epsilon(X)F(1 - e^{-\lambda(X)T_c})(e^{-\lambda(X)T_d})(1 - e^{-\lambda(X)T_{acq}})} \quad (4.5)$$

Avec :

- F le rapport du volume d'air échantillonné par la durée de prélèvement (en m³ s⁻¹);
- T_d le temps écoulé entre la fin de l'échantillonnage et le début de la mesure (en s);
- T_c la durée de prélèvement (en s).

En combinant les équations 4.3 et 4.5, on obtient l'équation 4.6, qui permet de relier l'AMD d'un système de mesure à la CMD d'un système enrichissement + mesure (pour une durée d'acquisition T_{acq} donnée) :

$$CMD(X) = \frac{\lambda(X)}{F(1 - e^{-\lambda(X)T_c})(e^{-\lambda(X)T_d})} AMD(X) \quad (4.6)$$

4.14 CMD atteintes en condition MINOS



FIGURE 4.28 – Photographie du système MINOS (à droite) auquel est branché le système MARGOT (à gauche).

17. De tels systèmes sont décrits dans les sections 1.4.5 page 25 et 1.4.6 page 30.

Le système d'enrichissement *Mobile Implement for NOble gas Separation* (MINOS) (figure 4.28), développé par [Monpezat, 2019], possède un facteur d'enrichissement en xénon de 50 000¹⁸ pour un prélèvement de 3,2 m³ d'air atmosphérique et quatre cycles de charge et élution effectués en parallèle. L'adsorbant utilisé est la zéolithe Ag@ZSM-5 [Monpezat et al., 2019a]¹⁹, [Monpezat et al., 2019b].

Le système MARGOT a ainsi été connecté à la sortie du système MINOS. Après avoir mis sous vide la cellule de mesure, l'échantillon préparé par MINOS y a été injecté. Le prélèvement (T_C) a duré 4 h, le temps de traitement de l'échantillon (T_D) a duré 4,23 h et l'acquisition (T_{acq}) 12 h. Le spectre de coïncidences obtenu est donné en figure 4.29. Le système MINOS permet de séparer le radon et le xénon de manière très efficace, car aucun descendant du radon n'a pu être mesuré (ni en mesure directe, ni en mesure en coïncidences). De plus, les comptages mesurés dans les ROI de chaque radioxénon pour cette acquisition sont très similaires à ceux obtenus lors de la mesure d'une semaine et normalisés à 12 h; ce qui va aussi dans le sens d'une séparation radon/xénon efficace.

La figure 4.30 présente un zoom de la figure 4.29 sur la ROI principale de chaque radioxénon (pour des largeurs et hauteurs de ROI prises à $\pm 2\sigma$), et les valeurs des comptages sont consignées dans le tableau 4.11. Les CMD propres à la configuration « MINOS + MARGOT » pour une acquisition de 12 h, et calculées avec l'équation 4.5, sont également données dans ce tableau.

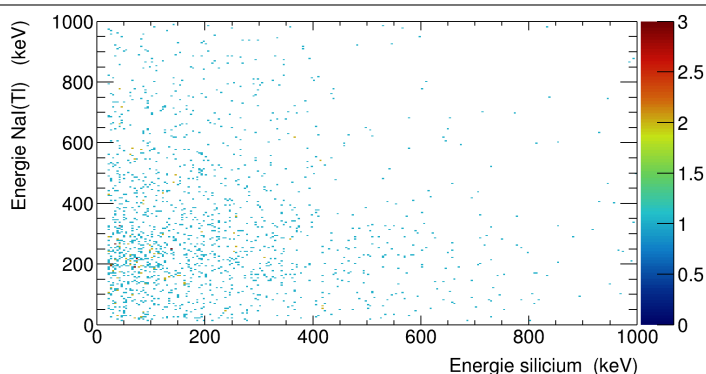


FIGURE 4.29 – Spectre de coïncidences mesuré pendant 43 200 s avec le système MARGOT. L'échantillon gazeux injecté a été préparé par le système MINOS.

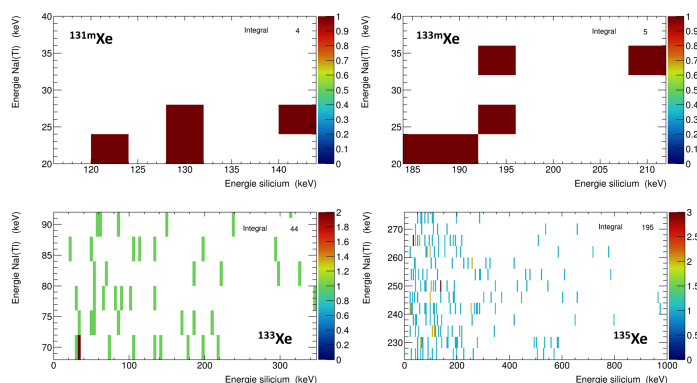


FIGURE 4.30 – Zoom de la figure 4.29 sur les quatre régions d'intérêt des radioxénon.

18. Valeur obtenue en mesurant la concentration en xénon stable au spectromètre de masse. La concentration atmosphérique en xénon stable ne varie pas dans le temps et est de 87 ± 1 ppb [Hwang and Weltmer Jr., 2005].

19. Article joint en annexe F, page 243.

Paramètre	^{131m}Xe	^{133m}Xe	^{133}Xe	^{135}Xe
c_1	0,986	0,925	0,968	0,657
λ (s^{-1})	$6,71 \cdot 10^{-7}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
B	4	5	44	195
L_C	7	8	21	44
L_D	19	20	47	93
CMD (mBq m^{-3})	1,19	1,47	1,58	4,71

TABLEAU 4.11 – Estimation des CMD de chaque radioxénon pour la configuration « MINOS + MARGOT », pour une acquisition de 12 h.

On remarquera que le système MINOS est très encombrant vis-à-vis du système MARGOT, mais il s'agit d'un premier prototype. Ce prototype a été développé pour tester un nouvel adsorbant (la zéolithe Ag@ZSM-5), optimiser les cycles d'élution et de charge du xénon, etc. L'optimisation de la compacité n'a ainsi pas été prise en compte. Cependant, le volume du châssis sur lequel sont disposées les différentes entités du système MINOS (fours, colonnes, pompes, etc.) est à 70 % inutilisé. Simplement réorganiser la position de chaque entité permettrait d'ores et déjà de réduire significativement le volume de MINOS. Les futurs développements qui seront apportés au système MINOS permettront, à terme, d'obtenir un système « MARGOT + MINOS » très compact et facilement transportable.

4.15 Comparaison aux autres systèmes de détection des radioxénon

Le tableau 4.12 référence les CMD estimées pour différents systèmes d'enrichissement + mesure. Le système MARGOT a des CMD sensiblement plus élevées que la plupart des systèmes présentés, mais ceci peut s'expliquer :

- Le système MARGOT ne possède aucun blindage, alors que la majorité des autres systèmes ont été placés dans des châteaux de plomb pour effectuer les mesures de bruit de fond de coïncidences; ainsi que des systèmes anti-Compton fonctionnant en anti-coïncidence pour réduire le bruit de fond cosmique;
- Le volume d'air atmosphérique échantillonné par le système MINOS est de seulement $3,2 \text{ m}^3$ (contre 70 m^3 pour le système SPALAX-NG par exemple) et le temps écoulé (T_D) entre la fin du prélèvement et le début de la mesure n'est pas optimisé (4,23 h). Il s'agit en fait du temps nécessaire pour que les colonnes de zéolithe refroidissent jusqu'à atteindre $40 \text{ }^\circ\text{C}$. L'utilisation d'un système de ventilation et/ou d'un module Peltier pourrait considérablement diminuer cette durée.

Nous n'avons pas pu effectuer des mesures d'échantillons préparés par le SPALAX-NG, car ce dernier était en phase de test (avant d'être déployé sur le réseau SSI) durant cette dernière année de thèse de doctorat. Cependant, comme nous l'avons fait dans [Thomas et al., 2019a] avec le prototype simplifié du système MARGOT, nous avons estimé les CMD qui pourraient potentiellement être atteintes pour une configuration « MARGOT + SPALAX-NG ». Bien que, à l'instar du système MINOS, le système SPALAX-NG sépare efficacement le radon et le xénon, considérer que le spectre de bruit en coïncidences d'un échantillon SPALAX-NG mesuré pendant 12 h avec le système MARGOT sera similaire au spectre de bruit en coïncidences intrinsèque du système MARGOT reste une hypothèse forte. Les valeurs de cette configuration, consignées dans le tableau 4.12, sont donc données à titre indicatif seulement.

Système	$V_{\text{échantillon}} \text{ (cm}^3\text{)}$	CMD (mBq m ⁻³)			
		^{131m} Xe	^{133m} Xe	¹³³ Xe	¹³⁵ Xe
SPALAX [Fontaine et al., 2004]	25,2	4,1	1,5	0,2	0,7
SPALAX-NG [Le Petit et al., 2015]	11,7	0,1	0,1	0,1	0,4
SAUNA [Ringbom et al., 2003]	6	0,7	0,6	0,9	0,9
NaI(Tl)/PIPSBox™ [Le Petit et al., 2013]	11,7	0,2	0,2	NC	NC
Phoswatch [Hennig et al., 2009b]	5,6	1,4	2	0,5	NC
WASPD [Alemayehu et al., 2014]	8,5	0,9	0,5	0,5	0,5
TECZT [Ranjbar et al., 2016]	1	1,5	1,9	1,3	1,5
24-PIN diode array [Cox et al., 2013]	16,5	0,7	0,7	0,1	1,3
MARGOT + MINOS (ces travaux)	54,3	1,2	1,5	1,6	4,7
MARGOT + SPALAX-NG ^a	54,3	0,1	0,1	0,1	0,2

TABLEAU 4.12 – Comparaison du volume échantillon et des CMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour différents systèmes de détection.

^a. Valeurs théoriques.

Mais il est plus judicieux de caractériser un système de détection par ses AMD, paramètre qui lui est propre, plutôt que par ses CMD, paramètre dépendant du système d'enrichissement utilisé.

Dans la littérature, seules les CMD des systèmes sont reportées. Afin de comparer les performances propres du système MARGOT, nous avons estimé les AMD de chaque système de détection à partir des CMD tabulées, et ce pour chaque radioxénon. Ces estimations sont données dans le tableau 4.13. Dans ce tableau, les valeurs spécifiées entre crochets sont les AMD normalisées pour un comptage de 12 h. Une vue graphique de ces valeurs (triées par ordre croissant) est donnée en figure 4.31. Nous souhaitons apporter deux rappels et précisions vis-à-vis des graphiques de cette figure :

1. Les AMD du système SPALAX pour les deux radioxénons métastables n'ont pas été incluses en raison de leur valeur trop élevée en regard de celles des autres systèmes.
2. En premier lieu, on remarque que les performances du système MARGOT se situent environ « au milieu » de celles des autres systèmes. Mais, comme indiqué dans le tableau 4.13, seuls les systèmes MARGOT et *24-Element PIN diode Array* sont dépourvus de blindage. Les autres systèmes sont munis soit d'un blindage passif (plomb et/ou cuivre, blindage électromagnétique (EM)), soit d'un blindage actif (BGO). De tels blindages permettent de diminuer de façon considérable le nombre de coïncidences fortuites et ainsi d'atteindre des AMD très basses.

Il convient de noter que le système MARGOT a des AMD comparables à celles des systèmes protégés par un blindage. Le recours à un blindage (château de plomb par exemple) permettrait d'améliorer ses performances en terme d'AMD. Dans [Thomas et al., 2019a], nous avons comparé les AMD du premier prototype développé dans ces travaux avec et sans blindage, pour une acquisition de 12 h. Le blindage utilisé, un château de plomb de 5 cm d'épaisseur (plomb TFA < 0,3 Bq kg⁻¹), a permis de réduire d'un facteur 2 à 2,9 les AMD pour chaque radioxénon ; par rapport à la configuration sans blindage. Mais le château de plomb utilisé n'était pas assez large pour y inclure le système MARGOT. Si, pour notre application, il n'est pas envisageable d'utiliser un château de plomb ; pour d'autres perspectives, que nous discuterons dans la conclusion du document, nous estimons que le recours à un blindage permettrait au système MARGOT d'être le système le plus performant en terme d'AMD après le système NaI(Tl) + PIPPSBox™ pour les deux radioxénons métastables ; le système le plus performant pour la mesure du ¹³³Xe, et le système le plus performant pour la mesure du ¹³⁵Xe après le système SAUNA.

Système	Blindage	T _{acq} (h)	AMD (mBq)			
			^{131m} Xe	^{133m} Xe	¹³³ Xe	¹³⁵ Xe
SPALAX	Pb 5 cm	10,5	321,7 [301,0]	108,1 [101,1]	15,3 [14,3]	31,0 [29,0]
SPALAX-NG	Pb 15 cm	10	6,8 [6,3]	6,4 [5,8]	6,7 [6,1]	16,8 [15,3]
SAUNA	Pb/Cu 5,5 cm	12	4,8	3,6	5,9	2,6
NaI(Tl)/PIPS	Pb 5 cm	24	2,0 [2,8]	2,0 [2,8]	NC	NC
Phoswatch	Pb/Cu 6 cm	12	9,5	12,0	3,3	NC
WASPD	BGO 1 cm	24	17,6 [24,9]	8,8 [12,5]	9,5 [13,4]	5,0 [7,0]
TECZT	Blindage EM	24	29,3 [41,5]	33,6 [47,5]	24,7 [34,9]	14,9 [21,0]
24-PIN	Non	12	18,2	16,0	2,5	14,4
MARGOT	Non	12	6,7	5,9	9,6	10,1

TABLEAU 4.13 – Comparaison des AMD des quatre radionucléides du xénon d'intérêt pour différents systèmes de détection. Le type de blindage utilisé pour chaque système est spécifié en deuxième colonne. Les valeurs entre crochets sont les AMD normalisées à une acquisition de 12 h.

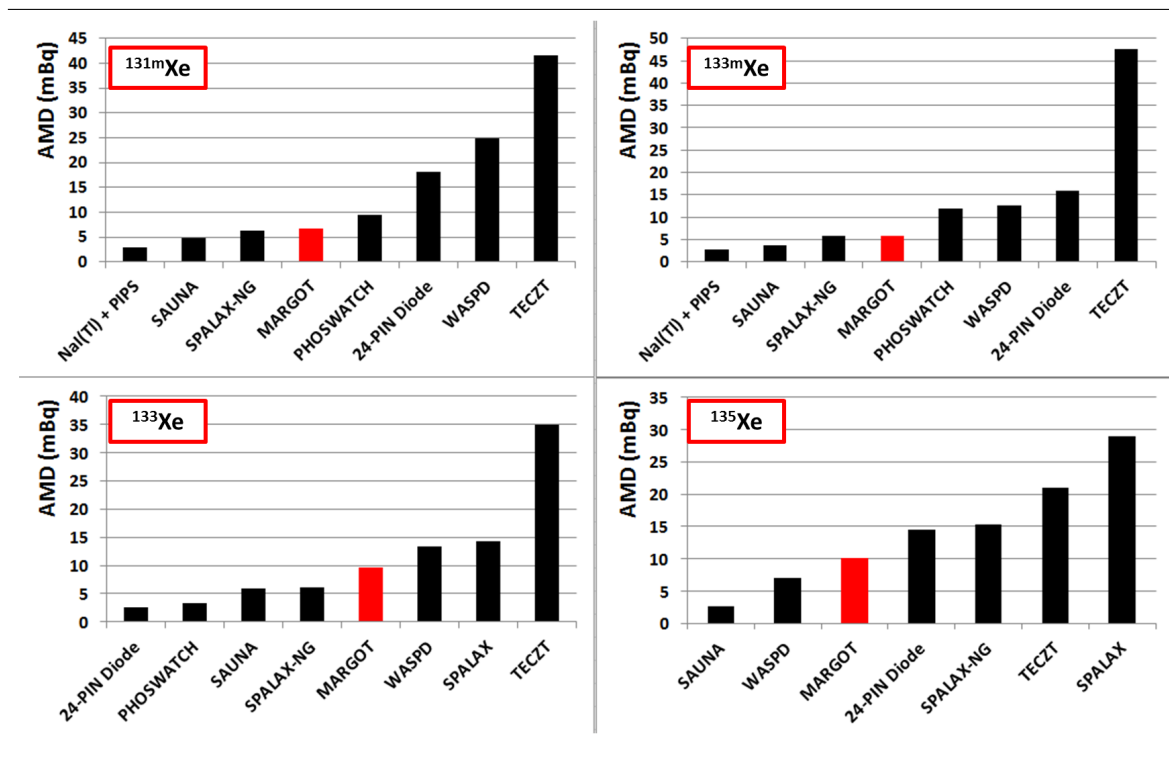


FIGURE 4.31 – AMD (normalisées à une acquisition de 12 h) de chaque système de détection des radioxétons (tri croissant).

Pour conclure sur ces comparaisons, et bien qu'il serait intéressant de coupler le système MARGOT à un système d'enrichissement de type SAUNA ou SPALAX-NG, nous rappelons que le rôle de la configuration « MARGOT + MINOS » est d'effectuer des mesures de vérification sur site, par conséquent les CMD de cette configuration n'ont nullement besoin d'être aussi basses que celles des stations fixes intégrées au SSI. Ainsi, le prototype développé durant cette thèse s'avère être un système performant, répondant aux attentes et contraintes spécifiées sur ce projet.

4.16 Synthèse

Dans ce dernier chapitre, le système MARGOT, composé de la PIXELBox prise en sandwich entre deux détecteurs au NaI(Tl) a été présenté. La PIXELBox est composée de deux plaquettes de

silicium (technologie PIPS). Chaque plaquette a une surface active de 3600 mm^2 et a été segmentée en 4 pixels indépendants, afin de réduire le courant de fuite. Chacun de ces 8 pixels est caractérisé par une épaisseur de $500 \text{ }\mu\text{m}$, pour une surface de 900 mm^2 . Chaque pixel de silicium est indépendant vis-à-vis des autres et produit son propre signal; ces huit signaux seront préamplifiés par les modules CAEN A1422 puis numérisés par deux modules Pixie-NET™ (un par plaquette de silicium). Le volume interne (volume échantillon) de la PIXELbox est de $54,3 \pm 1,2 \text{ cm}^3$. Le transfert d'un échantillon gazeux au sein de la cellule se fait à l'aide du tube d'injection en acier inoxydable, en huitième de pouce. Ce transfert est réalisé par détente, ce qui nécessite au préalable de mettre sous vide la cellule. La PIXELBox a été perforée afin de pouvoir introduire des sources d'étalonnage et ainsi assurer un étalonnage régulier pour chaque détecteur. L'étanchéité de cette ouverture est assurée par un joint de type *O-ring*. La cellule en acier inoxydable a été perforée afin de pouvoir être sertie entre les deux détecteurs au NaI(Tl), à l'aide de vis de type M4. L'étanchéité est assurée par deux joints en indium qui ont été comprimés lors du sertissage. Chaque détecteur au NaI(Tl) est composé d'un cristal de $70 \times 70 \times 40 \text{ mm}^3$, encapsulé dans une cellule en cuivre et une fenêtre d'entrée en aluminium ultra-pur. Les photomultiplicateurs utilisés ici sont des modèles ETL 9265. Le signal de sortie de ces photomultiplicateurs sera traité par des préamplificateurs CAEN A1424, puis numérisé par un module Pixie-NET™.

Dans un premier temps, nous avons effectué différents étalonnages de ce système (température, énergie); puis nous avons estimé ses rendements de détection pour chaque radionucléide en mesurant des standards de radionucléides fournis par la société Seibersdorf Laboratories. Par la suite, nous avons effectué des mesures de bruit de fond afin de quantifier les AMD du système MARGOT. Ces AMD sont inférieures ou égales à 10 mBq suivant le radionucléide considéré. Enfin, en couplant le système de détection MARGOT au système d'enrichissement de gaz rare MINOS, nous avons pu caractériser cette configuration en terme de CMD. Les CMD estimées sont toutes inférieures à 5 mBq m^{-3} pour une acquisition de 12 h réalisée sans blindage. Nous avons comparé ces performances à celles des autres systèmes de détection présentés dans le premier chapitre de ce document; ce qui nous a permis de conclure que le système MARGOT s'avère être un système de détection de gaz radioactif innovant et compétitif.

Conclusion et perspectives

Dans cette thèse de doctorat, à la croisée de nombreux domaines scientifiques (physique nucléaire, radio-analyse, informatique, électronique, programmation, métrologie et simulation), nous décrivons les différentes étapes menées depuis la conception jusqu'à la caractérisation d'un système de détection des radionucléides du xénon. La réalisation de ce projet a été possible grâce à une collaboration internationale entre le CEA-DAM, la société américaine XIA LLC, la société hollandaise Scionix Holland B.V., ainsi que la société américaine Mirion Technologies.

L'objectif du projet qui nous a été proposé était de développer un système de détection mobile, respectant plusieurs contraintes, et capable de mesurer quatre radionucléides du xénon à des concentrations volumiques basses. Le rôle principal d'un tel système est de servir d'appui et d'effectuer des mesures de vérification sur site, dans le cadre du TICE, afin de détecter et de caractériser tout essai nucléaire souterrain potentiel. En effet, aujourd'hui, toutes les stations de mesures des radionucléides du xénon intégrées au SSI sont des stations fixes, distantes entre elles de plusieurs milliers de kilomètres. Or la dilution atmosphérique ainsi que le bruit de fond en radioxénon dû aux rejets des centrales nucléaires et des usines de production de radio-isotopes médicaux sont susceptibles de masquer la signature d'un essai nucléaire clandestin. Le recours à un système mobile, capable de se rapprocher de la source, permettrait de lever ces contraintes.

Après avoir effectué une veille scientifique sur les différents matériaux à considérer pour concevoir ce nouveau système, nous avons modélisé la géométrie du système sur ordinateur, puis simulé ses performances en terme de rendement de détection en utilisant le logiciel Geant4. La technique de mesure la plus adaptée en mesure à bas niveau d'activité est la technique de mesure en coïncidences; technique qui consiste, dans notre cas, à mesurer une particule chargée et un photon de manière « simultanée », émis lors de la désintégration d'un noyau radioactif. Nous avons sélectionné des détecteurs au silicium pour la mesure des particules chargées, que nous avons couplé à des scintillateurs inorganiques au NaI(Tl), détecteurs adaptés à la mesure des photons X et γ émis par les quatre radioxénon d'intérêt. Nous souhaitons appliquer une énergie de coupure la plus basse possible aux détecteurs au silicium, afin de garantir un rendement de détection des particules β maximal. Mais nous désirions également avoir un volume échantillon le plus large possible. Or, en raison de la géométrie développée, les dimensions du volume échantillon étaient définies en fonction des dimensions des détecteurs au silicium; et plus une plaquette de silicium est grande, plus l'énergie de coupure à appliquer doit être élevée en raison de l'augmentation du courant de fuite dont la valeur est directement proportionnelle à la surface du détecteur. Nous avons pu lever cette contrainte en segmentant chaque plaquette de silicium en plusieurs pixels indépendants; et ainsi allier rendement de détection optimal et large volume échantillon.

Une fois la géométrie optimale modélisée, nous avons discuté la réalisation industrielle de ce système avec les sociétés Mirion Technologie et Scionix Holland. Dans un premier temps, nous avons dû concilier géométrie souhaitée et faisabilité technique. Aussi, afin d'effectuer rapidement des mesures dans l'optique de comparer les rendements simulés et ceux mesurés, nous avons en parallèle simulé un prototype simplifié et rapide à fabriquer. Nous avons effectué des mesures d'étalons de radioxénon avec ce prototype. En comparant les rendements simulés aux rendements mesurés, nous avons pu conclure que le code de simulation développé reproduisait fidèlement les rendements de détection du système. Le développement du deuxième prototype, que nous avons baptisé MARGOT pour *Mobile Analyzer of Radioactive Gases Outflows* a ainsi pu débiter.

Durant ce développement, qui aura nécessité près d'un an et demi, nous nous sommes focalisés sur la conception d'une chaîne d'acquisition ultra-compacte. Nous nous sommes naturellement orientés vers une électronique d'acquisition numérique, cette dernière étant bien plus compacte qu'une électronique d'acquisition analogique « classique ». L'électronique numérique développée par la société XIA LLC et intégrée au système SPALAX-NG ayant bénéficié d'un excellent retour d'expérience au sein de notre laboratoire, nous nous sommes de nouveau orientés vers cette société. La société XIA LLC nous a alors proposée des modules d'acquisition numériques ultra-compacts : les Pixie-NET™. Mais ces modules ne comportaient que quatre voies d'entrée et dix voies étaient nécessaires pour traiter les différents signaux de sortie du système MARGOT. Nous avons donc décidé d'utiliser trois modules Pixie-NET™ et de les synchroniser en temps afin de reconstruire correctement les coïncidences. Toujours dans l'optique de réduire le volume total du système, nous avons préféré éviter d'avoir recours à une horloge externe partagée et avons synchronisé en temps ces modules directement à travers le réseau de communication, en utilisant le protocole *IEEE 1588 Precision Time Protocol*. Conjointement avec la société XIA LLC, nous avons testé plusieurs commutateurs réseaux et comparé leur performance en terme de précision temporelle. Concernant les modules d'alimentation basses et hautes tensions, ainsi que les pré-amplificateurs, nous nous sommes tournés vers la société CAEN, qui propose un large éventail de modules autonomes et compacts. Cette chaîne d'acquisition a également pu être testée, paramétrée, optimisée et validée en utilisant le prototype simplifié du système MARGOT.

L'un des autres objectifs imposés était d'automatiser et de simplifier au mieux le déroulement des mesures. Pour y répondre, nous avons écrit et développé plusieurs scripts de communication entre l'ordinateur central et tous les différents modules de la chaîne d'acquisition dans l'optique de pouvoir tout gérer depuis l'ordinateur. Cependant, nous avons dû nous adapter aux différents protocoles et langages de communication de chaque appareil; et avons dû développer nos routines dans cinq langages de programmation différents. Avoir recours à autant de scripts indépendants pour lancer une acquisition est une tâche particulièrement complexe pour un utilisateur non initié. Nous avons donc décidé de développer un logiciel avec interface utilisateur qui ferait appel à tous ces scripts, et qui permettrait de masquer cette complexité et de minimiser les sources d'erreurs. Ce logiciel, que nous avons nommé *Margot System Software* (MSS), a été écrit en C++ et est orienté objet. Le logiciel MSS permet aujourd'hui de contrôler intuitivement toutes les étapes d'une acquisition, c'est-à-dire depuis la mise sous tension des différentes entités du réseau jusqu'à l'analyse des données en post-acquisition.

La dernière étape, l'étalonnage et la caractérisation du système MARGOT, a pu débuter dès sa réception au laboratoire. Après avoir caractérisé ses propriétés physiques (volume exact, taux de fuite, seuil de coupure à appliquer, etc.), nous avons étalonné en énergie les dix détecteurs qui le constituent. Étant destiné à être un système de terrain, ce système pourrait potentiellement être exposé à de fortes variations de température; or les détecteurs au NaI(Tl) y sont particulièrement sensibles. Nous avons donc effectué des étalonnages en énergie supplémentaires à différentes températures, en environnement contrôlé. Ceci nous a permis de construire une courbe d'étalonnage du gain en fonction de la température, et de corriger automatiquement les fluctuations du gain dues aux potentielles fluctuations de température durant une acquisition. Enfin, nous avons effectué des mesures d'étalons de radioxénons afin de comparer les rendements de détection de coïncidences simulés et mesurés, qui se sont avérés similaires. Une fois la valeur de chaque paramètre connue et maîtrisée, des mesures de bruit de fond en coïncidences nous ont permis d'estimer les limites de détection du système MARGOT, ainsi que ses activités minimales détectables (AMD) relatives à chaque radioxénon étudié. Enfin, nous avons couplé le système MARGOT au système d'enrichissement *Mobile Implement for NOble Gas Separation* (MINOS), conçu et développé en parallèle au laboratoire. Nous avons ainsi pu estimer les concentrations minimales détectables (CMD) de la configuration « MINOS + MARGOT ». Nous avons obtenu pour cette configuration des CMD inférieures à 5 mBq m^{-3} pour les quatre radioxénons d'intérêt, et ce pour une mesure de 12 h, sans aucun blindage.

Pour conclure, nous avons pu respecter toutes les contraintes imposées au début du projet. Le

coût total du développement a été de 83 k€ (à comparer aux 100 k€ imposés), le système de détection est très léger et compact (masse du système et de la chaîne d'acquisition inférieure à 20 kg). Aucun blindage au plomb n'a été nécessaire car la technique de mesure en coïncidences s'est avérée suffisante pour garantir de basses limites de détection. Le système corrige les fluctuations de son gain dues à la température de manière automatique et transparente à l'utilisateur, et peut donc être considéré comme « indépendant en température ». À notre connaissance, le système MARGOT est l'un des systèmes les plus performants qui existe aujourd'hui, en terme d'activité minimale détectable et de compacité (même si cela reste un système basse résolution en énergie). Il s'agit aussi du système pourvu du plus grand volume échantillon.

Cependant, le système développé dans ces travaux est un premier prototype et certaines améliorations et développements supplémentaires sont nécessaires. Nous nous proposons d'en énumérer quelques unes.

L'amélioration la plus évidente concerne les limites de détection du système MARGOT : les dernières mesures de bruit de fond en coïncidence ont mis en évidence que les limites de détection étaient principalement impactées par le flux de muons cosmiques. Dans l'optique de réduire ces limites de détection, le recours à un blindage actif de type polypropylène boré (fonctionnant en anti-coïncidence avec les détecteurs au silicium et au NaI(Tl)) permettrait de réduire ces coïncidences fortuites et ainsi d'améliorer les performances du système en terme d'activité minimale détectable.

Par manque de temps, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures avec un gaz échantillon en surpression (c'est-à-dire à $P_{\text{gaz}} \approx 2$ bar.). Théoriquement, les siliciums résistent à une telle pression, mais les conséquences sur la qualité du signal doivent être étudiées en détail. Nous tenons également à préciser que toutes les mesures n'ont été menées qu'en laboratoire, dans des conditions « optimales ». Des mesures en environnement hostile seraient appréciables.

Bien que supposée linéaire, la dépendance en température n'a été étudiée que sur la plage [3-21] °C, l'enceinte thermique du laboratoire ne pouvant monter en température. Afin d'affiner les corrections apportées au gain des détecteurs au NaI(Tl), il serait judicieux d'étudier la variation du gain à des températures avoisinant les 40 °C.

Comme spécifié dans le dernier chapitre de ce document, seule une mesure d'échantillon gazeux préparé par le système MINOS a pu être effectuée et analysée. La concentration en ^{222}Rn variant très fortement et de façon journalière [Richon, 2011], [Topin et al., 2017]²⁰, une campagne de mesure longue durée serait appréciable. Le facteur d'enrichissement du système MINOS doit également être connu de façon plus précise (aucune incertitude fournie).

La « portabilité » du système peut aussi être optimisée. Dans le cadre de ces travaux, tous les scripts, protocoles de communication, ainsi que le logiciel MSS ont été écrits et développés sous l'environnement Linux. Pour le moment, il n'est pas possible de communiquer avec la chaîne d'acquisition depuis un autre système d'exploitation tel que Mac OS ou Windows.

Enfin, le fonctionnement et la compacité de la chaîne d'acquisition numérique pourraient être optimisés. Bien que la synchronisation PTP se soit avérée efficace, il serait avantageux de n'avoir qu'un seul module numérique de type Pixie-NET™ multi-voies plutôt que trois modules indépendants. La complexité du réseau de communication s'en trouverait réduite. À ce jour un tel module n'est pas disponible chez la société XIA LLC mais des échanges et propositions avec cette société ont permis de conclure que ce projet était envisageable.

Avant de clore ces travaux, nous désirons discuter de quelques perspectives quant au futur du système MARGOT.

Il serait de premier intérêt de poursuivre les développements sur ce système afin de le rendre un jour commercialisable. Aussi, initialement développé dans le cadre du TICE (pour les Inspections Sur Place (ISP)), le système MARGOT pourrait montrer un intérêt dans d'autres applications. En raison de sa sensibilité de détection et de sa mobilité, le système MARGOT peut par exemple jouer un rôle en situation de crise lorsqu'un incident intervient en centrale nucléaire. En effet, couplé à un système d'enrichissement adapté, ce système serait en mesure de détecter très rapi-

20. Article donné en annexe F, page 197.

dement certains radio-isotopes gazeux émis et ainsi aider les autorités quant à la prise de décision sur les moyens de protections à mettre en place. Le ^{85}Kr ²¹ serait difficile à détecter car il décroît par émission β^- directement vers l'état fondamental du ^{85}Rb (technique de mesure en coïncidence inappropriée), mais le ^{87}Kr , également produit en masse lors de la fission de l' ^{235}U et du ^{239}Pu , pourrait être un traceur intéressant : sa durée de vie (76,5 minutes) est adéquate pour le mesurer rapidement, et ses désintégrations $\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$ peuvent être détectées en coïncidence. Le ^{88}Kr est également intéressant (produit en masse lors de la fission du combustible, $T_{1/2}=2,83$ heures, désintégration par émission β^-/γ). Enfin, le $^{85\text{m}}\text{Kr}$ a une demi-vie de 4,48 heures et pourrait être mesuré en coïncidence K-X/K-CE (mais probabilité de conversion du photon $\gamma_{1,0}$ de 6,1% seulement), mais les photons K_{α} -X émis ont des énergies de 12,6 keV seulement. Ils seront ainsi majoritairement absorbés par les siliciums, dont l'énergie de coupure (18 keV) est actuellement supérieure à l'énergie de ces photons X. Nous pensons que des optimisations de la chaîne d'acquisition pourraient permettre d'abaisser cette énergie de coupure, notamment en changeant de préamplificateurs. Les autres radionucléides du krypton ont des durées de vie trop courtes (quelques secondes à quelques minutes) pour être mesurés.

Pour finir sur les applications potentielles, la configuration « MARGOT + MINOS » étant à ce jour relativement peu encombrante, elle pourrait assurer une surveillance de l'air continue dans les centrales nucléaires afin de détecter d'éventuelles fuites dues à une rupture, à l'instar du système récemment proposé par [Long et al., 2019].

21. Les données nucléaires exposées ici proviennent de [Singh and Chen, 2014] pour tous les radionucléides du krypton cités.

Bibliographie

- Achim, P., S. Generoso, M. Morin, P. Gross, G. Le Petit, and C. Moulin
2016. Characterization of Xe-133 global atmospheric background : Implications for the International Monitoring System of the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 121(9) :4951–4966. doi:10.1002/2016JD024872. x, 34, 36, 37
- Achim, P., M. Monfort, G. Le Petit, P. Gross, G. Douysset, T. Taffary, X. Blanchard, and C. Moulin
2014. Analysis of Radionuclide Releases from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident Part II. *Pure and Applied Geophysics*, 171(3) :645–667. doi:10.1007/s00024-012-0578-1. 36
- Afanaciev, K. G., A. M. Artikov, V. Y. Baranov, M. A. Batouritski, J. A. Budagov, Y. I. Davydov, R. M. Djilkibaev, I. F. Emeliantchik, A. A. Fedorov, V. V. Glagolev, M. V. Korzhik, D. Y. Kozlov, V. A. Mechinsky, A. V. Simonenko, A. N. Shalyugin, V. V. Shevtsov, V. V. Tereschenko, and Z. U. Usubov
2015. Response of LYSO :Ce scintillation crystals to low energy gamma-rays. *Physics of Particles and Nuclei Letters*, 12(2) :319–324. doi:10.1134/S1547477115020028. 58
- Agodi, C., R. Alba, G. Bellia, R. Coniglione, A. D. Zoppo, C. Maiolino, E. Migneco, P. Piattelli, P. Sapienza, and Y. Chen
1988. BaF₂ scintillator : A stand-alone detector for gamma-rays and light charged particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 269(3) :595–598. doi:10.1016/0168-9002(88)90138-6. 56
- Agostinelli, S., J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, H. Araujo, P. Arce, M. Asai, D. Axen, S. Banerjee, G. Barrand, F. Behner, L. Bellagamba, J. Boudreau, L. Broglia, A. Brunengo, H. Burkhardt, S. Chauvie, J. Chuma, R. Chytraccek, G. Cooperman, G. Cosmo, P. Degtyarenko, A. Dell'Acqua, G. Depaola, D. Dietrich, R. Enami, A. Feliciello, C. Ferguson, H. Fesefeldt, G. Folger, F. Foppiano, A. Forti, S. Garelli, S. Giani, R. Giannitrapani, D. Gibin, J. G. Cadenas, I. González, G. G. Abril, G. Greeniaus, W. Greiner, V. Grichine, A. Grossheim, S. Guatelli, P. Gumplinger, R. Hamatsu, K. Hashimoto, H. Hasui, A. Heikkinen, A. Howard, V. Ivanchenko, A. Johnson, F. Jones, J. Kallenbach, N. Kanaya, M. Kawabata, Y. Kawabata, M. Kawaguti, S. Kelner, P. Kent, A. Kimura, T. Kodama, R. Kokoulin, M. Kossov, H. Kurashige, E. Lamanna, T. Lampén, V. Lara, V. Lefebure, F. Lei, M. Liendl, W. Lockman, F. Longo, S. Magni, M. Maire, E. Medernach, K. Minamimoto, P. M. de Freitas, Y. Morita, K. Murakami, M. Nagamatu, R. Nartallo, P. Nieminen, T. Nishimura, K. Ohtsubo, M. Okamura, S. O'Neale, Y. Oohata, K. Paech, J. Perl, A. Pfeiffer, M. Pia, F. Ranjard, A. Rybin, S. Sadilov, E. D. Salvo, G. Santin, T. Sasaki, N. Savvas, Y. Sawada, S. Scherer, S. Sei, V. Sirotenko, D. Smith, N. Starkov, H. Stoecker, J. Sulkimo, M. Takahata, S. Tanaka, E. Tcherniaev, E. S. Tehrani, M. Tropeano, P. Truscott, H. Uno, L. Urban, P. Urban, M. Verderi, A. Walkden, W. Wander, H. Weber, J. Wellisch, T. Wenaus, D. Williams, D. Wright, T. Yamada, H. Yoshida, and D. Zschesche
2003. GEANT4 : a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506(3) :250–303. doi:10.1016/S0168-9002(03)01368-8. 63
- Ahn, S., J. Apostolakis, M. Asai, D. Brandt, G. Cooperman, G. Cosmo, A. Dotti, X. Dong, S. Yung Jun,

- and A. Nowak
2014. GEANT4-MT : bringing multi-threading into GEANT4 production. *Joint International Conference on Supercomputing in Nuclear Applications*, P. 8. doi:10.1051/snamc/201404213. 70
- Akkoyun, S., A. Algora, B. Alikhani, F. Ameil, G. De Angelis, L. Arnold, A. Astier, A. Ataç, Y. Aubert, C. Aufranc, et al.
2012. AGATA advanced gamma tracking array. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 668 :26–58. doi:10.1016/j.nima.2011.11.081. 105
- Alekhin, M. S., J. De Haas, I. Khodyuk, K. Krämer, P. Menge, V. Ouspenski, and P. Dorenbos
2013. Improvement of γ -ray energy resolution of $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ scintillation detectors by Sr^{2+} and Ca^{2+} co-doping. *Applied Physics Letters*, 102(16). doi:10.1063/1.4803440. 58
- Alemayehu, B., A. Farsoni, L. Ranjbar, and E. Becker
2014. A well-type phoswich detector for nuclear explosion monitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301(2) :323–332. doi:10.1007/s10967-014-3182-2. x, 32, 33, 58, 152
- Alessio, F., S. Baron, M. B. Marin, J. Cachemiche, F. Hachon, R. Jacobsson, and K. Wyllie
2015. Clock and timing distribution in the LHCb upgraded detector and readout system. *Journal of Instrumentation*, 10(02). doi:10.1088/1748-0221/10/02/c02033. 105
- Alexandrov, B., J. Boian, J. Audia, M. Browne, K. Ianakiev, H. Nguyen, and P. Reass
2005. Temperature Behavior of the Doped $\text{NaI}(\text{Tl})$ Scintillators and Its Impact on the Pulse Height Analysis Instrumentation. Technical report, Los Alamos National Laboratory. doi:10.1016/j.nima.2009.02.019. xv, 135, 136
- Allison, J., K. Amako, J. Apostolakis, P. Arce, M. Asai, T. Aso, E. Bagli, A. Bagulya, S. Banerjee, G. Bartrand, B. Beck, A. Bogdanov, D. Brandt, J. Brown, H. Burkhardt, P. Canal, D. Cano-Ott, S. Chauvie, K. Cho, G. Cirrone, G. Cooperman, M. Cortés-Giraldo, G. Cosmo, G. Cuttone, G. De Paola, L. Desorgher, X. Dong, A. Dotti, V. Elvira, G. Folger, Z. Francis, A. Galoyan, L. Garnier, M. Gayer, K. Genser, V. Grichine, S. Guatelli, P. Guèye, P. Gumplinger, A. Howard, I. Hřivnáčová, S. Hwang, S. Incerti, A. Ivanchenko, V. Ivanchenko, F. Jones, S. Jun, P. Kaitaniemi, N. Karakatsanis, M. Karamitros, M. Kelsey, A. Kimura, T. Koi, H. Kurashige, A. Lechner, S. Lee, F. Longo, M. Maire, D. Mancusi, A. Mantero, E. Mendoza, B. Morgan, K. Murakami, T. Nikitina, L. Pandola, P. Paprocki, J. Perl, I. Petrović, M. Pia, W. Pokorski, J. Quesada, M. Raine, M. Reis, A. Ribon, A. R. Fira, F. Romano, G. Russo, G. Santin, T. Sasaki, D. Sawkey, J. Shin, I. Strakovsky, A. Taborda, S. Tanaka, B. Tomé, T. Toshito, H. Tran, P. Truscott, L. Urban, V. Uzhinsky, J. Verbeke, M. Verderi, B. Wendt, H. Wenzel, D. Wright, D. Wright, T. Yamashita, J. Yarba, and H. Yoshida
2016. Recent developments in GEANT4. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 835 :186–225. doi:10.1016/j.nima.2016.06.125. 63, 70
- Allkofer, O., K. Carstensen, and W. Dau
1971. The absolute cosmic ray muon spectrum at sea level. *Physics Letters B*, 36(4) :425–427. doi:10.1016/0370-2693(71)90741-6. 23
- Analog Devices
2015. AD592 Temperature Transducer Data Sheet. *D09374-0-6/15(B)*. Disponible depuis : <https://www.analog.com/en/products/ad592.html>. 136
- Arnold, D. and O. Sima
2004. Extension of the efficiency calibration of germanium detectors using the GESPECOR software. *Applied radiation and isotopes*, 61(2-3) :117–121. doi:10.1016/j.apradiso.2004.03.031. 63
- Avdeichikov, V., L. Bergholt, M. Guttormsen, J. Taylor, L. Westerberg, B. Jakobsson, W. Klamra, and Y. Murin
1994. Light output and energy resolution of CsI , YAG , GSO , BGO and LSO scintillators for light

- ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 349(1) :216–224. doi:10.1016/0168-9002(94)90623-8. 59
- Battistoni, G., F. Cerutti, A. Fasso, A. Ferrari, S. Muraro, J. Ranft, S. Roesler, and P. Sala
2007. The FLUKA code : Description and benchmarking. In *AIP Conference proceedings*, volume 896, Pp. 31–49. AIP. doi:10.1063/1.2720455. 63
- Bé, M., B. Duchemin, K. Debertin, and E. Schönfeld
2011. Table of radionuclides–introduction. Disponible depuis : www.lnhb.fr/pdf/Introduction_2011.pdf. 6, 10
- Bé, M.-M., V. Chisté, and C. Dulieu
2008a. Nucléide-LARA, Bibliothèque des émissions α , X et γ . *Rapport CEA-R-6201*. Disponible depuis : www.lnhb.fr/pdf/Nucleide-LARA_2008.pdf. ix, 22
- Bé, M.-M., V. Chisté, C. Dulieu, E. Browne, C. Baglin, V. Chechev, N. Kuzmenko, R. Helmer, F. Kondev, D. MacMahon, and K. Lee
2006. *Table of Radionuclides*, volume 3 of *Monographie BIPM-5*. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France : Bureau International des Poids et Mesures. Disponible depuis : http://www.bipm.org/utils/common/pdf/monographieRI/Monographie_BIPM-5_Tables_Vol3.pdf. xi, 45
- Bé, M.-M., V. Chisté, C. Dulieu, E. Browne, V. Chechev, N. Kuzmenko, F. Kondev, A. Luca, M. Galán, A. Pearce, and X. Huang
2008b. *Table of Radionuclides*, volume 4 of *Monographie BIPM-5*. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France : Bureau International des Poids et Mesures. Disponible depuis : http://www.bipm.org/utils/common/pdf/monographieRI/Monographie_BIPM-5_Tables_Vol4.pdf. xii, xix, 47, 50, 76, 77, 78, 79, 85
- Bé, M.-M., V. Chisté, C. Dulieu, M. Kellett, X. Mougeot, A. Arinc, V. Chechev, N. Kuzmenko, T. Kibédi, A. Luca, and A. Nichols
2016. *Table of Radionuclides*, volume 8 of *Monographie BIPM-5*. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France : Bureau International des Poids et Mesures. Disponible depuis : http://www.bipm.org/utils/common/pdf/monographieRI/Monographie_BIPM-5_Tables_Vol8.pdf. xi, xix, 47, 50, 72, 75, 76
- Bé, M.-M., V. Chisté, C. Dulieu, X. Mougeot, E. Browne, V. Chechev, N. Kuzmenko, F. Kondev, A. Luca, M. Galán, A. Nichols, A. Arinc, and X. Huang
2010. *Table of Radionuclides*, volume 5 of *Monographie BIPM-5*. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France : Bureau International des Poids et Mesures. Disponible depuis : http://www.bipm.org/utils/common/pdf/monographieRI/Monographie_BIPM-5_Tables_Vol5.pdf. xiii, 105
- Bearden, J. A. and A. F. Burr
1967. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39 :125–142. doi:10.1103/RevModPhys.39.125. 17, 130
- Bennett, T. J., V. Oancea, B. W. Barker, Y.-L. Kung, M. Bahavar, B. C. Kohl, J. R. Murphy, and I. K. Bondar
2010. The Nuclear Explosion Database (NEDB) : A New Database and Web Site for Accessing Nuclear Explosion Source Information and Waveforms. *Seismological Research Letters*, 81(1) :12–25. doi:10.1785/gssrl.81.1.12. ix, 1
- Bernabei, R., P. Belli, F. Montecchia, A. Incicchitti, W. Di Nicolantonio, D. Prosperi, C. Bacci, C. Dai, L. Ding, H. Kuang, et al.
1997. Improved limits on WIMP-19F elastic scattering and first limit on the $2\text{EC}2 \nu \text{}^{40}\text{Ca}$ decay by using a low radioactive $\text{CaF}_2(\text{Eu})$ scintillator. *Astroparticle Physics*, 7(1) :73–76. doi:10.1016/S0927-6505(97)00003-0. 56

- Bernard, J.
1961. Étude du rayonnement de freinage. Production de rayons γ par des accélérateurs d'électrons. *Rapport CEA n° 1969*. Disponible depuis : www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/39/001/39001550.pdf. 16
- Bertuccio, G., M. Ahangarianabhari, C. Graziani, D. Macera, Y. Shi, M. Gandola, A. Rachevski, I. Rachevskaya, A. Vacchi, G. Zampa, N. Zampa, P. Bellutti, G. Giacomini, A. Picciotto, C. Piemonte, and N. Zorzi
2016. X-Ray Silicon Drift Detector CMOS Front-End System with High Energy Resolution at Room Temperature. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 63(1) :400–406. doi:10.1109/TNS.2015.2513602. 61
- Birks, J.-B.
2013. *The theory and practice of scintillation counting : International series of monographs in electronics and instrumentation*, volume 27. Elsevier. doi:10.1063/1.2720455. 32
- Bosch, H., M. Farioli, N. Martin, and M. Simon
1969. X-ray spectroscopy related to the determination of electron-capture ratios. *Nuclear Instruments and Methods*, 73(3) :323–332. doi:10.1016/0029-554X(69)90403-0. 9
- Both, J., A. Mazzolo, Y. Penelieu, O. Petit, and B. Roesslinger
2003. *User manual for version 4.3 of the Tripoli-4 Monte-Carlo method particle transport computer code*. CEA Saclay. Disponible depuis : <https://ci.nii.ac.jp/naid/10003403588/en/>. 63
- Briesmeister, J. F. et al.
1986. *MCNP—A general Monte Carlo code for neutron and photon transport*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos. Disponible depuis : https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/18/044/18044302.pdf. 63
- Britton, R.
2015. *Development of a Compton suppressed gamma spectrometer using Monte Carlo techniques*. PhD thesis, University of Surrey (United Kingdom). Disponible depuis : <http://eprints.surrey.ac.uk/807185/>. 64
- Brun, E., E. Dumonteil, F. Hugot, N. Huot, C. Jouanne, Y. Lee, F. Malvagi, A. Mazzolo, O. Petit, J. Trama, et al.
2011. *Overview of TRIPOLI-4 version 7, continuous-energy Monte Carlo transport code*. Conference Paper. Disponible depuis : <https://www.osti.gov/etdweb/biblio/22138226>. 63
- Brun, R. and F. Rademakers
1997. ROOT : an object oriented data analysis framework. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 389(1-2) :81–86. doi:10.1016/S0168-9002(97)00048-X. 64
- CAEN
2017. DT5521HE Technical Specifications Sheet. *BF4337-Rev3*. Disponible depuis : <https://www.caen.it/products/dt5521he/>. xx, 131
- Cagniant, A.
2015. *Développement et modélisation d'un spectromètre multidétecteur Ge/Si pour la détection des ultra-traces de produits de fission dans l'environnement*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI. Disponible depuis : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01297831>. ix, 19, 23, 44, 99, 141
- Cagniant, A., S. Topin, G. Le Petit, P. Gross, O. Delaune, T. Philippe, and G. Douysset
2017. SPALAX NG : A breakthrough in radioxenon field measurement. *Applied Radiation and Isotopes*. doi:10.1016/j.apradiso.2017.06.042. x, 29
- CEA
1978. Limite de détection au rayonnement gamma des spectromètres équipés de détecteur

- à semi-conducteur. *Rapport CEA-R-4919*. Disponible depuis : https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:10495073. 18
- CEA
1989. Détermination du seuil et de la limite de détection en spectrométrie gamma. *Rapport CEA-R-5506*. Disponible depuis : https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:21054264. 18, 147
- Chisté, V., M. Bé, and M. Kellett
2014. ²¹⁰Bi—Comments on evaluation of decay data. *Table de Radionucléides, CEA/LNHB, Gif-sur-Yvette, France*. Disponible depuis : www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/Bi-210_com.pdf. xix, 21
- Cho, Y. H., S. H. Park, W. G. Lee, J. H. Ha, H. S. Kim, N. Starzinskiy, D. H. Lee, S. Park, and Y. K. Kim
2008. Comparative Study of a CsI and a ZnSe(Te/O) Scintillation Detector's Properties for a Gamma-ray Measurement. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup5) :534–537. doi:10.1080/00223131.2008.10875909. 59
- Christie, D. and P. Campus
2009. The IMS Infrasound Network : Design and Establishment of Infrasound Stations. *Infrasound Monitoring for Atmospheric Studies*, Pp. 29–75. doi:10.1007/978-1-4020-9508-5\$2. 25
- Cox, C. E., W. Hennig, A. C. Huber, W. K. Warburton, P. M. Grudberg, S. J. Asztalos, H. Tan, and S. Biegalski
2013. A 24-element Silicon PIN diode detector for high resolution radioxenon measurements using simultaneous X-ray and electron spectroscopy. In *2013 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (2013 NSS/MIC)*, Pp. 1–7. doi:10.1109/NSSMIC.2013.6829481. x, 33, 152
- CTBTO
2012. Certification and surveillance assessment of radionuclide laboratories for particulate and noble gas sample analysis. In *CTBT/PTS/INF.96/Rev.9*, volume 1, P. 55. CTBTO Preparatory Commission. Disponible depuis : <https://ctbto.org/>. 83
- Davisson, C.
1968. γ - interaction of γ -radiation with matter. *Alpha, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy*, 1 :37–78. doi:10.1016/B978-0-7204-0083-0.50007-9. 14
- Deliere, L.
2015. *Rare gases adsorption and separation on silver doped adsorbent*. Theses, Université Claude Bernard - Lyon I. Disponible depuis : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01276352>. x, 29
- Derenzo, S., M. Klintonberg, W. Moses, M. Weber, P. Berdahl, and D. Perry
2000a. Experimental and computational studies of the ultra-fast scintillators ZnO : Ga and CdS : In. In *Nuclear Science Symposium Conference Record*, volume 1, Pp. 6–30. doi:10.1109/NSSMIC.2000.949113. 52
- Derenzo, S., M. Weber, E. Bourret-Courchesne, and M. Klintonberg
2003. The quest for the ideal inorganic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 505(1) :111–117. doi:10.1016/S0168-9002(03)01031-3. 51, 55
- Derenzo, S., M. Weber, W. Moses, and C. Dujardin
2000b. Measurements of the intrinsic rise times of common inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 47(3) :860–864. doi:10.1109/23.856531. 52
- Derenzo, S. E., M. S. Boswell, E. Bourret-Courchesne, R. Boutchko, T. F. Budinger, A. Canning, S. M. Hanrahan, M. Janecek, Q. Peng, Y. Porter-Chapman, J. D. Powell, C. A. Ramsey, S. E. Taylor, L. Wang, M. J. Weber, and D. S. Wilson
2008. Design and implementation of a facility for discovering new scintillator materials. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 55(3) :1458–1463. doi:10.1109/TNS.2008.921932. 55

- Deshmukh, N., A. Prinke, B. Miller, and J. McIntyre
2017. Comparison of new and existing algorithms for the analysis of 2D radioxenon beta gamma spectra. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311(3) :1849–1857. doi: [10.1007/s10967-017-5174-5](https://doi.org/10.1007/s10967-017-5174-5). 87
- Dong, X., G. Cooperman, and J. Apostolakis
2010. Multithreaded Geant4 : Semi-automatic Transformation into Scalable Thread-Parallel Software. In *Euro-Par 2010 - Parallel Processing*, Pp. 287–303. Springer Berlin Heidelberg. doi: [10.1007/978-3-642-15291-7_27](https://doi.org/10.1007/978-3-642-15291-7_27). 70
- Dornic, D.
2006. *Développement et caractérisation de photomultiplicateurs hémisphériques pour les expériences d'astroparticules—Étalonnage des détecteurs de surface et analyse des gerbes horizontales de l'Observatoire Pierre Auger*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI. Disponible depuis : <http://www.theses.fr/2006PA112206>. 52
- Duranti, M.
2011. *Measurement of the Atmospheric Muon Flux on Ground with the AMS-02 Detector*. PhD thesis, Perugia U. Disponible depuis : www.infn.it/thesis/PDF/getfile.php?filename=7753-Duranti-dottorato.pdf. 23
- Eidson, J. and K. Lee
2002. IEEE 1588 standard for a precision clock synchronization protocol for networked measurement and control systems. In *Sensors for Industry Conference, 2002. 2nd ISA/IEEE*, Pp. 98–105. Disponible depuis : <https://standards.ieee.org/standard/1588-2008.html>. 101
- Eidson, J. C.
2006. *Measurement, control, and communication using IEEE 1588*. Springer Science & Business Media. doi: [0.1007/1-84628-251-9](https://doi.org/10.1007/1-84628-251-9). 101
- Eijk, C. W. V.
2001. Inorganic-scintillator development. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 460(1) :1–14. Proc. 1st Int. Workshop on Radiation Imaging Detectors. doi: [10.1016/S0168-9002\(00\)01088-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01088-3). 51
- El Baradei, M.
2005. Treaty on the non-proliferation of nuclear weapons. In *Statement to the 2005 Review Conference of the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons*, volume 2. Disponible depuis : <https://www.un.org/en/conf/npt/2015/background.shtml>. 23
- Ely, J. H., C. E. Aalseth, and J. I. McIntyre
2005. Novel beta-gamma coincidence measurements using phoswich detectors. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 263(1) :245–250. doi: [10.1007/s10967-005-0044-y](https://doi.org/10.1007/s10967-005-0044-y). 31, 32
- Eslinger, P. W., T. W. Bowyer, I. M. Cameron, J. C. Hayes, and H. S. Miley
2015. Atmospheric plume progression as a function of time and distance from the release point for radioactive isotopes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 148 :123–129. doi: [10.1016/j.jenvrad.2015.06.022](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.022). x, 35, 36
- Farsoni, A. T., B. Alemayehu, A. Alhawsawi, and E. M. Becker
2013. A phoswich detector with compton suppression capability for radioxenon measurements. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60(1) :456–464. doi: [10.1109/TNS.2012.2226606](https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2226606). 32, 58
- Fasso, A., A. Ferrari, J. Ranft, and P. Sala
2003. Fluka. *Ressource en ligne*. Disponible depuis : <http://www.fluka.org>. 63
- Fisher, R. A. and F. Yates
1943. *Statistical tables for biological, agricultural and medical research*. Oliver and Boyd

- Ltd, London. Disponible depuis : <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19640101678>. 147
- Foltz Biegalski, K. M. and S. R. Biegalski
2001. Determining detection limits and minimum detectable concentrations for noble gas detectors utilizing beta-gamma coincidence systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(3) :673–682. doi:10.1023/A:1010684410475. 30
- Fontaine, J.-P., F. Pointurier, X. Blanchard, and T. Taffary
2004. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring. *Journal of Environmental Radioactivity*, 72(1) :129–135. doi:10.1016/S0265-931X(03)00194-2. 28, 152
- Generoso, S., P. Achim, M. Morin, P. Gross, G. Le Petit, and C. Moulin
2018. Seasonal Variability of Xe-133 Global Atmospheric Background : Characterization and Implications for the International Monitoring System of the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 123(3) :1865–1882. doi:10.1002/2017JD027765. 36
- Gilmore, G.
2011. *Practical gamma-ray spectroscopy*. John Wiley & Sons. Disponible depuis : <https://books.google.fr/books?id=S0Dy4hjkmmMC>. 20, 51, 62, 145
- Glodo, J., R. Hawrami, E. van Loef, U. Shirwadkar, and K. S. Shah
2012. Pulse shape discrimination with selected elpasolite crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59(5) :2328–2333. doi:10.1109/TNS.2012.2188646. 57
- Glodo, J., E. van Loef, R. Hawrami, W. M. Higgins, A. Churilov, U. Shirwadkar, and K. S. Shah
2011. Selected Properties of Cs₂LiYCl₆, Cs₂LiLaCl₆, and Cs₂LiLaBr₆ Scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 58(1) :333–338. doi:10.1109/TNS.2010.2098045. 57
- Grozdanov, D., V. Skoy, A. Issatov, Y. N. Kopach, S. Negovellov, and I. Ruskov
2015. Energy and time resolution of gamma-ray detectors. *Ressource en ligne*. Disponible depuis : <http://isinn.jinr.ru/proceedings/isinn-22/pdf/grozdanov.pdf>. 106
- Guilbert, J., J. Vergoz, E. Schissel , A. Roueff, and Y. Cansi
2005. Use of hydroacoustic and seismic arrays to observe rupture propagation and source extent of the Mw= 9.0 Sumatra earthquake. *Geophysical research letters*, 32(15). doi:10.1029/2005GL022966. 25
- Hamamatsu Photonics, K.
2016. Photomultiplier tubes : basics and applications (2006). *Ressource en ligne*. Disponible depuis : <https://www.hamamatsu.com/eu/en/product/>. 53, 139
- Hannon, W. J.
1985. Seismic verification of a comprehensive test ban. *Science*, 227(4684) :251–257. doi:10.1126/science.227.4684.251. 25
- Hebbeker, T. and C. Timmermans
2002. A compilation of high energy atmospheric muon data at sea level. *Astroparticle Physics*, 18 :107–127. doi:10.1016/S0927-6505(01)00180-3. 23
- Hennig, W. and H. Tan
2007. Clock and trigger synchronization between several chassis of digital data acquisition modules. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 261 :1000. doi:10.1016/j.nimb.2007.04.181. 105
- Hennig, W., V. Thomas, S. Hoover, and O. Delaune
2018. Network time synchronization of the readout electronics for a new radioactive gas detection system. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. doi:10.1109/TNS.2018.2885488. xiii, 101, 104, 109, 139
- Hennig, W., W. Warburton, A. Fallu-Labruyere, K. Sabourov, M. Cooper, J. McIntyre, A. Gleyzer, M. Bean, E. Korpach, K. Ungar, et al.
2009a. Development of a phoswich detector system for radionon monitoring. *Journal of ra-*

- dioanalytical and nuclear chemistry*, 282(3) :681–685. doi:10.1007/s10967-009-0181-9. x, 32
- Hennig, W., W. K. Warburton, A. Fallu-Labruyere, K. Sabourov, M. W. Cooper, J. I. McIntyre, A. Gleyzer, M. Bean, P. Korpach, K. Ungar, et al.
2009b. Radioxenon measurements with the phoswatch detector system. *Proceedings of the 2009 monitoring research review : ground-based nuclear explosion monitoring technologies*, UR-09-05276, 2 :641–652. Disponible depuis : https://www.xia.com/Papers/MRR09_PW_paper.pdf. 33, 152
- Heusser, G.
1995. Low-radioactivity background techniques. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, 45(1) :543–590. doi:10.1146/annurev.ns.45.120195.002551. 19, 20
- Hoffmann, W., R. Kebeasy, and P. Firbas
1999. Introduction to the verification regime of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 113(1-4) :5–9. doi:10.1016/S0031-9201(99)00027-8. 24
- Hofstadter, R.
1948. Alkali halide scintillation counters. *Physical Review*, 74(1) :100. doi:10.1103/PhysRev.74.100. 58
- Hofstadter, R.
1949. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals. *Physical Review*, 75(5) :796. doi:10.1103/PhysRev.75.796. 58
- Holl, I., E. Lorenz, and G. Mageras
1988. A measurement of the light yield of common inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 35(1) :105–109. doi:10.1109/23.12684. 51, 56
- Hwang, S.-C. and W. R. Weltmer Jr.
2005. *Noble Gases*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. American Cancer Society. doi:10.1002/0471238961.0701190508230114.a01. 150
- Ianakiev, K., B. Alexandrov, P. Littlewood, and M. Browne
2009. Temperature behavior of NaI(Tl) scintillation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 607(2) :432–438. doi:10.1016/j.nima.2009.02.019. 53
- James, F.
1990. A review of pseudorandom number generators. *Computer Physics Communications*, 60(3) :329–344. doi:10.1016/0010-4655(90)90032-V. 70
- Jenkins, R., R. Manne, R. Robin, and C. Senemaud
1991. IUPAC nomenclature system for X-ray spectroscopy. *X-Ray Spectrometry*, 20(3) :149–155. doi:10.1002/xrs.1300200308. 181
- Kalinowski, M. B. and M. P. Tuma
2009. Global radioxenon emission inventory based on nuclear power reactor reports. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(1) :58–70. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.10.015. x, 37, 38
- Kemmer, J.
1984. Improvement of detector fabrication by the planar process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 226(1) :89–93. doi:10.1016/0168-9002(84)90173-6. 61
- Keysight Technologies
2019. Power products solution : selection guide. *Ressource en ligne*. Disponible depuis : <https://literature.cdn.keysight.com>. 136

- Khazov, Y., A. Rodionov, and F. Kondev
2011. Nuclear Data Sheets for A = 133. *Nuclear Data Sheets*, 112 :855–1113. doi:10.1016/j.nds.2011.03.001. 139
- Knoll, G.
2010. *Radiation detection and measurement*, volume 4th ed. Wiley. Disponible depuis : <https://books.google.fr/books?id=4vTJ7UDe15IC>. xix, 14, 51, 61, 63, 97, 139, 145
- Krumrey, M., M. Gerlach, F. Scholze, and G. Ulm
2006. Calibration and characterization of semiconductor X-ray detectors with synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 568(1) :364–368. New Developments in Radiation Detectors. doi:10.1016/j.nima.2006.06.004. ix, 17
- Krumrey, M., E. Tegeler, and G. Ulm
1989. Complete characterization of a Si(Li) detector in the photon energy range 0.9–5 keV. *Review of Scientific Instruments*, 60(7) :2287–2290. doi:10.1063/1.1140795. 62
- Laval, M., M. Moszyński, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, and J. Vacher
1983. Barium fluoride—inorganic scintillator for subnanosecond timing. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 206(1-2) :169–176. doi:10.1016/0167-5087(83)91254-1. 52, 56
- Le Petit, G., P. Armand, G. Brachet, T. Taffary, J. P. Fontaine, P. Achim, X. Blanchard, J. C. Piwowarczyk, and F. Pointurier
2008. Contribution to the development of atmospheric radioxenon monitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 276(2) :391–398. doi:10.1007/s10967-008-0517-x. 30
- Le Petit, G., A. Cagniant, P. Gross, G. Douysset, S. Topin, J. Fontaine, T. Taffary, and C. Moulin
2015. Spalax™ New Generation : A sensitive and selective noble gas system for nuclear explosion monitoring. *Applied Radiation and Isotopes*, 103 :102–114. doi:10.1016/j.apradiso.2015.05.019. x, 29, 30, 152
- Le Petit, G., A. Cagniant, M. Morelle, P. Gross, P. Achim, G. Douysset, T. Taffary, and C. Moulin
2013. Innovative concept for a major breakthrough in atmospheric radioactive xenon detection for nuclear explosion monitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2) :1159–1169. doi:10.1007/s10967-013-2525-8. x, 28, 34, 50, 60, 65, 149, 152
- LEA CERCA
2017. Catalogue v. 07/2017 - G-DOC-854 Rev 00. *Ressource en ligne*. Disponible depuis : www.lea-sources.com/fr/catalogue/. 133
- Lechner, P., C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltan, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder, and U. Weber
2001. Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 458(1) :281–287. Proc. 11th Inbt. Workshop on Room Temperature Semiconductor X- and Gamma-Ray Detectors and Associated Electronics. doi:10.1016/S0168-9002(00)00872-X. 62
- Long, B., Q. Wang, J. Li, G. Zhou, H. Zhang, J. Du, H. Ma, C. Fan, Y. Tian, and S. Feng
2019. The development of a rapid and highly sensitive monitoring system for radioxenon isotopes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 208-209 :106031. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.106031. 158
- Lépy, M., C. Thiam, M. Anagnostakis, R. Galea, D. Gurau, S. Hurtado, K. Karfopoulos, J. Liang, H. Liu, A. Luca, I. Mitsios, C. Potiriadis, M. Savva, T. Thanh, V. Thomas, R. Townson, T. Vasilopoulou, and M. Zhang
2019. A benchmark for Monte Carlo simulation in gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*, P. 108850. Disponible depuis : <http://www.sciencedirect.com>.

- [com/science/article/pii/S0969804319302271](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108850), doi:<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108850>. 63
- Lutter, G., M. Hult, R. Billnert, A. Oberstedt, S. Oberstedt, E. Andreotti, G. Marissens, U. Rosengård, and F. Tzika
2013. Radiopurity of a CeBr₃ crystal used as scintillation detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 703 :158–162. doi:[10.1016/j.nima.2012.11.174](https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.11.174). 120
- Maceira, M., P. S. Blom, J. K. MacCarthy, O. E. Marcillo, G. G. Euler, M. L. Begnaud, S. R. Ford, M. E. Pasyanos, G. J. Orris, M. P. Foxe, S. J. Arrowsmith, B. J. Merchant, and M. E. Slinkard
2017. Trends in nuclear explosion monitoring research and development - a physics perspective. technical report, U.S. Department of Energy - Office of Scientific and Technical Information (OSTI). doi:[10.2172/1355758](https://doi.org/10.2172/1355758). 25
- Mackie, T., A. Bielajew, D. Rogers, and J. Battista
1988. Generation of photon energy deposition kernels using the EGS Monte Carlo code. *Physics in Medicine & Biology*, 33(1) :1. doi:[10.1088/0031-9155/33/1/001](https://doi.org/10.1088/0031-9155/33/1/001). 63
- Martin, T., C. Allier, and F. Bernard
2007. Lanthanum Chloride Scintillator for X-ray Detection. In *AIP Conference Proceedings*, volume 879, Pp. 1156–1159. AIP. doi:[10.1063/1.2436269](https://doi.org/10.1063/1.2436269). 58
- McIntyre, J. I., K. H. Abel, T. Bowyer, J. Hayes, T. Heimbigner, M. Panisko, P. Reeder, and R. Thompson
2001. Measurements of ambient radioxenon levels using the automated radioxenon sampler/analyzer (ARSA). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(3) :629–635. doi:[10.1023/A:1010672107749](https://doi.org/10.1023/A:1010672107749). x, 30
- McIntyre, J. I., B. Schrom, C. E. Aalseth, M. Cooper, J. C. Hayes, T. R. Heimbigner, T. Hossbach, C. Hubbard, K. E. Litke, M. Ripplinger, C. E. Seifert, and R. Suarez
2005. Beta-gamma coincidence counting using an yttrium aluminum perovskite and bismuth germanate phoswich scintillator. In *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record, 2005*, volume 3, Pp. 1301–1304. doi:[10.1109/NSSMIC.2005.1596559](https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2005.1596559). 32
- Melcher, C. L.
2000. Scintillation crystals for PET. *The journal of nuclear medicine*, 41(6) :1051. Disponible depuis : <http://jnm.snmjournals.org/content/41/6/1051>. 51
- Melcher, C. L., R. A. Manente, and J. S. Schweitzer
1989. Applicability of barium fluoride and cadmium tungstate scintillators for well logging. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 36(1) :1188–1192. doi:[10.1109/23.34629](https://doi.org/10.1109/23.34629). 56
- Mitra, P., A. S. Roy, A. K. Verma, A. D. Pant, M. Prakasha, S. Anilkumar, and A. V. Kumar
2016. Application of spectrum shifting methodology to restore NaI(Tl)-recorded gamma spectra, shifted due to temperature variations in the environment. *Applied Radiation and Isotopes*, 107 :133–137. doi:[10.1016/j.apradiso.2015.10.002](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.10.002). 54
- Monpezat, A.
2019. *Développement d'un procédé compact pour le traitement des gaz rares*. Phd thesis, CEA-DAM. 3, 38, 150
- Monpezat, A., G. Couchaux, V. Thomas, A. Artheix, L. Deliere, C. Gréau, S. Topin, B. Coasne, L. Roiban, L. Cardenas, and D. Farrusseng
2019a. Effect of Chlorine-Containing VOCs on Silver Migration and Sintering in ZSM-5 Used in a TSA Process. *Catalysts*, 9(8). doi:[10.3390/catal9080686](https://doi.org/10.3390/catal9080686). 150
- Monpezat, A., S. Topin, L. Deliere, D. Farrusseng, and B. Coasne
2019b. Evaluation methods of adsorbents for air purification and gas separation at low concentration : Case studies on xenon and krypton. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(11) :4560–4571. 150

- Morse, E. C.
2016. *Analytical methods for non proliferation*. Springer. doi:10.1007/978-3-319-29731-6. 57
- Moszynski, M., M. Balcerzyk, M. Kapusta, A. Syntfeld, D. Wolski, G. Pausch, J. Stein, and P. Schotanus
2005. CdWO₄ crystal in gamma-ray spectrometry. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 52(6) :3124–3128. doi:10.1109/TNS.2005.855704. 56
- Moszyński, M., A. Syntfeld-Każuch, L. Swiderski, M. Grodzicka, J. Iwanowska, P. Sibczyński, and T. Szczęśniak
2016. Energy resolution of scintillation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 805 :25–35. Special Issue in memory of Glenn F. Knoll. doi:10.1016/j.nima.2015.07.059. 53, 55
- Motoki, M., T. Sanuki, S. Orito, K. Abe, K. Anraku, Y. Asaoka, M. Fujikawa, H. Fuke, S. Haino, M. Imori, et al.
2003. Precise measurements of atmospheric muon fluxes with the BESS spectrometer. *Astroparticle Physics*, 19(1) :113–126. doi:10.1086/317873. 23
- Mykhaylyk, V., H. Kraus, and A. Wagner
2017. Non-contact luminescence lifetime microthermometry using scintillation sensors. In *Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, May 29-June 2, 2017, Lviv*, volume 133, Pp. 1108–1111. Polish Academy of Sciences Institute of Physics. doi:10.1107/S1600577517003484. xi, 54
- Neddermeyer, S. H. and C. D. Anderson
1937. Note on the nature of cosmic-ray particles. *Phys. Rev.*, 51 :884–886. doi:10.1103/PhysRev.51.884. 23
- Neddermeyer, S. H. and C. D. Anderson
1938. Cosmic-ray particles of intermediate mass. *Phys. Rev.*, 54 :88–89. doi:10.1103/PhysRev.54.88.2. 23
- Nguelem, E., M. Moyo Ndontchueng, and O. Motapon
2016. Determination of ²²⁶Ra, ²³²Th, ⁴⁰K, ²³⁵U and ²³⁸U activity concentration and public dose assessment in soil samples from bauxite core deposits in Western Cameroon. *Springer*, 5. doi:10.1186/s40064-016-2895-9. 20
- Paradis, H.
2016. *Développement de la mesure par spectrométrie gamma en coïncidence*. PhD thesis, Université Paris Saclay. Disponible depuis : <http://www.theses.fr/2016SACLS215>. 44, 45, 139
- Picado, E., L. M. Fraile, I. Bandac, and J. M. Udias
2014. *Radiopurity Study of an Encapsulated CeBr₃ Crystal*, chapter 6. JPS Conf. Proc. doi:10.7566/JPSCP.6.030133. 120
- Popov, Y. S., N. Kazarinov, V. Y. Popov, Y. M. Rykov, and N. Skirda
2005. Measuring low activities of fission-product xenon isotopes using the β-γ coincidence method. *Instruments and Experimental Techniques*, 48(3) :380–386. doi:10.1007/s10786-005-0066-2. ix, 25, 26
- Prelovskii, V., N. Kazarinov, A. Y. Donets, V. Y. Popov, I. Y. Popov, and N. Skirda
2007. The ARIX-03F mobile semiautomatic facility for measuring low concentrations of radioactive xenon isotopes in air and subsoil gas. *Instruments and Experimental Techniques*, 50(3) :393–397. doi:10.1134/S0020441207030165. 26
- Quarati, F., P. Dorenbos, J. van der Biezen, A. Owens, M. Selle, L. Parthier, and P. Schotanus
2013. Scintillation and detection characteristics of high-sensitivity CeBr₃ gamma-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spec-*

- trometers, Detectors and Associated Equipment*, 729 :596–604. doi:10.1016/j.nima.2013.08.005. xi, 56, 57, 60
- Quarati, F., I. Khodyuk, C. V. Eijk, P. Quarati, and P. Dorenbos
2012. Study of ^{138}La radioactive decays using LaBr_3 scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 683 :46–52. doi:10.1016/j.nima.2012.04.066. 73
- Ranjbar, L., A. T. Farsoni, and E. M. Becker
2016. A CZT-based radioxenon detection system in support of the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310(3) :969–978. doi:10.1007/s10967-016-4872-8. 30, 31, 60, 61, 152
- Ranjbar, L., A. T. Farsoni, and E. M. Becker
2017. ^{135}Xe measurements with a two-element CZT-based radioxenon detector for nuclear explosion monitoring. *Journal of environmental radioactivity*, 169 :221–228. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.12.003. x, 31, 61
- Rehak, P.
2003. Silicon radiation detectors. In *2003 IEEE Nuclear Science Symposium. Conference Record (IEEE Cat. No.03CH37515)*, volume 5, Pp. 3375–3379. doi:10.1109/NSSMIC.2003.1352629. 61
- Richon, P.
2011. *Le radon-222 traceur de la dynamique des systèmes géologiques*. Phd thesis, Institut de Physique du Globe de Paris. Disponible depuis : <https://www.theses.fr/166838322>. 157
- Ringbom, A., A. Axelsson, M. Aldener, M. Auer, T. Bowyer, T. Fritioff, I. Hoffman, K. Khrustalev, M. Nikkinen, V. Popov, Y. Popov, K. Ungar, and G. Wotawa
2014. Radioxenon detections in the CTBT international monitoring system likely related to the announced nuclear test in North Korea on February 12, 2013. *Journal of Environmental Radioactivity*, 128 :47–63. doi:10.1016/j.jenvrad.2013.10.027. 35
- Ringbom, A., T. Larson, A. Axelsson, K. Elmgren, and C. Johansson
2003. SAUNA—a system for automatic sampling, processing, and analysis of radioactive xenon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 508(3) :542–553. doi:10.1016/S0168-9002(03)01657-7. ix, 27, 152
- Ringbom, R., A. Axelsson, M. Aldener, T. Fritioff, J. Kastlander, and A. Mörtzell
2015. SAUNA III : A major upgrade. *CTBT : Science and Technology*, Pp. 22–26. Disponible depuis : <https://www.ctbto.org/>. 27
- Rutgers University
2008. Fluorescence spectroscopy. *Ressource en ligne*. Disponible depuis : www.chemistry.rutgers.edu/grad/chem585/lecture2.html. 140
- Saint-Gobain Crystals
2005. BC-400, BC-404, BC-408, BC-412, BC-416 Premium plastic scintillators. *Saint-Gobain Crystals, Nemours*. Disponible depuis : <https://www.crystals.saint-gobain.com/products/>. 32
- Salvat, F., J. M. Fernández-Varea, and J. Sempau
2006. PENELOPE-2006 : A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport. In *Workshop proceedings*, volume 4. Disponible depuis : <https://www.oecd-nea.org/science/pubs/2006/nea6222-penelope.pdf>. 63
- Schmidt, K.-H., B. Jurado, C. Amouroux, and C. Schmitt
2016. General description of fission observables : GEF model code. *Nuclear Data Sheets*, 131 :107–221. doi:10.1016/j.nds.2015.12.009. 34

- Schmidt, K.-H., B. Jurado, and C. Schmitt
2017. General description of fission observables : The gef code. *EPJ Web Conf.*, 146 :04001. doi:10.1051/epjconf/201714604001. 34
- Schroettner, T., I. Schraick, T. Furch, and P. Kindl
2010. A high-resolution, multi-parameter, β - γ coincidence, μ - γ anticoincidence system for radioxenon measurement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 621(1-3) :478–488. doi:10.1016/j.nima.2010.06.227. 23, 79
- Schweitzer, J.
2001. HYPOSAT – An Enhanced Routine to Locate Seismic Events. *Pure and Applied Geophysics*, 158(1) :277–289. doi:10.1007/PL00001160. 25
- Scionix
2016. High resolution low background CeBr₃ scintillators. *Application Note rev.17-10-2016*. Disponible depuis : <https://scionix.nl/download/>. 56, 119
- Shah, K., J. Glodo, M. Klugerman, L. Cirignano, W. Moses, S. Derenzo, and M. Weber
2003. LaCl₃ :Ce scintillator for γ -ray detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 505 :76–81. doi:10.1016/S0168-9002(03)01024-6. 58
- Shah, K., J. Glodo, E. Van Loef, W. Higgins, R. Hawrami, U. Shirwadkar, and S. Mukhopadhyay
2010. New detectors for gamma and neutron studies. *DOE SBIR Phase II*. Disponible depuis : <https://www.energy.gov/science/office-science>. xi, 57
- Shah, K. S., J. Glodo, W. Higgins, E. V. D. van Loef, W. W. Moses, S. E. Derenzo, and M. J. Weber
2004. CeBr₃ scintillators for gamma-ray spectroscopy. In *IEEE Symposium Conference Record Nuclear Science 2004.*, volume 7, Pp. 4278–4281. doi:10.1109/NSSMIC.2004.1466835. 56
- Siegbahn, K.
2012. α , β and γ -ray spectroscopy. Elsevier Science. Disponible depuis : <https://books.google.fr/books?id=3CVyS-qQL6UC>. 12
- Sima, O. and D. Arnold
2002. Transfer of the efficiency calibration of Germanium gamma-ray detectors using the GESPECOR software. *Applied Radiation and Isotopes*, 56(1-2) :71–75. doi:10.1016/S0969-8043(01)00169-5. 63
- Singh, B. and J. Chen
2014. Nuclear data sheets for a=85. *Nuclear Data Sheets*, 116 :1 – 162. doi:10.1016/j.nds.2014.01.001. 158
- Singh, B., A. A. Rodionov, and Y. L. Khazov
2008. Nuclear data sheets for A= 135. *Nuclear Data Sheets*, 109(3) :517–698. doi:10.1006/ndsh.1998.0010. xix, xx, 47, 50, 80, 81, 82, 140
- Sivels, C. B., T. J. Cousins, J. I. McIntyre, S. D. Clarke, and S. A. Pozzi
2017. Stilbene cell analysis for radioxenon monitoring. In *2017 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, Pp. 1–2. doi:10.1109/NSSMIC.2017.8533010. 60
- Sivels, C. B., J. I. McIntyre, T. W. Bowyer, M. B. Kalinowski, and S. A. Pozzi
2017. A review of the developments of radioxenon detectors for nuclear explosion monitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(2) :829–841. doi:10.1007/s10967-017-5489-2. 34
- Statham, P. J.
1976. A comparative study of techniques for quantitative analysis of the X-ray spectra obtained with a Si(Li) detector. *X-Ray Spectrometry*, 5(1) :16–28. doi:10.1002/xrs.1300050106. 62

- Takahashi, T. and S. Watanabe
2001. Recent progress in CdTe and CdZnTe detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 48(4) :950–959. doi:10.1109/23.958705. xix, 61
- Thomas, V., O. Delaune, A. Cagniant, G. L. Petit, and J.-P. Fontaine
2019a. Introducing the margot prototype : An ultra-compact and mobile gas detection system for nuclear explosion monitoring. *Applied Radiation and Isotopes*. doi:10.1016/j.apradiso.2019.06.032. 117, 151, 152
- Thomas, V., O. Delaune, G. L. Petit, and J. Fontaine
2019b. The mobile analyzer of radioactive gases outflows (margot) : A promising environmental xenon radionuclides detection system. *Applied Radiation and Isotopes*, P. 108820. doi:10.1016/j.apradiso.2019.108820. 126
- Tindall, C., I. Hau, and P. Luke
2003. Evaluation of si(li) detectors for use in compton telescopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 505(1) :130 – 135. Proceedings of the tenth Symposium on Radiation Measurements and Applications. Disponible depuis : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900203010350>, doi:[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01035-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01035-0). 62
- Toivonen, H.
2016. List-mode Data Acquisition - A New IEC Standard. Technical report, HT Nuclear Oy. Disponible depuis : <https://erncip-project.jrc.ec.europa.eu>. 110
- Topin, S., C. Greau, L. Deliere, A. Hovesepian, T. Taffary, G. Le Petit, G. Douysset, and C. Moulin
2015. SPALAX new generation : New process design for a more efficient xenon production system for the CTBT noble gas network. *Journal of environmental radioactivity*, 149 :43–50. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.06.027. ix, 28, 29
- Topin, S., P. Richon, V. Thomas, C. Gréau, J. Pujos, J. Moulin, A. Hovesepian, and L. Deliere
2017. Development of a highly sensitive radon-222 amplifier (HiSRA) for low-level atmospheric measurements. *Journal of environmental radioactivity*, 171 :124–131. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.02.008. 27, 84, 157
- Tsuji, S., T. Katayama, K. Okei, T. Wada, I. Yamamoto, and Y. Yamashita
1998. Measurements of muons at sea level. *Journal of Physics G : Nuclear and Particle Physics*, 24(9) :1805–1822. doi:10.1088/0954-3899/24/9/013. 23
- Van Eijk, C., J. Andriessen, P. Dorenbos, J. Jansons, N. Khaidukov, Z. Rachko, and J. Valbis
1993. Experimental and theoretical studies of cross luminescence. In *Proceedings of the Conference on Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications, Editions Frontières, M. Schneegans*, Pp. 161–166. Disponible depuis : <https://books.google.fr/books?id=RdoHBA2fxtEC>. 52
- Van Loef, E., P. Dorenbos, C. Van Eijk, K. Krämer, and H.-U. GÜdel
2001. High-energy-resolution scintillator : Ce³⁺ activated LaBr₃. *Applied physics letters*, 79(10) :1573–1575. doi:10.1063/1.1385342. 58
- Vivier, A., R. Fottorino, and B. Rousse
2010. Seuil de décision et limite de détection : estimation, interprétation et optimisation première partie : les principes de base. *Radioprotection*, 45 :321–343. doi:10.1051/radiopro/2010011. 147
- Vivier, V. and J. Aupiais
2007. Optimization of the decision threshold for single radioactive counting. *Radiochimica Acta*, 95(8) :477–492. doi:10.1524/ract.2007.95.8.477. 74, 147
- Wang, M., G. Audi, F. G. Kondev, W. Huang, S. Naimi, and X. Xu
2017. The AME2016 atomic mass evaluation (II). tables, graphs and references. *Chinese Physics C*, 41(3). doi:10.1088/1674-1137/41/3/030003. 73

Warner, S. F. and R. M. Harrison

1994. SCOPE 50, Radioecology after Chernobyl : Biogeochemical Pathways Artificial Radionuclides. *Journal of Chemical Education*, 71(1). doi:10.1021/ed071pA23.5. 20

Weber, M. J.

2002. Inorganic scintillators : today and tomorrow. *Journal of Luminescence*, 100(1) :35–45. doi:10.1016/S0022-2313(02)00423-4. 51

Weber, M. J. and R. R. Monchamp

1973. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties. *Journal of Applied Physics*, 44(12) :5495–5499. doi:10.1063/1.1662183. 56

XIA LLC

2018. *Pixie-Net User Manual Version 2.04*. Disponible depuis : https://www.xia.com/wp-content/uploads/2018/06/Pixie_Net_Manual.compressed.pdf. xiii, xx, 100, 101, 111, 117, 145

Yanagida, T., H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Maki-shima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, and T. Ito

2005. Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 52(5) :1836–1841. doi:10.1109/TNS.2005.856757. 59

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail. Durant cette période, j'ai eu la chance d'être formé, accompagné, encadré et soutenu par un certain nombre de personnes. Il est à mes yeux de première importance de les remercier.

Mes premiers remerciements s'adressent naturellement à mes deux encadrants de thèse qui ont joué un rôle majeur : Olivier et Gilbert. Je remercie chaleureusement Olivier pour sa bonne humeur, sa capacité d'analyse, ses connaissances sans limites et la passion contagieuse qu'il dégage pour le domaine scientifique. Aussi bien pendant les périodes creuses que les périodes difficiles, il a été un vecteur de motivation pour moi. De même je souhaite remercier Gilbert, pour son soutien et son accompagnement ; d'avoir pensé *in extremis* à perforer le système MARGOT afin d'y insérer des sources d'étalonnage, sans quoi l'étalonnage aurait été très complexe à réaliser. Je le remercie également de m'avoir mis en contact avec toutes les entreprises avec lesquelles j'ai pu travailler et réaliser mon projet.

Mes remerciements vont également à Vincent, mon directeur de thèse. Je le remercie pour la relecture de mon manuscrit, les discussions constructives que nous avons pu avoir, les différents échanges d'idées sur des projets annexes.

Je remercie l'ensemble de mon jury de thèse, et en particulier mes rapporteurs qui ont eu la patience et le courage de lire ce manuscrit et juger la qualité des travaux réalisés. Je remercie Pierre-Yves, qui depuis mes années universitaires a su me faire confiance, me transmettre sa passion pour le domaine de la radioactivité, et grâce à qui j'ai eu l'opportunité d'effectuer mon stage de fin d'étude au CEA, stage qui s'est poursuivi en thèse de doctorat.

Je remercie le département DASE et la direction d'objectif pour avoir financé ce contrat doctoral et les travaux de thèse (dont je n'ose calculer le montant total), ainsi que l'ensemble des formations, conférences et missions que j'ai pu effectuer.

Je remercie le chef de service et son adjoint, de m'avoir accueilli au sein des équipes du service.

Je souhaite remercier mes collègues du laboratoire, qui ont su rendre ces trois années particulièrement agréables, et en particulier Jean-Pierre, qui a pris beaucoup de son temps pour m'épauler sur les transferts de gaz radioactifs et toute la métrologie associée. Je remercie toute l'équipe : Alain l'indien, Valérie, Philippe, Mireille, Jean-Claude, Sylvain, Arnaud, Catherine, Pascal et son acolyte Alain.

Bien sûr, je remercie Antoine Cagniant (non je n'allais pas t'oublier), pour ses conseils, ses pistes de réflexions et sa méthodologie. Ta thèse de doctorat (la « bible » comme tu l'appelles) a été mon livre de chevet et un très grand support durant ces trois ans.

Je remercie maintenant tous les stagiaires qui ont effectué leur stage au sein de notre service durant ces trois années de thèse ; avec lesquels le nombre d'*afterworks* a littéralement explosé.

Je souhaite désormais remercier toutes les personnes extérieures au CEA grâce auxquelles ce projet a abouti : mes premiers remerciements vont évidemment à W. Hennig, de la société américaine XIA LLC, avec qui nous avons développé la chaîne d'acquisition numérique et testé un grand nombre de commutateurs réseaux. Je le remercie pour sa patience, son expertise dans le domaine de l'informatique, de la programmation et de l'électronique d'acquisition. Je remercie aussi P. Schotanus de la société hollandaise Scionix Holland B.V. pour tous ses conseils concernant les scintillateurs inorganiques. Enfin, je remercie J. Elsevier et M. Morelle de la société Mirion Technologies, basée en Belgique. Après un très grand nombre de déplacements, réunions et discussions téléphoniques, nous avons pu développer de concert le détecteur PIXELBox. J'en profite pour remercier tous leurs collègues que je n'ai pas eu la chance de connaître personnellement mais qui ont tous, à leur niveau, participé à la réalisation du système MARGOT.

L'un de mes plus grands remerciements s'adresse à C. Dablemont, responsable de l'équipe pédagogique de Polytech Paris-Sud où j'ai effectué deux ans d'enseignement. Céline, tu m'as toujours soutenu, aidé pour les problèmes administratifs scandaleux, et a remis à niveau mes connaissances en thermochimie, matière que je n'aurai jamais cru (comprendre espéré) recroiser de ma vie. Cela a été un réel plaisir d'enseigner à tes côtés et cela reste l'une des plus agréables expériences professionnelles de ma thèse de doctorat. Je remercie le reste de l'équipe : Émilie, Erika et Pauline pour tout le travail, la rédaction d'examens, et les corrections que nous avons effectués ensemble. Et bien sûr je remercie tous mes élèves, avec lesquels cela a été un réel plaisir de travailler et qui m'ont permis de penser à autre chose qu'à mon sujet de thèse.

Un immense merci à tous les développeurs et contributeurs du forum *stackoverflow*, sans lesquels tous les codes que j'ai pu développer continueraient à me renvoyer des *segmentation fault*. Un très grand remerciement à Dorian Depriester, docteur en sciences et génie des matériaux, qui a mis à disposition, en libre accès, un *template* \LaTeX complet et de qualité pour thèse de doctorat. Ce *template* m'a fait gagner un temps considérable sur la mise en forme du manuscrit, et il est de mon avis que tout futur doctorant devrait s'en inspirer.

Je remercie ma meilleure amie de toujours, Margot, pour m'avoir soutenu psychologiquement durant ces trois années assez difficiles. Cela n'a pas été chose aisée de trouver un acronyme correspondant à ton prénom, mais je te dédicace ces travaux en réponse à ton soutien et à ta personne. Un très grand merci à toi.

Un immense merci à mes autres amis doctorants. Je pense en particulier à Zoï et Alexia, Hanka, Romain, Simon et Raphaël. On en a tous bavé ensemble, mais c'est aussi en marchant et en se soutenant les uns les autres que nous avons tenu tête à pas mal de difficultés. Descendre toutes ces grosses pintes de Chouffe a également bien aidé! Courage à vous tous pour la fin de votre thèse!

Pour éviter d'en oublier, je ne remerciais pas mes amis un par un mais tous d'un coup. Je vous remercie tous pour tout ce que vous m'avez apporté : soutien, détente, idées, conseils (et quand même un petit remerciement personnel à Brieuc et J.-P!).

Je remercie l'ensemble de ma famille pour m'avoir soutenu, cru en moi et encouragé pendant les périodes les plus difficiles. Je remercie tout particulièrement ma mère, mon père, et ma petite sœur, la future avocate de la famille!

Je m'excuse auprès de celles et ceux que j'aurais pu oublier.

Vincent

Annexe A

Notations de Siegbahn et de l'IUPAC

La notation de Siegbahn est utilisée pour désigner les transitions électroniques des éléments. Cette notation est très largement utilisée en spectroscopie. La correspondance entre la notation de Siegbahn et celle de l'IUPAC [Jenkins et al., 1991] est donnée, pour la série K, dans le tableau A.1.

Notation de Siegbahn	Notation IUPAC
K_{α_1}	K-L ₃
K_{α_2}	K-L ₂
K_{β_1}	K-M ₃
$K_{\beta_1'}$	K-N ₃
$K_{\beta_2''}$	K-N ₂
K_{β_3}	K-M ₂
$K_{\beta_5'}$	K-N ₅
$K_{\beta_4''}$	K-N ₄
$K_{\beta_5'}$	K-M ₅
$K_{\beta_5''}$	K-M ₄

TABLEAU A.1 – Correspondance entre la notation de Siegbahn et celle recommandée par l'IUPAC, pour la série K.

Plus généralement, les transitions des sous-couches L vers la couche K sont notées K_{α} ; celles des sous-couches M vers la la couche K sont notées K_{β_1}' ; et celles des sous-couches N vers la couche K sont notées K_{β_2}' . Dans ce cas, l'énergie relative à l'un de ces trois groupes correspondra à la moyenne pondérée des énergies de chaque sous-couche.

Annexe B

Rendements de fission de l' ^{235}U et du ^{239}Pu

A	Z	Rendement ^{235}U (%)	Rendement ^{239}Pu (%)
131	49	0,019	0,006
131	50	1,008	0,463
131	51	1,549	2,032
131	52	0,339	1,027
131	53	0,001	0,027
133	49	0,000	0,000
133	50	0,083	0,022
133	51	2,237	1,281
133	52	3,665	4,473
133	53	0,156	0,693
133	54	0,001	0,014
135	50	0,001	0,000
135	51	0,187	0,053
135	52	3,591	1,974
135	53	2,544	4,397
135	54	0,256	0,732

TABLEAU B.1 – Rendements de fission cumulés de l' ^{235}U (n_{th},f) et du ^{239}Pu (n_{th},f) pour les radionucléides d'intérêt. Valeurs estimées par le code GEF.

Annexe C

Le Système de Surveillance International

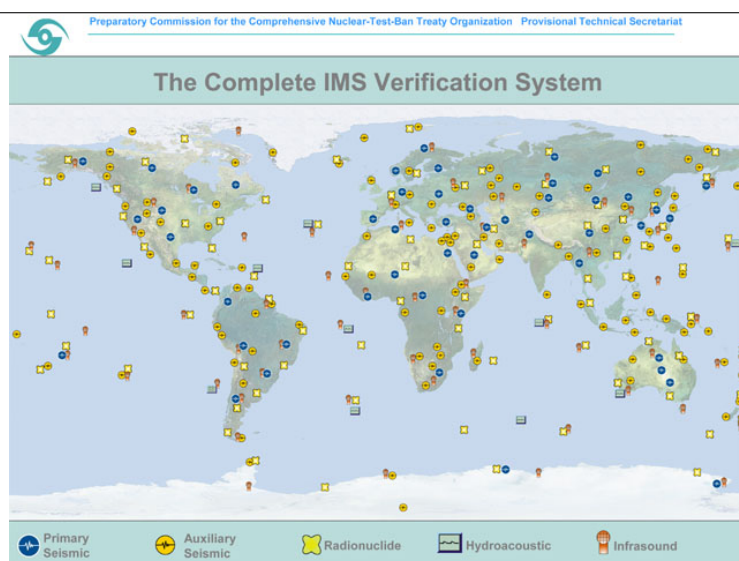


FIGURE C.1 – Le Système de Surveillance International (SSI) et ses stations de mesures réparties sur la surface du globe. Source : www.ctbto.org.

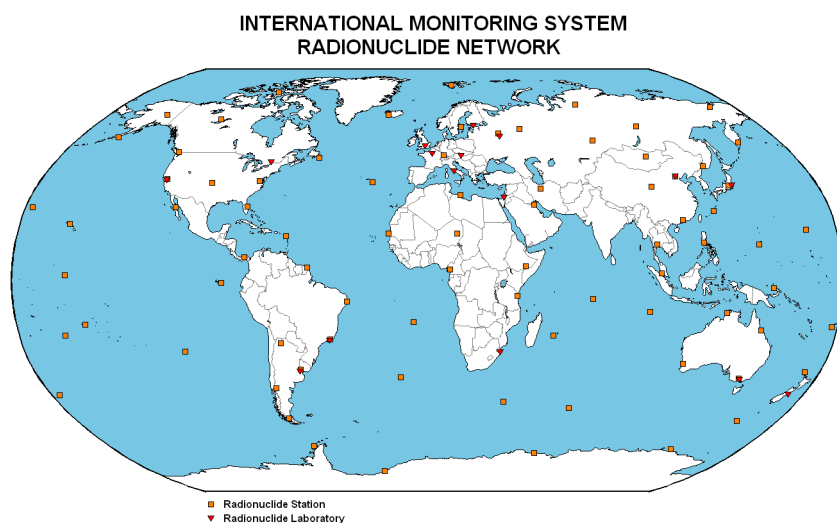


FIGURE C.2 – Stations de mesures radionucléide réparties sur la surface du globe. Source : www.ctbto.org.

Annexe D

Autres systèmes modélisés

Lors de la phase « simulation du système » effectuée avec le logiciel Geant4, plusieurs configurations, géométries et matériaux ont été modélisés. Ci-dessous sont présentés les autres principaux prototypes candidats. Les raisons pour lesquelles ils ont été écartés sont exposées cas par cas.

D.1 Système « CeBr₃ et silicium dopé au lithium »

Ce système est présenté en figure D.1. Il consiste en une cellule de mesure en acier inoxydable cylindrique de 314 mm de diamètre externe et de 126 mm de hauteur. Le diamètre interne de la cellule est quant à lui de 188 mm. Le volume échantillon est de 113,0 cm³. Deux plaquettes de silicium, de 3 mm d'épaisseur dopées au lithium (Si(Li)) se situent de part et d'autre de ce volume. Deux cristaux de CeBr₃ sont chacun placé à une distance de 1 cm des plaquettes de Si(Li), leur épaisseur est de 30 mm.

L'épaisseur des plaquettes de Si(Li) a été optimisée pour a) stopper 100 % des particules chargées émises par les quatre radionucléides du xénon étudiés ici et b) stopper 67 % des rayons X émis dans le domaine 30 keV par ces mêmes radionucléides. Avec une telle épaisseur, les résolutions en énergie sont suffisamment fines pour séparer sans ambiguïté les pics des EC situés à 129 et 199 keV (au delà de 5 mm, les pics se chevauchent du fait de la dégradation de la résolution). Le rôle des cristaux de CeBr₃ est de stopper efficacement les rayons γ d'intérêt. Les deux principaux avantages par rapport au systèmes MARGOT sont a) sa compacité et b) son volume échantillon. Cependant, ce projet a été écarté pour plusieurs raisons :

- L'augmentation du volume échantillon se fait au détriment de l'angle solide. En effet les deux plaquettes sont éloignées l'une de l'autre de 40 mm, et les différentes particules émises de façon isotropes ont une très forte probabilité d'être absorbées ou de faire des dépôts d'énergie dans la cellule en acier inoxydable. Les rendements de détection en coïncidences de ce système sont 3 à 5 fois plus faibles que ceux obtenus avec le système MARGOT ;
- Si un photon X et un EC à 129 keV (^{131m}Xe) déposent tous deux leur énergie dans la même plaquette de Si(Li), alors le pic sommé ne pourra pas être clairement différencié d'un EC à 199 keV (^{133m}Xe). Cela peut également être le cas pour le système MARGOT, mais ce dernier est équipé de plaquettes de silicium de 0,5 mm d'épaisseur seulement (contre 3 mm pour le système présenté ici) ; ainsi le risque d'absorption d'un photon dans le silicium s'en trouve très réduit ;
- Enfin, même si le Si(Li) peut être aujourd'hui utilisé à température ambiante, au-delà de 40 °C le lithium risque de migrer en surface. Le système pourrait voir ses performances se dégrader dans le temps ; et le problème de stockage est aussi à considérer.

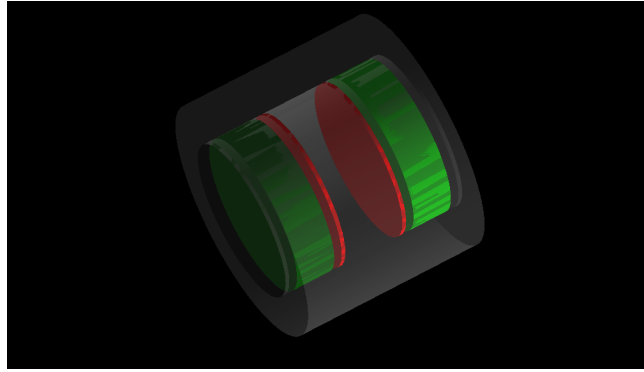


FIGURE D.1 – Modélisation d'une cellule de mesure de gaz en acier inoxydable. Les détecteurs Si(Li) sont représentés en rouge et les cristaux de CeBr_3 sont représentés en vert. Les PMT ainsi que le tube d'injection de gaz ne sont pas représentés ici.

D.2 Système « NaI(Tl), silicium et silicium dopé au lithium »

La modélisation de ce système est donnée en figure D.2. Sur cette figure, la cellule de mesure de gaz est visible au centre, placée entre trois détecteurs NaI(Tl) (en gris sombre) juxtaposés (les PMT ne sont pas représentés). Dans l'encart en rouge pointillé est donnée une vue de la cellule sans le boîtier en acier inoxydable. On y distingue le volume échantillon principal (en bleu), deux plaquettes de siliciums (en rouge), deux plaquettes de Si(Li) (en vert), et deux fenêtres de carbones (en gris). La philosophie de ce système était de stopper toutes les particules chargées dans les plaquettes de Si, les photons X dans celles de Si(Li), et les photons γ dans les détecteurs NaI(Tl). En refroidissant à l'aide de modules Peltier les plaquettes de Si(Li) à une température de 173 K, leur résolution en énergie aurait été assez fine pour séparer les raies K_α -X et K_β -X des radionucléides du xénon ($\Delta E \simeq 4$ keV) et ainsi diminuer de façon significative les interférences croisées (voir section 2.9 page 81), comme le fait le système SPALAX-NG. Les efficacités de détection de ce système sont comparables à celles du système MARGOT. Ce projet a été proposé à Mirion Technologie mais, bien que très prometteur, il s'est avéré trop complexe pour être réalisé dans le temps imparti (intégration des modules Peltier, système de ventilation, délai nécessaire à l'étude de faisabilité technique, etc.).

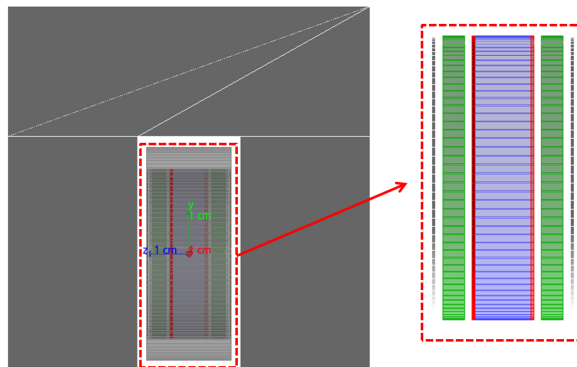


FIGURE D.2 – Vue Geant4 du système « NaI(Tl), silicium et silicium dopé au lithium ». Les différents éléments de l'ensemble sont décrits dans le texte.

D.3 Système « NaI(Tl), et double PIPSBox™ »

La géométrie « en peigne » a également été étudiée. Ce type de géométrie consiste à placer plusieurs copies d'un objet dans un autre « découpé » en forme de peigne. Il a donc été pensé d'usiner un détecteur NaI(Tl) en forme de peigne et d'insérer une PIPSBox™ entre chaque interstice. À titre d'exemple, un système composé d'un détecteur NaI(Tl) et de deux systèmes PIPSBox™ est proposé en figure D.3. Cet assemblage est intéressant car il permet théoriquement d'intégrer autant de systèmes PIPSBox™ que souhaité, et ainsi d'augmenter le volume échantillon. De plus, les performances en terme d'efficacité de détection sont comparables à celles obtenues avec le système MARGOT. Mais ce projet a été écarté pour deux raisons :

- Le prix d'un système PIPSBox™ est de 30 k€. Le prix total du système augmente donc rapidement lorsqu'on souhaite y ajouter des PIPSBox™. Hors l'une des contraintes imposées est que le prix du système soit inférieur à 100 k€;
- La société Scionix Holland B.V. nous a déconseillé une telle géométrie car la collecte des photons de scintillation n'est pas optimale.

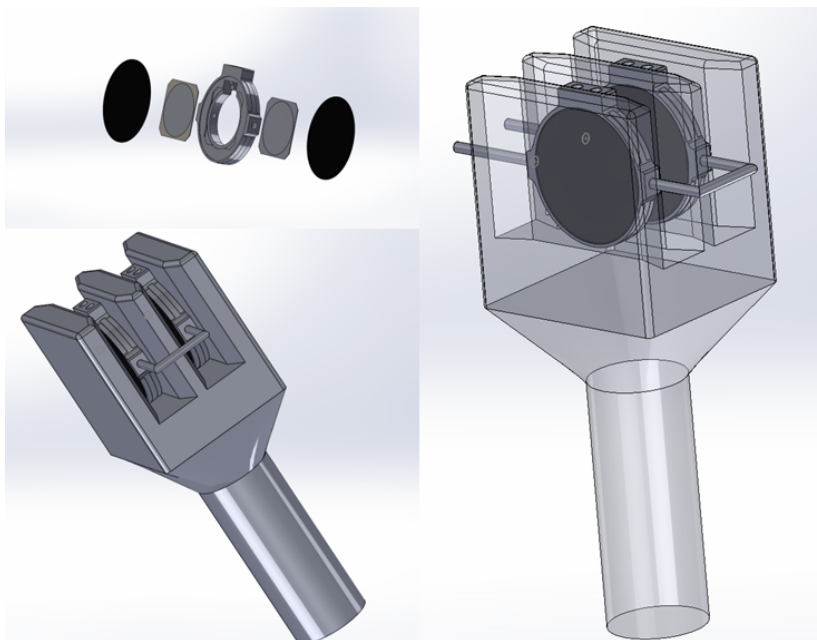


FIGURE D.3 – Vue SolidWorks du système « NaI(Tl), et double PIPSBox™ ». Une vue éclatée de la PIPSBox™ est proposée en haut à gauche : les fenêtres de carbone sont en noir, et les plaquettes de silicium sont visibles entre les fenêtres de carbone et la cellule en acier inoxydable située au centre. Le système complet est proposé en bas à gauche, où les deux PIPSBox™ sont insérées dans le détecteur NaI(Tl). Une vue transparente du système est donné à droite.

Annexe E

Banc de volumétrie

Le volume d'un conteneur (archive, détecteur à gaz, etc.) peut être déterminé par différentes méthodes : détermination des dimensions géométrique par tomographie, mesure de la masse d'un volume d'eau contenu dans le volume du conteneur, ou mesure de l'expansion gazeuse d'une quantité de gaz connue, injectée dans le volume à mesurer. C'est cette dernière méthode qui est utilisée par le laboratoire.

Le banc de volumétrie comprend plusieurs volume :

- Un volume central V_M ;
- Un volume étalonné V_E ;
- Un volume V_{MA} utilisé pour connecter le banc de volumétrie au conteneur dont on veut mesurer le volume V_I .

La détermination du volume inconnu V_I se fait ainsi en deux étapes : a) on détermine d'abord le volume $V_M + V_{MA}$, puis le volume V_I lui-même. La première étape consiste à remplir le volume $V_M + V_{MA}$, préalablement tiré sous vide, par de l'azote pur (N_2) jusqu'à une certaine pression P_0^* , à une température fixée T_0 . Cette quantité d'azote est ensuite transférée dans le volume étalonné V_E . Une fois l'équilibre en pression atteint, la vanne connectant $V_M + V_{MA}$ à V_E est fermée. La pression P_1^* et la température T_1 sont relevées.

Les pressions mesurées P_0^* et P_1^* sont corrigées (ajustement nécessaire dû à l'influence de la température ambiante). En notant T_L la température ambiante et T_R la température de référence, la pression corrigée est calculée en utilisant l'équation E.1 :

$$P_i = P_i^* \frac{T_R}{T_L} \quad (\text{E.1})$$

Une fois les pressions mesurées corrigées, le volume $V_M + V_{MA}$ est calculé avec l'équation E.2 :

$$V_M + V_{MA} = \frac{V_E}{\frac{P_0}{P_1} - 1} \quad (\text{E.2})$$

La deuxième étape (mesure du volume inconnu V_I) se déroule ainsi : l'azote est extrait du volume $V_M + V_{MA}$ déterminé précédemment. Ce même volume est ensuite rempli d'azote jusqu'à une certaine pression définie P_2^* . Ensuite, ce volume de gaz contenu dans $V_M + V_{MA}$ est détendu dans le volume $V_M + V_{MA} + V_I$. Une fois l'équilibre en pression atteint, la pression P_3^* est relevée. Après avoir normalisés P_2^* et P_3^* (équation E.1), le volume V_I est égal à :

$$V_I = (V_M + V_{MA}) \left(\frac{P_2}{P_3} - 1 \right) \quad (\text{E.3})$$

En combinant les équations E.2 et E.3, on obtient l'équation E.4 qui permet de déterminer V_I :

$$V_I = V_E \left(\frac{\frac{P_2}{P_3} - 1}{\frac{P_0}{P_1} - 1} \right) \quad (\text{E.4})$$

Les incertitudes sont calculées avec la loi de propagation des incertitudes. L'incertitude sur le volume $V_M + V_{MA}$ est donnée par l'équation E.5, et celle sur le volume à déterminer V_I est donnée par l'équation E.6 :

$$\frac{U[V_M + V_{MA}]}{V_M + V_{MA}} = \left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)^{-1} \sqrt{\left(1 - \frac{P_1}{P_0}\right)^2 \left(\frac{U^2[V_E]}{V_E^2}\right) + \left(\frac{U^2[P_1]}{P_1^2}\right) + \left(\frac{U^2[P_0]}{P_0^2}\right)} \quad (\text{E.5})$$

$$\frac{U[V_I]}{V_I} = \sqrt{\frac{U^2[V_M + V_{MA}]}{(V_M + V_{MA})^2} + \left(1 - \frac{P_3}{P_2}\right)^{-2} \left(\frac{U^2[P_2]}{P_2^2} + \frac{U^2[P_3]}{P_3^2}\right)} \quad (\text{E.6})$$

La figure E.1 est une photographie du banc de volumétrie. Sur cette figure, les éléments numérotés sont :

1. Un volume étalonné V_E de 300 cm³;
2. Un volume étalonné V_E de 100 cm³;
3. Un volume étalonné V_E de 50 cm³;
4. Une jauge Pirani;
5. Un thermomètre numérique;
6. Une archive de volume V_I à déterminer;
7. Le circuit de volume V_{MA} permettant de connecter l'archive de volume V_I au banc de volumétrie de volume V_M ;
8. Un capteur de pression Baratron;
9. Une pompe à vide (placée sous le banc, non visible sur la figure);
10. Une bouteille d'azote « Premier » de 5 L (placée sous le banc, non visible sur la figure);
11. L'afficheur numérique connecté au capteur de pression.

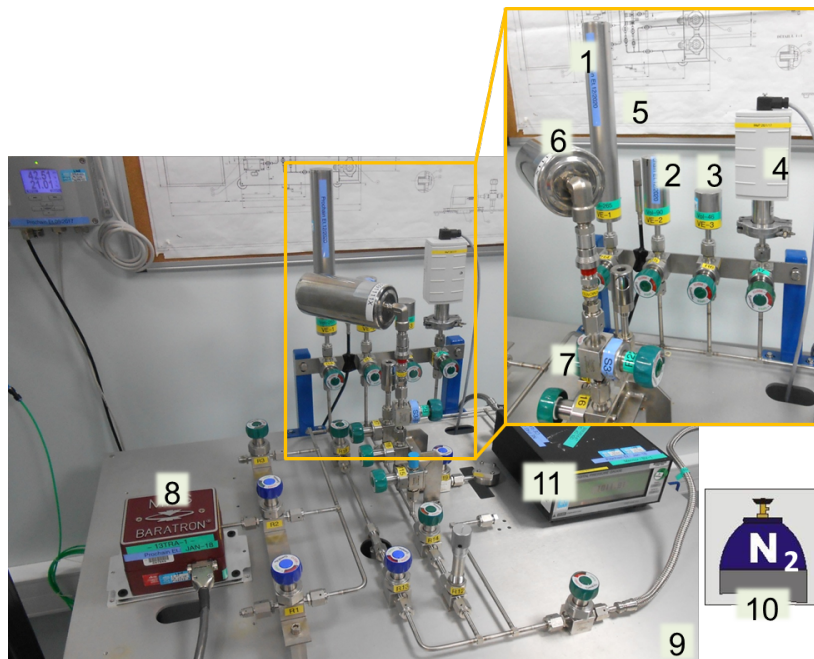


FIGURE E.1 – Photographie du banc de volumétrie utilisé au laboratoire FRL 08 du CEA-DIF. Les éléments numérotés sont explicités dans le texte.

Annexe F

Publications

À ce jour ces travaux de thèse ont participé à la publication de 7 articles. Ces articles sont :

- S. Topin *et al.* (2017) : dans cet article est présenté le développement d'un système d'amplification de gaz rares. Dans le cadre de la mesure de radionucléides du xénon à bas niveau d'activité, le ^{222}Rn et ses descendants peuvent générer des interférences considérables. La concentration atmosphérique du ^{222}Rn varie très fortement et les appareils de mesures actuels ont des limites de détection du même ordre que la concentration atmosphérique moyenne de ce radionucléide. Nous avons développé un appareil permettant d'enrichir le ^{222}Rn . Ce système pompe en continu de grandes quantités d'air qui vont traverser des membranes génératrices d'azote. La plupart des polluants sont éliminés mais le ^{222}Rn est conservé et sa quantité est augmentée d'un facteur 30 en sortie du système HiSRA. Ainsi, en plaçant un appareil de mesure du ^{222}Rn (par exemple un alphaguard), sa limite de détection est abaissée d'un facteur 30.
- W. Hennig, V. Thomas *et al.* (2018) : dans cet article est présenté le développement de la synchronisation PTP des modules d'acquisition numériques présentés dans ces travaux. Ces travaux présentent, entre autres, les précisions temporelles obtenues avec plusieurs commutateurs réseaux. Ces travaux ont été effectués par la société XIA LLC et le CEA DAM.
- V. Thomas *et al.* (2019a) : dans cet article, l'auteur introduit le premier prototype du système MARGOT. Le rôle de ce prototype simplifié était a) de valider le code de simulation développé (Geant4) et b) de tester la chaîne d'acquisition numérique avant de lancer la construction du système MARGOT. Cet article comprend à la fois des performances simulées (étude paramétrique) et des mesures d'étalons de xénon radioactif. Les rendements de détection simulés et mesurés y sont comparés.
- V. Thomas *et al.* (2019b) : cet article de *proceeding* est l'article support de la conférence ICRM 2019 qui s'est déroulée à Salamanque, Espagne, en mai 2019. Dans cet article, la phase d'étalonnage et d'optimisation du système MARGOT est détaillée. L'optimisation du seuil de coupure à appliquer aux segments de silicium, le choix des câbles, et l'optimisation du rendement de détection des particules β y sont discutés.
- M.-C. Lépy *et al.* (2019) : dans cet article est présenté une inter-comparaison de différents codes de simulation (Gespecor, Geant4, Penelope, etc.). Ces travaux ont été effectués par l'ICRM GSWG. Plusieurs détecteurs, géométries, et échantillons ont été modélisés et les performances des détecteurs en terme de rendement de détection ont été simulées. Cette collaboration internationale a permis de mettre en avant les différences observables entre les différents codes, et fera l'objet d'études plus poussées (détecteurs plus complexes, comparaison des modèles physiques, etc.).
- A. Monpezat *et al.* (2019a) : dans cet article, l'effet des composés chlorés contenus dans l'air sur la zéolithe Ag@ZSM-5 (adsorbant utilisé dans le système MINOS) est présenté. Les composés chlorés sont susceptibles de dégrader les performances de la zéolithe dans le temps en

terme de capacité d'adsorption (formation de nanoparticules de chlorures d'argent). L'auteur met en évidence que des cycles de chauffe à haute température peuvent permettre de « régénérer » la zéolithe et ainsi d'assurer sa stabilité dans le temps.

- A. Monpezat *et al.* (2019b) : dans cet article, le processus de frittage des nanoparticules d'argent présentes dans la zéolithe Ag@ZSM-5 est quantifié. Ces nanoparticules d'argent jouent un rôle majeur pour piéger le xénon atmosphérique par phénomène d'adsorption. Au fil du temps, les capacités d'adsorption de la zéolithe diminuent de façon significative, ce qui n'était jusqu'alors pas expliqué dans la littérature. Les auteurs mettent en évidence que ce frittage était dû à 85% au phénomène de maturation d'Ostwald. La présence de réactifs chlorés faciliterait également le phénomène de frittage (en abaissant la barrière énergétique); ce qui expliquerait de façon rationnelle la dégradation des performances de la zéolithe au cours du temps, en terme de capacités d'adsorption.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Radioactivity

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvrad

Development of a highly sensitive radon-222 amplifier (HiSRA) for low-level atmospheric measurements

Sylvain Topin^{*1}, Patrick Richon^{**1}, Vincent Thomas, Claire Gréau, Julie Pujos, Julien Moulin, Alexandre Hovesebian, Ludovic Deliere

CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon – Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 October 2016

Received in revised form

6 February 2017

Accepted 11 February 2017

Available online 23 February 2017

Keywords:

Radon-222

Radon amplifier

Atmospheric measurement

Low-level detection

Nitrogen membrane

ABSTRACT

Radon (^{222}Rn), a radioactive gas with a half-life of 3.82 days, is continuously emanated from soil, rocks, and water by the radioactive decay of ^{226}Ra . Radon-222 is released from the ground into the atmosphere, where it is transported mainly by turbulent diffusion or convection. For precise measurement of radon-222 atoms in the atmosphere, the detectors typically used present a small volume or surface area and are therefore not very sensitive, especially for online measurements and short sample intervals (<1 h). This article deals with the development of a Highly Sensitive Radon Amplifier (HiSRA) consisting in an enrichment system placed prior to a classic radon-222 analyzer. This system uses permeation membranes that make it possible to treat large quantities of air online ($30\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$). The radon-222 concentration is increased instantaneously by at least a factor of 30 across the HiSRA system. Therefore, in this study, when coupling to an ionization chamber (AlphaGUARDTM) at the outlet of the HiSRA system, the detection limit of the overall system is multiplied by factor of 30 and induces a new LD for a radon 222 gas analyzer lower than 1 Bq m^{-3} for an integrating time of 10 min and 0.1 Bq m^{-3} for 1 h. We constructed one radon amplifier prototype that provided the preliminary results for amplification efficiency and the initial measurements presented herein.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Radon-222, a gaseous decay product of radium-226, is released from rocks, soils, and water into natural systems by diffusion or fluid transport (e.g., Nazaroff, 1992). This radioactive noble gas with a half-life of 3.82 days, together with its short-lived decay products, is responsible for more than half of the natural dose in the average population (Porstendörfer et al., 1994). It can be used in many ways to follow environmental phenomena such as exhalation and gas movement between the soil/air interface, the barometric pumping effect, atmospheric air-mass transport, and the Earth tide signal in underground cavities (Richon et al., 2012). The radon-222 activity concentration in the environment varies over five orders of magnitude, while radon concentration differs widely from place to place. In the open air, the average atmospheric radon concentration

is very low, extending from 2 to 50 Bq m^{-3} (Jacobi and André, 1963; Porstendörfer et al., 1991), and is even less than 0.1 Bq m^{-3} above the ocean (Wilkening and Clements, 1975; Bender et al., 2011).

The monitoring of the low-level activity of radon-222 gas in the outdoor environment requires a very sensitive detector. Nevertheless, all such detection systems present quite small detector volumes or surface areas and are, therefore, highly inadequate for the online measurement of low and medium activity concentrations (especially below 1 Bq m^{-3}). Several families of radon-222 detectors exist, but they display very different degrees of sensitivity. For example, the direct detection of the alpha disintegration produced by radon-222 gas (at 5.48 MeV) with a 400 mm^2 silicon detector (PIPS™ Canberra™) is possible with a low sensitivity of about 50 Bq m^{-3} for one count per hour (number 1 in Table 1). Inversely, the best sensitivity is obtained with an electrostatic precipitation method (collection of radon daughters and alpha spectrometry on PIPS), reaching 1.6 mBq m^{-3} for an integrating time of one day (Choi et al., 2001). The choice of instrument depends on the information needed, the required sensitivity, the duration of measurements, and so on. For highly accurate, low-concentration measurements of radon, the instruments of choice

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: sylvain.topin@cea.fr (S. Topin), patrick.richon@cea.fr (P. Richon).¹ These two authors contributed equally to this work.

Table 1

State of the art and examples of radon-222 devices with sensor type, technology, and associated sensitivity.

Device name	Detector	Surface (mm ²) (Liter)	Volume	Detection Limit Bq m ⁻³	Integration time	Cited by
1 ^c Barasol BMC2™	^a PIPS™	400 mm ²		50	60 min	Fact sheet Algade™
2 ^c Scintillation Flask 125	ZnS–Ag	0.125 L		45	10 min	Lucas, 1957
3 ^c Scintillation Flask 500	ZnS–Ag	0.5 L		16	10 min	Lucas, 1957
4 ^d RAD7™	^b PIPS™ and polarized surface	?		4	1 h	Fact sheet DurrIDGE™
5 ^c Ionization chamber (Large volume)	Ionization chamber (current mode) 10 ⁻¹⁴ A	120 L		3.7	1 min	Ielsch et al., 2001
6 ^c AlphaGUARD™	Ionization chamber (Pulse mode)	0.5 L		3	1 h	Richon et al., 2009
7 ^d Radhome™ H2R	^b PIPS™ and polarized surface	0.5 L	350 mm ²	2	1 h	Fact sheet Algade™
8 ^c Multiwire pulse ionization chamber	Large-volume multiwire pulse ionization chamber	13 L		1	10 min	Röttger et al., 2001
9 ^d Two Filter Method	ZnS–Ag and photomultiplier	600 L		0.37	1 h	Schery et al. 1980
10 ^d Electrostatic precipitation method	^b PIN detector and polarized surface	50 L		0.011	1 day	Mamedov et al., 2011
11 ^d Electrostatic precipitation method	PIN Photodiode	32 L		0.16	1 h	Wada et al., 2010

^a Passivated ion-implanted planar silicon detector (alpha spectrometry).^b Electrostatic collection of radon-222 daughters (alpha-emitters) associated with alpha spectrometry.^c Direct measurement of radon-222 gas.^d Indirect measurement of radon-222 by collection of short-lived daughters.

(numbers 6–9 in Table 1) either feature pulse (AlphaGUARD™, Genitron™) or current ionization (large volume) chambers or use the double filter method or electrostatic precipitation method (RAD7™, DurrIDGE™).

Most manufactured devices (numbers 1–3 in Table 1) are not sufficiently sensitive to hourly resolution to directly measure outdoor radon-222 variations, especially during the minimum activity (daytime) of the diurnal cycle of radon-222 (which can be smaller than 2 Bq m⁻³). These instruments are commonly used for indoor or soil gas measurements and for when the activities ranging from 50 to 2 × 10⁶ Bq m⁻³. Volumetric sensors (numbers 2–7 and 9 in Table 1) perform better than surface sensors (such as device number 1 in Table 1), a difference explained mainly by the “solid angle” of detection (2π or 4π). This work describes the development of a radon amplifier prototype, HiSRA, placed prior to the measurement system. Because the HiSRA amplifier factor must be as constant as possible for precise ²²²Rn volumetric activity data to be determined, successful control of the operating parameters – such as temperature, pressure, and flow rate – is of paramount importance. The performance of the HiSRA prototype was therefore studied under various conditions. Because time resolution is also an issue, performances are given for two different acquisition intervals (10 min and 1 h).

2. Principle of the HiSRA system

The Highly Sensitive Radon Amplifier (HiSRA) purifies air and enriches gas in radon in several steps (Fig. 1). Air is sampled at about 10 × 10⁵ Pa and several cubic meters per hour with an oil-free compressor to comply with the use of permeation membranes. Compressed air passes through a buffer volume of about 500 L to stabilize the pressure. Next, the water is removed using a frigorific dryer (liquid water) and a dryer membrane (hollow polymeric fiber that removed water vapor) associated with a submicronic filter. The dry air produced is then treated across several nitrogen membranes, enabling the removal of CO₂, O₂, and argon in particular and enrichment in krypton, xenon, and radon. The flow rate is then regulated, and the gas produced is continuously injected into the radon detector, which can be an ionization chamber. The air is treated almost instantaneously, and there is almost no delay between its entrance into the HiSRA system and its subsequent entry into the analyzer.

The nitrogen membranes are composed of several thousand hollow polymer fibers. Oxygen, CO₂, and argon species are largely depleted across the nitrogen membranes. The N₂ membranes use the solution-diffusion principle into the polymeric fibers of the membranes. The transport properties have been described in detail by Koros and Paul. (1984), Koros et al. (1988), and Koros and Hellums. (1989). The solution capability is linked to the chemical properties of the polymer and the species to be separated, while the diffusion capability is governed by the kinetic sieving diameter. As a result, species with a smaller kinetic sieving diameter (CO₂ = 3.3 Å, Ar = 3.4 Å, or O₂ = 3.46 Å) are more able to diffuse and to escape from the polymeric fiber than the elements with a higher kinetic sieving diameter (N₂ = 3.64 Å, Xe = 3.96 Å, or Rn = 4.40 Å), enabling the separation of the different species. Moreover, as diffusion is also linked to the temperature of the polymeric fibers, the permeation membranes are contained within a climatic chamber.

The system's capacity to produce radon-222, as well as its size and power consumption, depends mainly on the air compressor and the type of nitrogen membranes used. The materials used to develop the prototype described in this work are the same as for the SPALAX™ system (see section 3.1), but a more compact (easier to transport) system can be achieved with a smaller compressor and smaller membranes (Fig. 2). Such configuration will enable to reduce the overall volume to about 1 m³ and less than 100 kg that make it easier to deploy on-field. On the other hand, a larger compressor and additional membranes can also provide significant enrichment in radon-222.

3. Experimental

3.1. HiSRA prototype description

The prototype developed at the CEA/DIF follows the principle described in Fig. 1. It samples air using a 10⁶ Pa–30 Nm³ h⁻¹ (N for standard temperature and pressure) KCT-840 piston compressor (Kaeser™). The first membrane is a DN60 dryer membrane (Beko Technologies) that eliminates almost all of the water (<–40 °C dew point). The dry air then passes through four NM-C10 nitrogen membranes (UBE Industries) that considerably impoverish the gas in argon (around 700 ppm), CO₂ (below 2 ppm), and O₂ (below 200 ppm) in the same way as for the SPALAX system in the domain

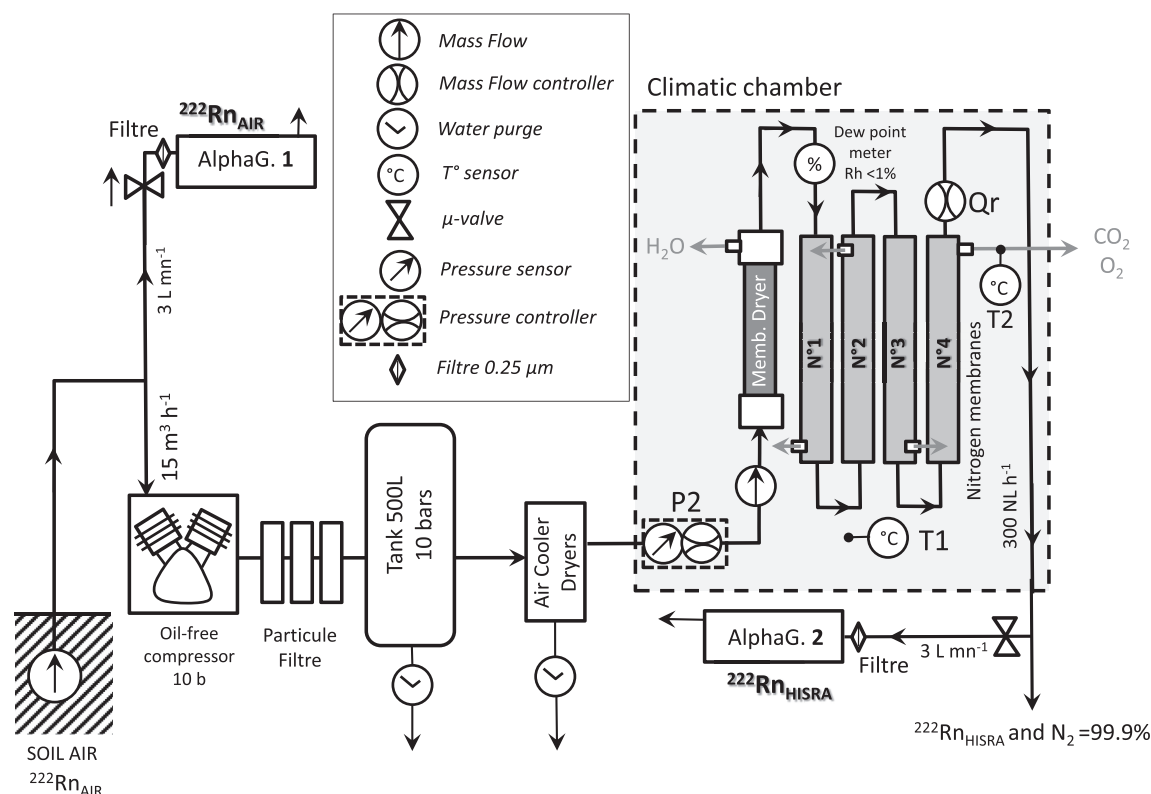


Fig. 1. Highly Sensitive Radon Analyzer (HiSRA) prototype. In this work, air is sampled in the atmosphere of technical galleries underground (at 1 m depth) for an increased radon signal.

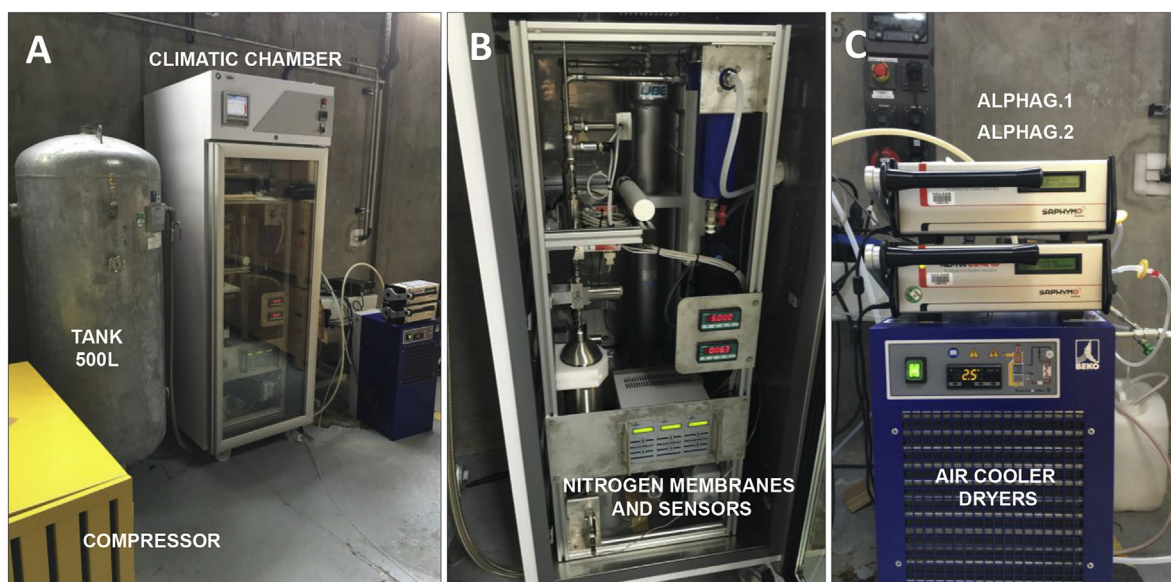


Fig. 2. Pictures of Highly Sensitive Radon Amplifier (HiSRA) prototype: **[A]** Compressor, tank, and climatic chamber; **[B]** nitrogen membrane and experimental sensors in climatic chamber; and **[C]** radon-222 measurement performed by two AlphaGUARD™ ionization chambers and air cooler dryers.

of the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty, according to Topin et al. (2015), Le Petit et al. (2015) and International Patent WO/FR990120, 1999 for which the outlet gas is treated on adsorbant materials such as silver doped zeolite (Deliere et al. (2014)). All of the membranes are placed in a climatic chamber to control the temperature from $15 \text{ }^\circ\text{C}$ to $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Several temperature, pressure, and humidity sensors are connected online (Fig. 1). Finally, a flow

regulator (Bronkhorst) is installed to control the flow rate F from 0 to 350 NL h^{-1} . The sample produced is then continuously sent to an ionization chamber (AlphaGUARD™ from Saphymo) to measure the $[^{222}\text{Rn}]$ volumetric activity and/or to a gas mass spectrometer (Prima Pro™ from ThermoScientific) to measure the stable species and especially the xenon and krypton isotopes.

3.2. Radon detector

The AlphaGUARD™ ionization chamber, manufactured by Genitron GmbH (Ruckerbauer and Winkler, 2001), is a 0.5 L device located behind a diffusion barrier (fiber filter paper) that has a characteristic time of 20 min for radon (with diffusion mode) and thus eliminates radon-220, which has a half-life of 55.6 s, and radon-222 daughters already present in the air. This chamber is polarized by a high voltage potential (+500 V). Electrons produced in the chamber volume by alpha disintegrations in air (electron avalanche and pulse mode) are collected at a central electrode. Sophisticated onboard software (DSP, Digital Signal Processing, online cross-correlation analysis) can perform a selective extraction (by analysis of pulse geometry) of the alpha disintegration of radon-222 gas, which can be confused with the alpha disintegration of short-lived radon-222 daughters created in the chamber. The least count sensitivity of the detector is 1 count per minute at 20 Bq m⁻³. The radon-222 [²²²Rn] concentration ranges from 2 Bq m⁻³ to 2 MBq m⁻³. The probe is equipped with a temperature sensor (±0.2 °C), an atmospheric pressure sensor (±10 Pa), and a relative humidity sensor (±1% relative humidity).

Before measurements and for the two AlphaGUARD™ devices (numbers 1 and 2 in Fig. 1) used in this work, the radioactive background of each instrument must be taken into account, namely cathode contamination induced by long-lived radon-222 daughters (essentially by ²¹⁰Pb and prominently ²¹⁰Po). For example, a new instrument was exposed to a radon activity of 433 MBq h⁻¹ m⁻³, inducing a resulting background baseline of 9 Bq m⁻³ (AlphaGUARD™ user manual).

$$[^{222}\text{Rn}]_{\text{HiSRA}} = (^{222}\text{Rn})_{\text{Alphag},2} - \text{Bkg}_{\text{Alphag},2} \quad (1)$$

$$[^{222}\text{Rn}]_{\text{AIR}} = (^{222}\text{Rn})_{\text{Alphag},1} - \text{Bkg}_{\text{Alphag},1} \quad (2)$$

The background (Bkg) is determined by circulation (10 L min⁻¹) of the zero radon-222 air in the ionization chamber for 24 h. Air or nitrogen is confined in a high-pressure bottle for more than 40 days. The background (Bkg, expressed in Bq m⁻³) is calculated from the average of the hourly data over one day.

$$\text{Bkg}_{\text{Alphag},1} = 1.6 \pm 1.2 \text{ Bq m}^{-3}$$

$$\text{Bkg}_{\text{Alphag},2} = 8.7 \pm 2.7 \text{ Bq m}^{-3}$$

A gas Mass Spectrometer, or gas MS (Prima Pro™ from ThermoScientific), was used to determine the stable xenon composition online at the different stages. The global xenon concentration [Xe] corresponds to the sum of the main isotope concentrations: ¹²⁹Xe (26.4%), ¹³⁰Xe (4.1%), ¹³¹Xe (21.3%), ¹³²Xe (26.9%), ¹³⁴Xe (10.4%), and ¹³⁶Xe (8.9%). The observed detection limit is in the range of a few ppb (around 5 ppb) for the xenon isotopes.

4. Results and discussion

4.1. Data overview

Using the HiSRA data to calculate the [²²²Rn]_{AIR} activity in the air requires the most accurate knowledge possible of the background Bkg (Eqs. (1) and (2)) and of the enrichment factor *EF* of the HiSRA system given by the ratio between the [²²²Rn]_{HiSRA} activity measured after the HiSRA system and the [²²²Rn]_{AIR} activity in the sampled air, Eq. (3).

$$EF_{^{222}\text{Rn}} = \frac{[^{222}\text{Rn}]_{\text{HiSRA}}}{[^{222}\text{Rn}]_{\text{AIR}}} \quad (3)$$

The radon activity at the HiSRA inlet was increased by sampling air (Fig. 1) from a sewer where the level was about 10 times higher than above ground, thus enabling a more accurate determination of the *EF* parameters. The radon activity in the sampled air was situated roughly between 3 and 300 Bq m⁻³ depending on the time of day. For better accuracy, we chose to consider the *EF* factor only when [²²²Rn]_{AIR} was higher than 3 Bq m⁻³, which was the case for about 80% of the data. The *EF* factor was also calculated for two other noble gases, xenon and krypton, according to Eqs. (4) and (5):

$$EF_{\text{Xe}} = \frac{[\text{Xe}]_{\text{HiSRA}}}{[\text{Xe}]_{\text{AIR}}}, \quad (4)$$

$$EF_{\text{Kr}} = \frac{[\text{Kr}]_{\text{HiSRA}}}{[\text{Kr}]_{\text{AIR}}} \quad (5)$$

where [Xe]_{HiSRA} and [Kr]_{HiSRA} are the concentrations in the HiSRA outlet gas measured with the Prima Pro mass spectrometer, and [Xe]_{AIR} and [Kr]_{AIR} are standard concentrations in the atmosphere, respectively 0.087 ± 0.001 ppm (Hwang et al., 2005) and 1.14 ppm.

The enrichment factors for ²²²Rn were determined at three different temperatures *T*₂ (nitrogen membrane outlet gas temperature) = 15, 30 and 45 °C, and at three different flow rates *Q*_r = 100, 200 and 300 NL h⁻¹, with a 1 h sampling interval for the AlphaGUARD™ ionization chamber. The radon-222 volumetric activities in the HiSRA outlet gas were roughly between 40 ± 10 Bq m⁻³ and 10 000 ± 500 Bq m⁻³ depending on the volumetric activities in the air and the HiSRA operating conditions. The enrichment factors are given as a mean value for at least 24 h of acquisition. The uncertainty corresponds to the 2σ standard deviation of the series. The enrichment factors for Xe and Kr are given as a mean value for at least 2 h of acquisition. The concentrations were situated between 1.5 and 3.1 ppm for [Xe]_{HiSRA} and between 3.2 and 4.3 ppm for [Kr]_{HiSRA}. The maximum uncertainties were 0.1 ppm for both xenon and krypton measurements. All *EF* values are reported in Table 2.

The radon-222 *EF* factor was situated between 14.1 ± 3.7 for *Q*_r = 300 NL h⁻¹ at *T*₂ = 30 °C and 31.9 ± 9.8 for *Q*_r = 100 NL h⁻¹ at *T*₂ = 45 °C, illustrating that the enrichment is strongly influenced by the operating conditions. The *EF* factor was similar for xenon and about 10 times lower for krypton. This trend is in agreement with the diameter of the species atoms. The smallest species one, krypton, diffuses more readily across the polymeric fibers of the membrane than do the larger species atoms, xenon and radon. Influences of temperature and flow rate are studied more in depth in the following sections.

4.2. Influence of flow rate

For a given temperature (15 °C < *T*₂ < 45 °C), the *EF* [Rn-222] factors were decreased by about 35–54% when the flow rate was increased from 100 to 300 NL h⁻¹ (top of Fig. 3). A similar trend was observed for *EF*_{Xe} (bottom of Fig. 3) and for *EF*_{Kr} with respective decreases of 27–46% and 14–20% when the flow rate was increased from 100 to 300 NL h⁻¹. This phenomenon occurs because at constant pressure, the linear speed of the gas through the membrane decreases when the flow rate decreases, leading to more efficient separation and to a higher concentration for the larger species atoms such as radon, xenon, and krypton compared to molecular O₂ or N₂.

Some experiments were carried out at lower flow rate. Regulation at 50 NL h⁻¹ was confirmed unavailable; the effective flow rate was much higher, close to 100 NL h⁻¹. As a consequence, no valuable information was obtained for *Q*_r < 100 NL h⁻¹ in our study.

Table 2
Enrichment factor across the HiSRA system for radon-222, xenon, and krypton as a function of the flow rate Q_r and the temperature T_2 .

Q_r (NL h ⁻¹)	T ₂ = 15 °C			T ₂ = 30 °C			T ₂ = 45 °C		
	EF _{Rn-222}	EF _{Xe}	EF _{Kr}	EF _{Rn-222}	EF _{Xe}	EF _{Kr}	EF _{Rn-222}	EF _{Xe}	EF _{Kr}
100	29.6 ± 7.0	31.8 ± 0.5	3.7 ± 0.2	30.6 ± 11.5	34.8 ± 0.3	3.5 ± 0.2	31.9 ± 9.8	33.7 ± 0.4	3.5 ± 0.2
	23.8 ± 8.2	22.9 ± 0.3	3.3 ± 0.2	19.6 ± 8.2	24.3 ± 0.3	3.3 ± 0.2	24.3 ± 8.2	26.1 ± 0.3	3.1 ± 0.2
	17.8 ± 11.3	17.3 ± 0.3	3.0 ± 0.2	14.1 ± 3.7	18.8 ± 0.3	3.0 ± 0.2	20.6 ± 8.2	24.4 ± 0.3	2.8 ± 0.2
200	29.6 ± 7.0	31.8 ± 0.5	3.7 ± 0.2	30.6 ± 11.5	34.8 ± 0.3	3.5 ± 0.2	31.9 ± 9.8	33.7 ± 0.4	3.5 ± 0.2
	23.8 ± 8.2	22.9 ± 0.3	3.3 ± 0.2	19.6 ± 8.2	24.3 ± 0.3	3.3 ± 0.2	24.3 ± 8.2	26.1 ± 0.3	3.1 ± 0.2
	17.8 ± 11.3	17.3 ± 0.3	3.0 ± 0.2	14.1 ± 3.7	18.8 ± 0.3	3.0 ± 0.2	20.6 ± 8.2	24.4 ± 0.3	2.8 ± 0.2
300	29.6 ± 7.0	31.8 ± 0.5	3.7 ± 0.2	30.6 ± 11.5	34.8 ± 0.3	3.5 ± 0.2	31.9 ± 9.8	33.7 ± 0.4	3.5 ± 0.2
	23.8 ± 8.2	22.9 ± 0.3	3.3 ± 0.2	19.6 ± 8.2	24.3 ± 0.3	3.3 ± 0.2	24.3 ± 8.2	26.1 ± 0.3	3.1 ± 0.2
	17.8 ± 11.3	17.3 ± 0.3	3.0 ± 0.2	14.1 ± 3.7	18.8 ± 0.3	3.0 ± 0.2	20.7 ± 8.2	24.4 ± 0.3	2.8 ± 0.2

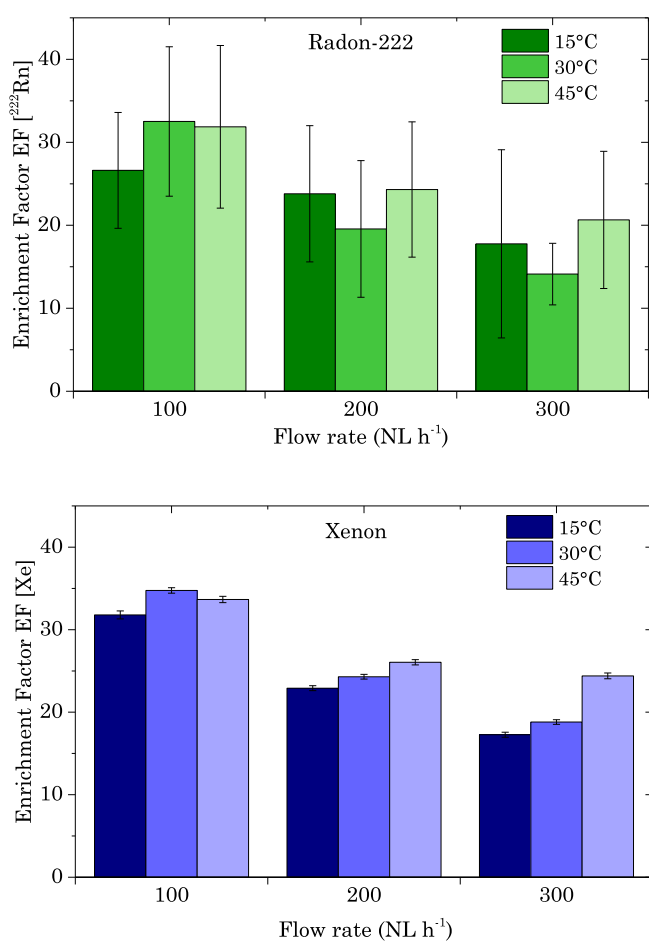


Fig. 3. Enrichment Factor EF of radon-222 and xenon across the HiSRA system as a function of flow rate ($Q_r = 100, 200$ and 300 NL h⁻¹) and for different temperatures ($T_2 = 15, 30$ and 45 °C).

Nevertheless, the EF factor would have been higher for a lower Q_r value. We therefore set the flow rate Q_r to 100 NL h⁻¹ for the subsequent experiments.

4.3. Influence of temperature

For a given flow rate, the radon-222 EF factors were similar, with respect to uncertainties, when the temperature varied from 15 °C to 45 °C (Fig. 4). In the same way, no clear trend was observed for EF_{Xe} and EF_{Kr} (Table 2). Separation efficiency is based on a trade-off between the flow rate Q_r and the pressure P_r inside the membranes. High temperature tends to increase gas leakage across the

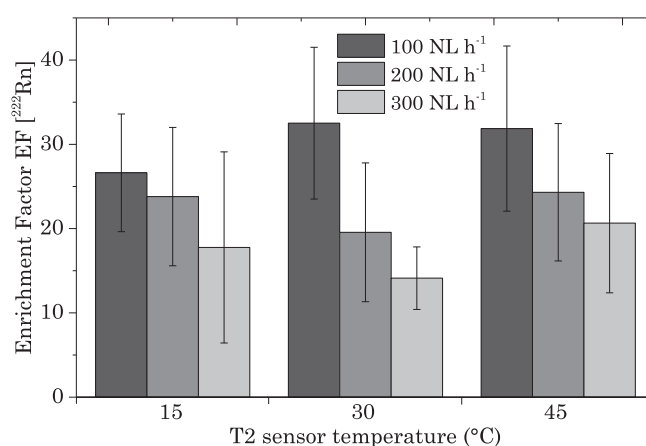


Fig. 4. Enrichment Factor EF of radon-222 across the HiSRA system as a function of temperature ($T_2 = 15, 30$ and 45 °C) and for different flow rates ($Q_r = 100, 200$ and 300 NL h⁻¹).

permeable polymeric fibers of the membranes. A rise in temperature also tends to increase the volume of gas treated across the membrane, but at the same time to lower the pressure inside the membranes. Both effects together explain why no proportional link was observed between the temperature and the enrichment factor (Fig. 3) despite the fact that the EF factor can fluctuate with the temperature variation.

We considered that a temperature of 45 °C was too far from the 20 °C at which the flow regulator is normally supposed to work. Moreover, in order to maintain a minimal gap between the HiSRA system and the temperature inside the building laboratory, the controlled temperature was set to 30 ± 0.1 °C for the subsequent experiments.

4.4. Long term measurement

A long term measurement made it possible to verify the stability of the HiSRA system. $[^{222}\text{Rn}]_{\text{HiSRA}}$ and $[^{222}\text{Rn}]_{\text{AIR}}$ were measured continuously for about 1100 h with the ionization chamber at a 1 h acquisition interval (Fig. 5). Both measurements were synchronized to enable a direct comparison. The HiSRA was set at $T_2 = 30$ °C and $Q_r = 100$ NL h⁻¹. The $[^{222}\text{Rn}]_{\text{HiSRA}}$ concentration varied from about 40 ± 10 Bq m⁻³ to about $10\,000 \pm 500$ Bq m⁻³, while the $[^{222}\text{Rn}]_{\text{AIR}}$ concentration varied from about 3 ± 2 Bq m⁻³ to about 300 ± 30 Bq m⁻³. The radon level in the environment is sensitive to many parameters, among which weather and the nocturnal/diurnal period are crucial. Indeed, the radon level was quite low during the rainy period (from about 100 h to about 500 h acquisition time duration), while higher amplitude was observed for the dry period (from 500 h acquisition time duration to the end of the

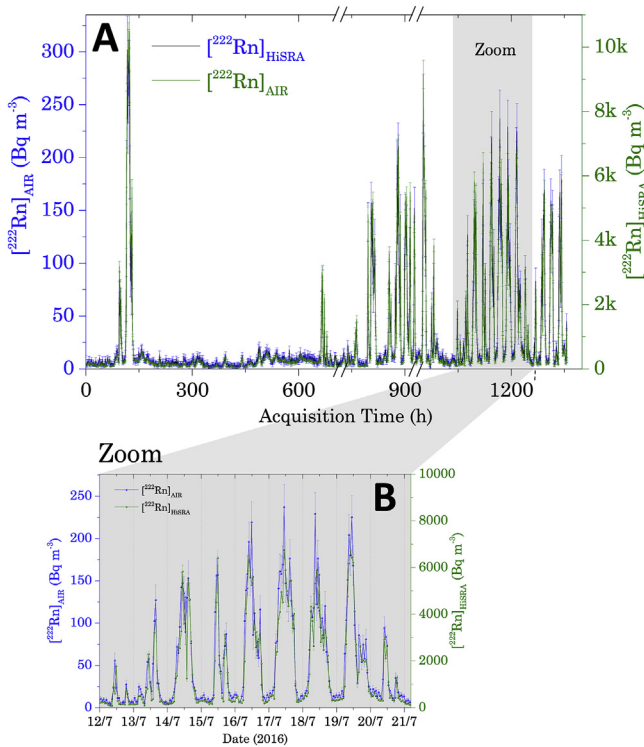


Fig. 5. (A) AlphaGUARD™ ionization chamber data time series comparison (1100 h) of $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ measured at the outlet (green curve) and $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ measured at the inlet (blue curve) and (B) zoom on the data time series from July 12 to July 21. Diurnal cycles (24 h) are conspicuous. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

experiment). This variation can be explained by the high mobility of radon from the soil to the atmosphere when the soil is dry. In addition, a strong radon signal is usually linked to diurnal variations of the atmospheric pressure, which could lead to the barometric pumping of the soil gas including radon-222 (Richon et al., 2009). Nevertheless, a high radon level is not always easy to explain. Some variations can probably also be explained by a link between the sewer and other subsoil volumes.

The comparison of $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ and $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ as a function of time (Fig. 5A and B) indicates that both measurements followed a similar trend regardless of the time period. The amplitude was quite similar for the $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ signal and the $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ signal. This is confirmed when plotting the $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ concentration as a function of the $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ concentration; even if some points are out of the linear regression (Fig. 6) with respect to the uncertainties. With $R^2 = 0.92$, the linear regression illustrates the good linearity of the HiSRA system for enhancing the ^{222}Rn concentration.

4.5. Radon sensitivity versus acquisition frequency

The influence of the detector acquisition frequency was investigated at $T_2 = 30^\circ\text{C}$ and $Q_r = 100\text{ NL h}^{-1}$ for acquisition periods of 10 min and 1 h. Again, the EF factors were calculated only when $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}} > 3\text{ Bq m}^{-3}$. For the 10 min acquisition period, measurements were performed for about 90 h (Fig. 7). The EF values were obtained using Eq. (3). Once every 10 min, the $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ value at that point was divided by the $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ value measured for the entire hour. The EF values varied roughly between 20 and 55, with the mean value, $EF [^{222}\text{Rn}] = 31.4 \pm 14.2$, given with 2σ standard deviation of uncertainty.

EF values were also acquired under the same conditions for a 1 h

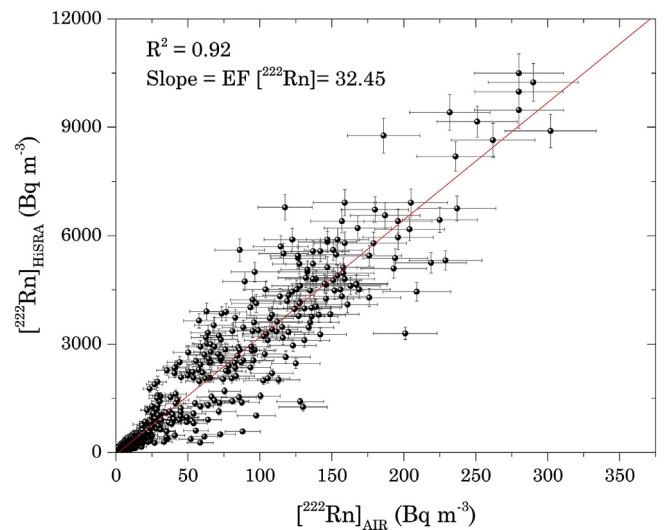


Fig. 6. Linear regression for $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ versus $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$.

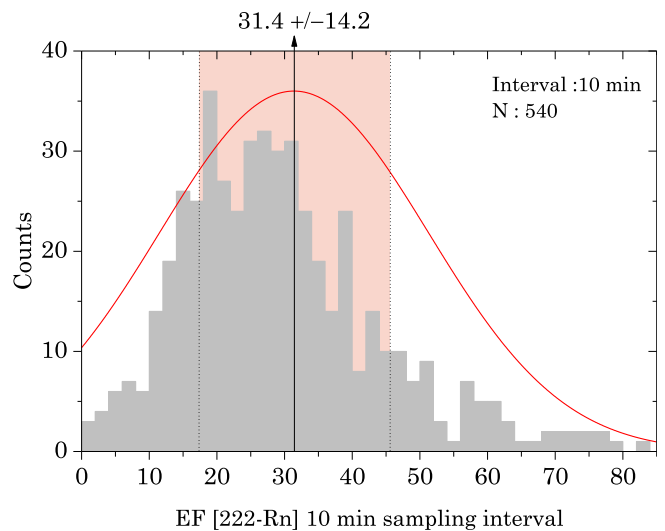


Fig. 7. Enrichment Factor $EF [^{222}\text{Rn}]$ across the HiSRA system calculated with Eqs. (1)–(3) for 10 min $^{222}\text{Rn}_{\text{HISRA}}$ data divided by the 1 h $^{222}\text{Rn}_{\text{AIR}}$ at $T_2 = 30^\circ\text{C}$ and $Q_r = 100\text{ NL h}^{-1}$.

acquisition period over about 1100 h (Fig. 8). These EF values, varying roughly between 20 and 45, were more stable than those obtained with the 10 min acquisition period. A similar mean value with lower uncertainty was obtained: $EF [^{222}\text{Rn}] = 30.6 \pm 11.5$.

The EF values obtained in 10 min and 1 h were similar with respect to their uncertainties. That said, the EF factor results tend to indicate that a higher acquisition frequency leads to a higher level of uncertainty. More stable operating conditions in general, and pressure control inside the membranes in particular, would probably lead to a more reliable EF and thereby represent an improvement to the system. Nevertheless, the uncertainty is governed mainly by the relative uncertainty of the ionization chamber measurements, which can vary from 5% to 25%. Indeed, $EF [^{222}\text{Rn}] = 30.6 \pm 9.8$ when applying the law of propagation of errors to the ionization chamber measurements, while $EF [^{222}\text{Rn}] = 30.6 \pm 11.5$ when using the 2σ standard deviation of the series.

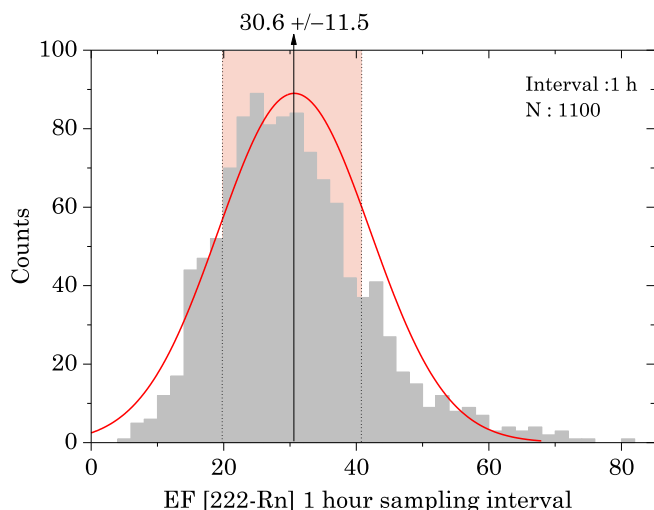


Fig. 8. Enrichment Factor EF [^{222}Rn] across the HiSRA system calculated with Eqs. (1)–(3) for the 1 h sampling interval, $T_2 = 30^\circ\text{C}$ and $Q_r = 100\text{ NL h}^{-1}$.

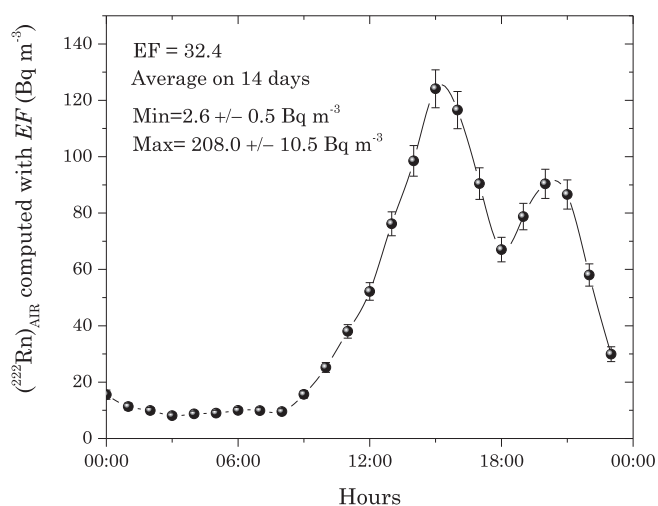


Fig. 9. Recalculated air - radon-222 activity with enrichment factor $EF [^{222}\text{Rn}] = 32.4$. In this work, air is sampled in the atmosphere of technical galleries underground (at 1 m depth) for an increased radon signal. Min and Max values were extracted from the raw data time series (not average) acquired between 12 and 24 July 2016.

4.6. New detection limits

In principle, the HiSRA system can be used with all of the detectors listed in Table 1 and would greatly improve the sensitivity of the detector by at least a factor of 30 (Fig. 9). For example, the detection limit of an ionization chamber detector (AlphaGUARD™

Table 3

New detection limits of an ionization chamber coupled with the HiSRA system as a function of acquisition frequency, and new theoretical detection limit for the Electrostatic Precipitation instrument (number 11 in Table 1, Wada et al., 2010).

	Sampling interval 10 min	Sampling interval 1 h
^{222}Rn Detection Limit: AlphaGUARD™ only	30 Bq m^{-3}	3.0 Bq m^{-3}
^{222}Rn Detection Limit: HiSRA + AlphaGUARD™	1.0 Bq m^{-3}	0.1 Bq m^{-3z}
^{222}Rn Detection Limit: HiSRA + PIN Photodiode	-	5 mBq m^{-3}

in our case) was about 30 Bq m^{-3} for an integrating time of 10 min and 3 Bq m^{-3} for 1 h in direct measurement, while it was about 1 Bq m^{-3} and 0.1 Bq m^{-3} respectively in the case of coupling with the outlet of the HiSRA system (Table 3). The associated relative uncertainty is about 30%. The HiSRA system makes it possible to reach very high sensitivity close to or even higher than that of the best direct detector (Two Filter Method or Electrostatic precipitation method, see Table 1) with a much higher frequency (up to 10 min vs 1 h to one day).

5. Conclusion

The low detection limit of the HiSRA system when coupling with an analyzer as an ionization chamber (about 1 Bq m^{-3} for 10 min' acquisition interval and about 0.1 Bq m^{-3} for 1 h) will enable the deciphering of mechanisms present in the atmospheric radon-222 signal such as the barometric pumping effect induced by barometric tides. The HiSRA system is especially dedicated to the measurement and acquisition of long-time data series, at high frequencies (1 h), and is able to detect a very low-level variation of natural radioactivity in the open atmosphere or an underground cavity. For studies focusing on the computation of atmospheric mass transport and back trajectories (Zhu et al., 2012), this radon amplifier makes it possible to detect a radon signal even if the radon-222 atoms are produced at a great distance from the sampling station. Future investigations will target the integration of the radon-220 measurement through the HiSRA system. By adding a supplementary AlphaGUARD™ ionization chamber at the output of the HiSRA system, it will be possible to achieve simultaneous, precise measurements of the atmospheric activity of both radon-222 and radon-220.

References

- Bender, M.L., Kinter, S., Cassar, N., Wanninkhof, R., 2011. Evaluating gas transfer velocity parameterizations using upper ocean radon distributions. *J. Geophys. Res.* 116. C02010.
- Choi, E., Komori, M., Takahisa, K., Kudomi, N., Kume, K., Hayashi, K., Yoshida, S., Ohsumi, H., Ejiri, H., Kishimoto, T., Matsuoka, K., Tasaka, S., 2001. Highly sensitive radon monitor and radon emanation rates for detector components. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 459 (1–2), 177–181.
- Deliere, L., Topin, S., Coasne, B., Fontaine, J.-P., De Vito, S., Den Auwer, C., Solari, P.-L., Daniel, C., Schuurman, Y., Farrusseng, D., 2014. Role of silver nanoparticles in enhanced xenon adsorption using silver-loaded zeolites. *J. Phys. Chem. C* 118, 25032–25040.
- Hwang, S.-C., Lein, R.D., Morgan, D.A., 2005. Noble Gases, in Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology, edited. John Wiley & Sons, Inc. <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.0701190508230114.a01.pub2>.
- Ielsch, G., Thieblemont, D., Labeed, V., Richon, P., Tymen, G., Ferry, C., Robe, M.-C., Baubron, J.-C., Bechennec, F., 2001. Radon (^{222}Rn) level variations on a regional scale: influence of the basement trace element (U, Th) geochemistry on radon exhalation rates. *J. Environ. Radioact.* 53 (1), 75–90.
- International Patent WO/FR990120, 11th May 1999.
- Jacobi, W., André, K., 1963. The vertical distribution of radon-222, radon-220 and their decay products in the atmosphere. *J. Geophys. Res.* 68 (13), 3799–3814.
- Koros, W.J., Paul, D.R., 1984. Current aspects of membrane-based separation of gases. In: Chenoweth, M.B. (Ed.), *Synthetic Membranes*, MMI Press Symp. Ser. vol. 5. Harwood Academic Publishers, New York.
- Koros, W.J., Fleming, G.K., Jordan, S.M., Kim, T.H., Hoehn, H.H., 1988. Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations. *Prog. Polym. Sci.* 13, 339–401.
- Koros, W.J., Hellums, M.W., 1989. Transport properties. In: Kroschwitz, J.I. (Ed.), *Cincise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, second ed. Wiley/Interscience, New York, pp. 1211–1219.
- Le Petit, G., Cagniant, A., Gross, P., Douyset, G., Topin, S., Fontaine, J.P., Taffary, T., Moulin, C., 2015. SPALAX™ next generation: an innovative high sensitive noble gas system for nuclear explosion monitoring. *Appl. Radiat. Isotopes* 103, 102–114.
- Lucas, H.F., 1957. Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. *Rev. Sci. Instrum.* 28 (9), 680–683.
- Mamedov, F., Stekl, I., Konicek, J., Smolek, K., Cermak, P., 2011. Development of an ultra-sensitive radon detector for the SuperNEMO experiment. *J. Instrum.* 6 <http://dx.doi.org/10.1088/1748-0221/6/12/C12008>.
- Nazaroff, W.W., 1992. Radon transport from soil to air. *Rev. Geophys.* 30 (2),

- 137–160.
- Porstendörfer, J., Butterweck, G., Reineking, A., 1991. Diurnal variation of the concentrations of radon and its short-lived daughters in the atmosphere near the ground. *Atmos. Environ. - Part A General Top.* 25 A (3–4), 709–713.
- Porstendörfer, J., Butterweck, G., Reineking, A., 1994. Daily variation of the radon concentration indoors and outdoors and the influence of meteorological parameters. *Health Phys.* 67 (3), 283–287.
- Richon, P., Perrier, F., Pili, E., Sabroux, J.-C., 2009. Detectability and significance of 12 hr barometric tide in radon-222 signal, dripwater flow rate, air temperature and carbon dioxide concentration in an underground tunnel. *Geophys. J. Int.* 176, 683–694.
- Richon, P., Moreau, L., Sabroux, J.-C., Pili, E., Saläun, A., 2012. Evidence of both earth tide waves M_2 and O_1 in radon-222 air concentration measured in a subglacial laboratory. *J. Geophys. Res.* 117, B12404.
- Röttger, S., Paul, A., Honig, A., Keyser, U., 2001. On-line low- and medium-level measurements of the radon activity concentration. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 466 (3), 475–481.
- Ruckerbauer, F., Winkler, R., 2001. Radon concentration in soil gas: a comparison of methods. *Appl. Radiat. Isot.* 55 (2), 273–280.
- Schery, S.D., Gaeddert, D.H., Wilkening, M.H., 1980. Two-filter monitor for atmospheric ^{222}Rn . *Rev. Sci. Instrum.* 51 (3), 338–343.
- Topin, S., Greau, C., Deliere, L., Hovesepian, A., Taffary, T., Le Petit, G., Douysset, G., Moulin, C., 2015. SPALAX new generation: new process design for a more efficient xenon production system for the CTBT noble gas network. *J. Environ. Radioact.* 149, 43–50.
- Wada, A., Muramaya, S., Kondo, H., Matsueda, H., Sawa, Y., Tsuboi, K., 2010. Development of a compact and sensitive electrostatic radon-222 measuring system for use in atmospheric observation. *J. Meteorol. Soc. Jpn.* 88 (2), 123–134. <http://dx.doi.org/10.2151/jmsj.2010-202>.
- Wilkening, M.H., Clements, W.E., 1975. Radon-222 from the ocean surface. *J. Geophys. Res.* 80 (27), 3828–3830.
- Zhu, C., et al., 2012. Influence of Asian outflow on Rishiri Island, northernmost Japan: application of radon as a tracer for characterizing fetch regions and evaluating a global 3D model. *Atmo. Environ.* 50, 174–181.

Network Time Synchronization of the Readout Electronics for a New Radioactive Gas Detection System

Wolfgang Hennig¹, Member, IEEE, Vincent Thomas, Shawn Hoover, and Olivier Delaune

Abstract—In systems with multiple radiation detectors, time synchronization of the data collected from different detectors is essential to reconstruct multidetector events such as scattering and coincidences. In cases where the number of detectors exceeds the readout channels in a single data acquisition electronics module, multiple modules have to be synchronized, which is traditionally accomplished by distributing clocks and triggers via dedicated connections. To eliminate this added cabling complexity in the case of a new radioactive gas detection system prototype under development at the French Atomic Energy Commission, we implemented time synchronization between multiple XIA Pixie-Net detector readout modules through the existing Ethernet network, based on the IEEE 1588 precision time protocol. The detector system is dedicated to the measurement of radioactive gases at low activity and consists of eight large silicon pixels and two NaI(Tl) detectors, instrumented with a total of three 4-channel Pixie-Net modules. Detecting NaI(Tl)/silicon coincidences will make it possible to identify each radioisotope present in the sample. To allow these identifications at low activities, the Pixie-Net modules must be synchronized to a precision well below the targeted coincidence window of 500–1000 ns. Being equipped with an Ethernet physical layer compatible with IEEE 1588 and synchronous Ethernet that outputs a locally generated but system-wide synchronized clock, the Pixie-Net can operate its analog-to-digital converters and digital processing circuitry with that clock and match time stamps for captured data across the three modules. Depending on the network configuration and synchronization method, the implementation is capable to achieve timing precisions between 300 ns and 200 ps.

Index Terms—Coincidence detection, network time synchronization, precision time protocol (PTP), radionuclide.

I. INTRODUCTION

TRADITIONALLY, time synchronization between multiple channels of digital data acquisition electronics for radiation detectors is accomplished by sharing clocks, clock reset signals, and triggers through dedicated cabling, which can become quite complex [1]–[5]. For coincident events, such as the 1.17- and 1.33-MeV gammas from a ⁶⁰Co source detected simultaneously in separate detectors, the variation in measured time-of-arrival difference ΔT (i.e., the time reso-

lution) can be a few hundred picoseconds full-width at half-maximum (FWHM) for digitization rates of 100–500 MS/s [6]. The time resolution can approach less than 10 ps FWHM for idealized signals from a pulser [6], [7] even when digitizing at less than 1 GS/s [8].

As the detector readout electronics are operated by computers linked over standard data networks, an alternative to dedicated clock distribution trees is the synchronization of clocks over the network. A current standard in network time synchronization is the IEEE 1588 precision time protocol (PTP) [9]. It has been implemented on several Ethernet controllers and physical layer (PHY) devices (e.g., Texas Instrument's DP83640 [10]), Xilinx' Zynq processor [11], and many other devices, including commercial network switches. Precisions are reported to reach the low nanosecond range, depending on the implementation. While this precision is worse than that of the best-reported detector time resolutions, it may still be sufficient for a range of nuclear physics applications.

However, techniques like PTP are primarily designed to synchronize clocks for processors, not for real-time processing in field-programmable gate arrays (FPGA) or application specific integrated circuits. Clocks are synchronized to the nanosecond level in internal counters, but the processor can access these counters only with software limited latencies. In addition, detector waveform data, usually digitized by analog-to-digital converters (ADC) and captured by FPGA firmware, are not available to the processor in real time. Even if a processor could respond without delay to one detector pulse captured by the FPGA, a second pulse can follow closer than the readout time (especially when one processor serves multiple channels).

The challenge for the use of such network synchronization techniques in detector readout electronics is, therefore, to integrate the synchronization with the ADC data capture and the processing of digitized detector signals in the FPGA. We report here how this has been implemented for the XIA Pixie-Net [12] and applied to a new multichannel detector system for radioactive gases currently under development at the French Atomic Energy Commission (CEA).

The prototype detection system will be used to measure radioactive noble gases as part of environmental monitoring, such as radioactive xenon isotopes that can be released in large quantities: 1) during a nuclear incident, like in the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident in 2011 [13], [14] and 2) by medical isotope laboratories and facilities [15]. Four xenon radioisotopes are of interest and emit electrons and

Manuscript received June 22, 2018; revised November 16, 2018; accepted November 29, 2018. Date of publication December 7, 2018; date of current version July 16, 2019. This work was supported by the U.S. Department of Energy under Grant DE-SC0017223.

W. Hennig and S. Hoover are with XIA LLC, Hayward, CA 94544 USA (e-mail: whennig@xia.com).

V. Thomas and O. Delaune are with CEA DAM DIF, 91297 Arpajon, France. Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TNS.2018.2885488

0018-9499 © 2018 IEEE. Personal use is permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission. See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

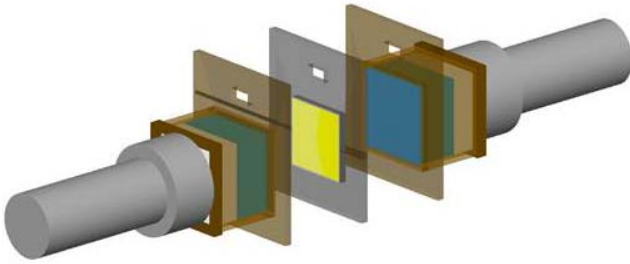


Fig. 1. Sketch of the detector (Geant4 exploded view).

TABLE I

MAJOR EMISSION ENERGY OF THE FOUR RELEVANT RADIOXENON ISOTOPES. THE EMISSION PROBABILITIES ARE SPECIFIED IN BRACKETS. THE VALUES FOR $^{131\text{m}}\text{Xe}$, $^{133\text{m}}\text{Xe}$, ^{133}Xe ARE RECOMMENDED DATA TABULATED BY THE DECAY DATA EVALUATION PROJECT [24]. THE VALUES OF ^{135}Xe ARE THOSE RECOMMENDED BY THE NATIONAL NUCLEAR DATA CENTER [16]

Radio-nuclide	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	^{135}Xe
γ -ray (keV)	163.9 (1.94%)	233.2 (10.1%)	81.0 (37.0%)	249.8 (90%)
K X-ray (keV)	30.4 (54%)	30.4 (55.9%)	31.7 (47.6%)	30.9 (4.9%)
β endpoint energy (keV)			346.4 (99.1%)	915 (96%)
CE (keV)	129.4 (61.4%)	198.7 (62.9%)	45 (52.9%)	213.8 (5.6%)

photons within a few nanoseconds [16] or less, with electron energies ranging from 0 to 915 keV and photons ranging from 30-keV X-rays to 250-keV gammas (see Table I). As samples typically have very low activities, several radioxenon detector systems are making use of beta/gamma coincidence counting with scintillators to reduce background [17]–[20]. More recently, silicon detectors have been used as the electron detector [21], [22] or for electron/X-ray coincidence counting [23] in order to improve the energy resolution of conversion electron peaks. The development of an ultracompact detection system brings several constraints:

- 1) Optimum operation at room temperature (to avoid space requirements due to the cooling system);
- 2) Limited shielding;
- 3) Low energy consumption system.

The choice was, therefore, made for a detection system using NaI(Tl) scintillators as photon detectors and a multi-channel Si detector to detect electrons and part of X-rays. Still, in order to optimize its compactness, the obvious choice is a digital acquisition chain. Finally, network time synchronization of the readout electronics for each module avoids the clutter caused by a shared external clock (e.g., pulse generator) and induced wiring.

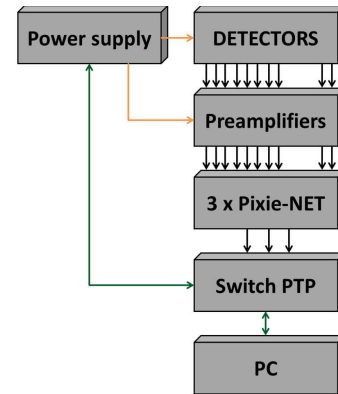


Fig. 2. Simplified diagram of the detector prototype system.

II. EXPERIMENTAL SETUP

A. Detector System

The detector prototype consists of a gas cell surrounded by two large silicon wafers, coupled with two square NaI(Tl) detectors (Fig. 1). The gas cell has a sample volume of 58 cm^3 , and the silicon wafers are $500 \mu\text{m}$ thick with an active surface area of 3600 mm^2 . In order to minimize leakage currents and thus optimize the energy resolution of the silicon detectors, each wafer has been segmented into four silicon pixels ($30 \times 30 \text{ mm}^2$). This module is sandwiched between two low background NaI(Tl) detectors ($83 \times 263 \text{ mm}^2$ height including photomultiplier tube, $70 \times 70 \times 40 \text{ mm}^3$ crystal), manufactured by Scionix Holland B.V. [25]. Each NaI(Tl) crystal is encapsulated into a low background Cu housing. The $500\text{-}\mu\text{m}$ -thick entrance window is made of ultralow background aluminum; the low-medium density ($\sim 2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) of this material prevents significant absorption of X-rays emitted by the sample. The crystal volume has been optimized to effectively stop gamma rays with energy below 300 keV, while the silicon wafers' thickness is sufficient to stop any electron with a kinetic energy less than 400 keV. Geant4-based Monte Carlo simulations [26], [27] showed that this silicon thickness absorbs approximately 18%–20% of the 30-keV photons and does not significantly affect photons with energy higher than 80 keV (less than 1% absorbed); allowing them to pass through the silicon and to be stopped in one of the NaI(Tl) crystals.

In order to detect low activities ($1\text{--}10 \text{ mBq/m}^3$) of radioxenon isotopes, the coincidence measurement technique will be used to drastically reduce environmental background which masks such activities. Detecting at least two particles within a short coincidence window allows to tag the emitting radionuclide and to distinguish it from noncoincident random background. The width of this coincidence window depends: 1) on the charge time collection in the detectors (which is approximately $1 \mu\text{s}$ in this case) and 2) on the precision of the time synchronization of the multiple readout channels. In general, the shorter the coincidence window, the more environmental background is rejected, and the more reliable the measurement will be. However, shortening the window to less than the average time separation of background events has

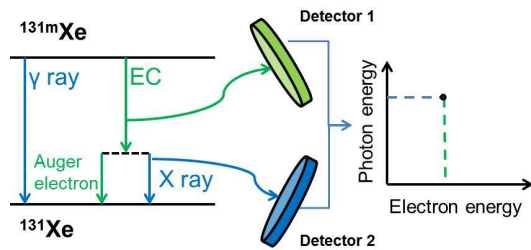


Fig. 3. Simplified $^{131\text{m}}\text{Xe}$ decay scheme and resulting 2-D histogram.

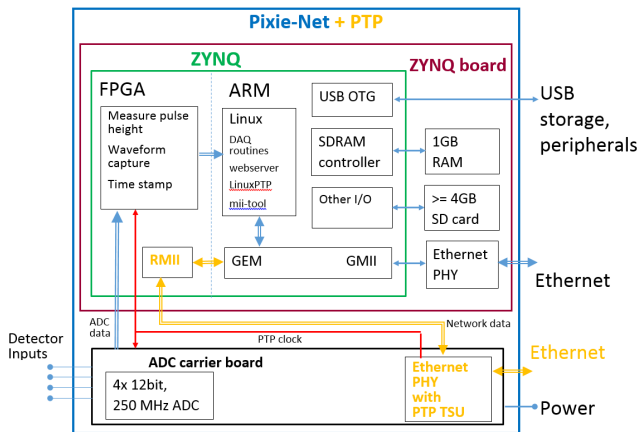


Fig. 4. Pixie-Net block diagram.

diminishing returns, and shortening to less than the intrinsic time resolution of the detector will lead to the loss of true coincidences. In this detector system, we expect to use a window in the range of 0.5–1.0 μs and require the readout channels to be synchronized with a precision of several hundred nanoseconds.

In this setup (Fig. 2), two 4-channel Pixie-Net modules read out the silicon signals (one channel per pixel). An additional Pixie-Net module reads out the two NaI(Tl) signals. Data are recorded in list mode, recording time stamps, pulse height, and optionally short detector waveforms. After an acquisition, a postprocessing analysis identifies if two or more particles are detected within the same coincidence window and adds the event to a point in a 2-D histogram according to the deposited energies. Events from particular isotopes thus fall into characteristic regions of interest (ROI) (see Fig. 3).

For a 1-D histogram (direct spectrometry), the ROI of a radionuclide is an interval around the emission peak of this radionuclide. The width of the ROIs, therefore, depends exclusively on the energy resolution of the detector used. For a 2-D histogram (coincidence spectrometry), the ROI is, therefore, an area whose dimensions depend on the energy resolutions of different detectors used. In our study, by optimally setting the digital filters of the Pixie-Net, we were able to obtain an energy resolution of 6.2% and 6.3% at 662 keV, respectively, for the two NaI(Tl) detectors.

B. Pixie-Net Readout Electronics

The Pixie-Net block diagram is shown in Fig. 4. It uses a Xilinx Zynq system-on-chip, which combines an Advanced RISC Machine (ARM) processing system (PS) running Linux

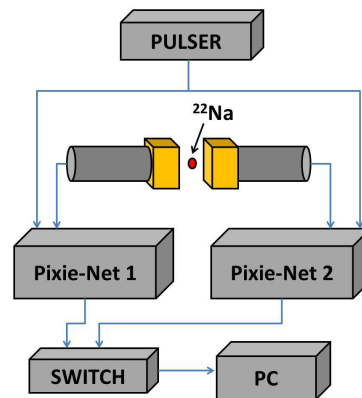


Fig. 5. Simplified diagram of the timing measurement setup.

(Ubuntu 15), with an FPGA fabric (programmable logic) processing detector pulses. The Zynq and a number of peripherals are implemented on a commercially available MicroZed board [28], and a second board implements four 250 MS/s, 12-bit ADCs that are connected to the Zynq FPGA fabric. Each Pixie-Net thus digitizes four detector signals, processes the digital data streams in the FPGA, and runs Linux programs on the Zynq's ARM processor to manage the data acquisition and communicate over the network.

To implement the PTP functionality, the Zynq Ethernet interface is connected to the DP83640 Ethernet PHY [9] which has built-in PTP hardware timestamping functions. The PHY can also be operated in synchronous Ethernet (SyncE) mode, where the clock embedded in the upstream Ethernet connection is used for local clocking. (The Zynq's built-in PTP functions make no outputs available to the FPGA and therefore are not used in this paper.) The DP83640 outputs a reference clock signal synchronized to the SyncE or PTP adjusted local clock, which is connected to the FPGA and used to clock the ADCs and the FPGA pulse processing. In this manner, digitization of the detector signals is synchronized to the network PTP master clock and all participating Pixie-Net ADCs in the entire network run on the same clock.

C. Timing Measurements

For initial characterization of the timing performance, timing measurements were performed with two Pixie-Net modules synchronized over the network, connected to either: 1) two LaBr₃ detectors; 2) an Agilent 33220A pulse generator split with identical cables; or 3) the two NaI(Tl) belonging to the prototype connected to channel 0 and an Agilent 33210A pulse generator split with identical cables connected to channel 1 on each module, as shown in Fig. 5. (To date, the silicon wafers are still being manufactured.) The time difference ΔT between coincident gamma rays from a ^{22}Na source or between coincident pulser signals was determined using the recorded time stamps or, when approaching the 8-ns precision of the time stamps, using a constant fraction algorithm applied to captured detector waveforms [6]. In all characterization measurements, the Pixie-Net modules were configured for synchronization by PTP, SyncE, or both. The network connection was either non-PTP (connecting through

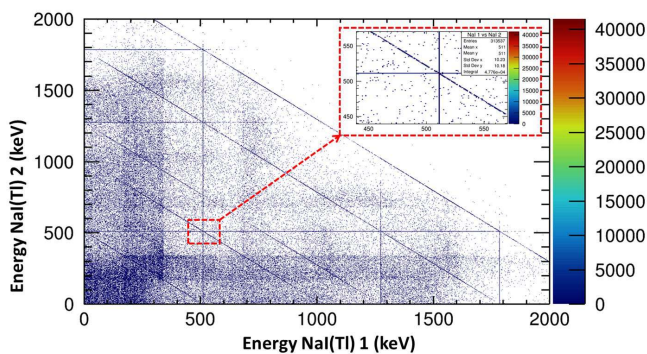


Fig. 6. ^{22}Na coincidence spectrum simulated with Geant4. The ROI of $\gamma^\pm // \gamma^\pm$ coincidence events is highlighted in the insert (top right). The intrinsic energy resolution of NaI(Tl) is not taken into account in the simulation, and therefore lines are much sharper than in actual measurements.

a non-PTP switch) or all-PTP in which every node runs on a synchronized clock (connecting through a PTP enabled switch or connecting the two Pixie-Net modules back to back). The network switches used are listed in [A]—[I]. For comparison, the Pixie-Net modules were also operated with a shared clock, equivalent to the traditional dedicated clock cabling method.

D. Simulations

The setup shown in Fig. 5 has been simulated with the Geant4 toolkit for the NaI(Tl) detectors in order to obtain a control coincidence spectrum (Fig. 6) that can be compared to the spectra obtained with different switches. The ^{22}Na main coincidence ROI is framed in dashed red (inset) and corresponds to the coincidence of two 511 keV γ^\pm -rays, each gamma having been detected in a separate NaI(Tl) detector. Areas of secondary interest, such as Compton scattering (antidiagonal), $\gamma^\pm // \gamma_{(1,0)}(\text{Ne})$ (511- and 1274.58-keV kinetic energy, respectively) coincidences are also visible on this simulated 2-D histogram.

E. Data Acquisition Software

The Zynq PS of the Pixie-Net, running a full Ubuntu Linux operating system, acts as its own host PC equivalent. A number of C routines employing I/O functions provided by the Xillybus lite FPGA core and C driver [29] are used to setup parameters for the FPGA pulse processing, read event data, build energy histograms, and store results to a local secure digital card or network drive. Results are also made available on web pages hosted by a local web server. The PTP timestamping in the DP83640 requires software control (the “PTP stack”) to compute delays to the PTP master clock and adjust the local clock frequency accordingly. The open source software LinuxPTP [30] was used for that purpose, requiring minor reconfiguration of the Zynq Linux kernel to enable several PTP relevant kernel options. LinuxPTP computes the network delays between PTP end points to 1-ns precision and (by default) once per second adjusts the DP83640 clock period to nominal 2^{-32} ns steps. In addition, the open source software

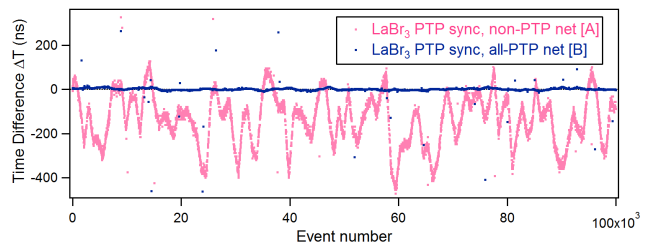


Fig. 7. Measured time difference ΔT for coincident pulses using PTP synchronization. Periodic adjustment in clock frequency by the PTP software causes increases or decreases in ΔT until the next adjustment.

mii-tool [31] was adapted to communicate with the DP83640. This allows enabling of SyncE mode and configuring the DP83640 registers that control the outputs of PTP synchronized general purpose pins. No software control or clock adjustments are applied in SyncE mode; the DP83640 independently extracts the clock embedded in the Ethernet connection and uses it locally. The general purpose pins were used in two ways: 1) a pin can be configured to go logic high briefly whenever the internal 32-bit nanosecond counter rolls over to the next second, and so create a pulse-per-second signal and 2) a pin can also be configured to go logic high when both the 32-bit second and the 32-bit nanosecond counters match a user-defined value, which can be used as a “data acquisition enabled” signal for the FPGA processing at a user-defined time and date (to nanosecond precision). This is used to synchronously start data acquisition in different Pixie-Net modules. For a coordinated data acquisition, these local Linux programs on each Pixie-Net were executed remotely from a Linux PC via Secure Shell calls from a shell script.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Timing Performance

Fig. 7 shows the measured ΔT distributions as a function of event number (corresponding to elapsed measurement time) for tests with PTP synchronization and two network configurations. True coincidences fall in a tight distribution; unrelated events close in time form a random background. The non-PTP network measurement clearly shows how ΔT drifts according to small clock frequency differences as the PTP software periodically adjusts the clock. This drift is of lower magnitude in the all-PTP network measurement, and not visible in SyncE measurements in any network configuration.

Histogramming hundreds of thousands of timing measurements, we obtain a distribution of ΔT around an average value (Fig. 8). The FWHM of a Gaussian fit to these distributions is the time resolution, our primary measure of performance for the synchronization methods and the network configuration (the switches).

Fig. 9 shows the time resolution for all measured methods and network configurations. The log scale bars indicate the measured time resolution; the y-axis labels indicate the signal source and network type and switch; and the bar colors indicate the synchronization method.

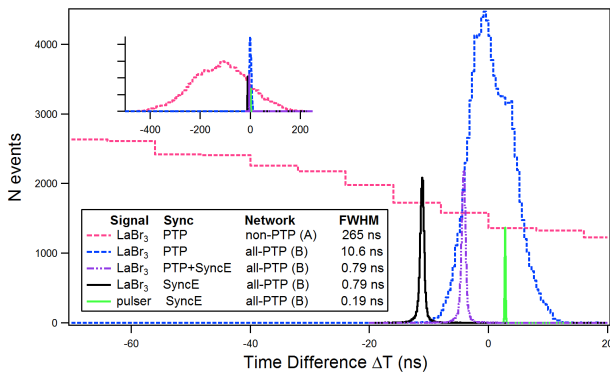


Fig. 8. Histograms of measured ΔT for various synchronization methods and network configurations. All-PTP networks have better time resolution than non-PTP networks, and SyncE synchronization is better again than PTP.

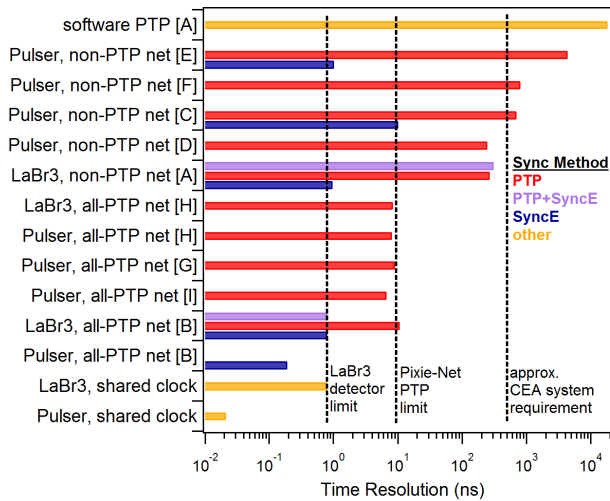


Fig. 9. Summary of timing resolutions for a variety of network switches, synchronization methods, and signal sources.

The reference measurement of a pure software PTP timestamping implementation (i.e., not using the DP38640) reaches $\sim 18\,000$ -ns time resolution and is clearly not acceptable for the current application.

Time resolutions for PTP hardware synchronization through non-PTP networks range from over 4000 to ~ 250 ns. Using all-PTP networks improve the timing resolution to 6–10 ns. We conclude that for PTP synchronization, the performance is dominated by the internal delays and latencies in the switches that vary significantly in different switch models. Although non-PTP switches are obviously not designed for highest timing performance, some reach acceptable levels of timing for this application. The PTP switches tested here perform much better, as expected, but are significantly more expensive.

In Fig. 9, SyncE only measurements grouped with the “non-PTP” or “all-PTP” label since they are measured in the same physical network, however, they are shaded differently to indicate that the PTP functions in all network elements have been turned off, and SyncE has been turned on to only synchronize via the clock embedded in the Ethernet connection. The SyncE operation improves the timing resolution to ~ 800 ps with the

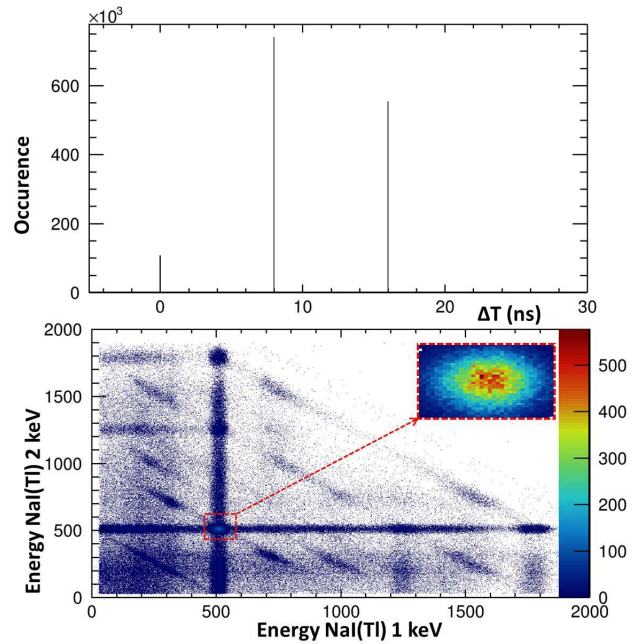


Fig. 10. in pulse timestamps recorded by the two Pixie-Net modules (top). ^{22}Na coincidence spectrum obtained with a $0.2\text{-}\mu\text{s}$ coincidence window (bottom). The ROI of $\gamma \pm // \gamma \pm$ coincidence events is highlighted in the insert (top right). Results obtained with an external shared clock.

LaBr₃ detectors. This value appears to be the detector limit in this particular setup, as also in a shared clock measurement no better than ~ 800 ps is reached with the LaBr₃ detectors, but ~ 20 ps is reached with a pulser. Pulsar measurements with SyncE synchronization obtained timing resolutions in the range of 190–1000 ps for different switches.

Turning on both SyncE and PTP gave mixed results; sometimes as good as SyncE only and sometimes worse than PTP only (when the PTP functions attempt to change the local clock frequency to compensate for measured time differences to the PTP master, even though the local clock is already synchronized in frequency by SyncE). This requires further study and likely can be improved by adjustments in the LinuxPTP settings or algorithms.

B. Detector Coincidence Measurements

At the CEA, a reference acquisition was made using an external shared clock in order to: 1) validate the simulations and 2) compare the resulting coincidence histogram (Fig. 10) with those obtained with two different switches. The time resolution (FWHM) of this reference configuration, measured by the time stamp differences of every coincident pulse pair, is ~ 20 ps. The time resolution for only NaI(Tl)//NaI(Tl) coincidence events is ~ 130 ns, likely due to the slower rise times and the pulse shape variations of detector signals (e.g., from light collection statistics).

The results from equivalent measurements with PTP synchronization and the NetGear ProSafe GS108 [C] switch demonstrates the timing precision’s strong impact on the acquisition analysis: ΔT measured with this switch has a large offset ($\sim 50 \mu\text{s}$) compared to the target coincidence window

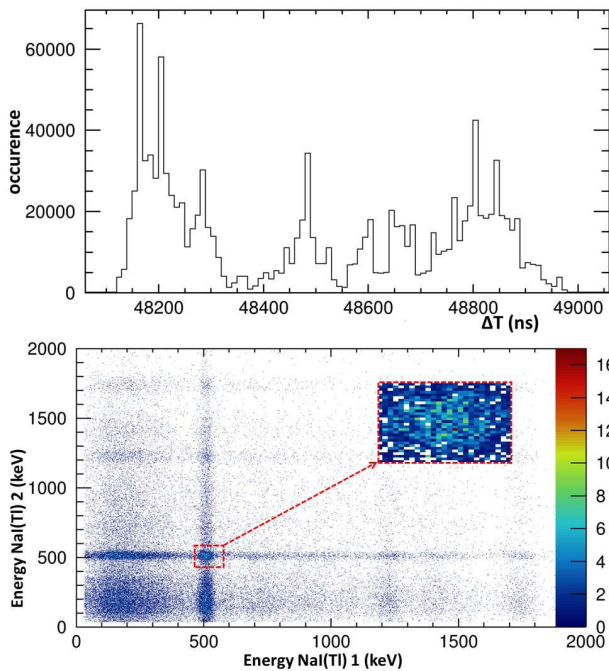


Fig. 11. in pulse timestamps recorded by the two Pixie-Net modules (top). ^{22}Na coincidence spectrum obtained with a $49.5\text{-}\mu\text{s}$ coincidence window (bottom). The overwhelming majority of true coincidences is lost (compared to the simulated control spectrum); the ROI of $\gamma^\pm // \gamma^\pm$ coincidence events is highlighted in the insert (top right). Results obtained with a NetGear ProSafe GS108 switch (non-PTP) [C].

($0.8\text{--}1\ \mu\text{s}$), which can be corrected, but more significantly, the offset is not constant [see Fig. 11 (top)]. Reconstruction of coincidences is, therefore, rather complex and most events of interest are lost.

Indeed, as the bottom graph of Fig. 11 shows, no Compton scattering is visible, and less than 11% of true coincidences could be recorded. Furthermore, fortuitous coincidences appear: two γ^\pm emitted at 511 keV from two different disintegrations are then counted in coincidence due to fluctuations in the switch offset.

On the other hand, the results obtained with the Dell PowerConnect 2216 [A] switch (Fig. 12) show that ΔT measured with this switch has a small offset ($<60\ \text{ns}$) and varies much less, with a 254-ns FWHM time accuracy. An optimized 320-ns time window was, therefore, applied to reconstruct the coincidences from the list mode files generated by each Pixie-Net module. Comparison of the total count in the $\gamma^\pm // \gamma^\pm$ ROI of the resulting spectrum with the total count in the same ROI of the control spectrum (obtained using shared clock) shows a difference of only 3.3% (Table II). Also, comparison of the total count in the $\gamma^\pm // \gamma^\pm$ ROI (shared clock configuration) with the total count in the same ROI of the simulated spectrum (Fig. 6) presents a deviation of only 5%. This gap can be explained by simulation simplifications.

- 1) Lack of knowledge of the dead zones and sensitive parts of the detectors.
- 2) The incomplete understanding of the detector materials.

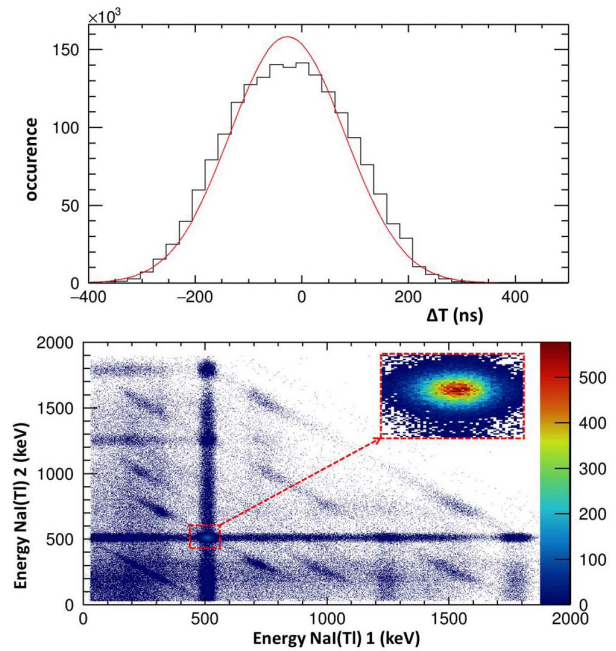


Fig. 12. Difference in pulse timestamps recorded by the two Pixie-Net modules (top). ^{22}Na coincidence spectrum obtained with a $0.32\text{-}\mu\text{s}$ coincidence window (bottom). All true coincidences could be reconstructed; the offset being constant, no fortuitous coincidence was added during the reconstruction of the events (with respect to the simulated control spectrum), the ROI of $\gamma^\pm // \gamma^\pm$ coincidence events is highlighted in the insert (top right). Results obtained with a Dell PowerConnect 2216 switch (non-PTP) [A].

TABLE II

COINCIDENCE EVENTS RECORDED FOR A 7200 s ACQUISITION TIME WITH A ^{22}Na SOURCE SANDWICHED BETWEEN THE TWO SQUARED NaI(TL) DETECTORS. THE TIME ACCURACIES (FWHM) MEASURED WITH EACH CONFIGURATION ARE REPORTED IN THE FIRST LINE

Counts	Geant4	NetGear [C] PTP	Dell 2216 [A] PTP	Shared clock
Time resolution (ns)		~690	254	129
Integral	313 540	58 540	332 420	334 960
ROI 511 keV	34 780	3 720	35 440	36 640

- 3) The imperfect knowledge of the composition and geometry of the ^{22}Na source used, as well as it is 2% expanded relative uncertainty ($k = 2$).
- 4) A bias of random number generators.
- 5) The environmental background is not considered in the simulation (which explains the experimental integral counts higher than the simulated counts reported in Table II).
- 6) Approximations of the physical theories considered by the simulation.

These measurements show that good PTP synchronization is sufficient (even with a non-PTP switch), and allow to reliably reconstruct true coincidence events, without any loss, nor by adding fortuitous coincidences. The number of counts

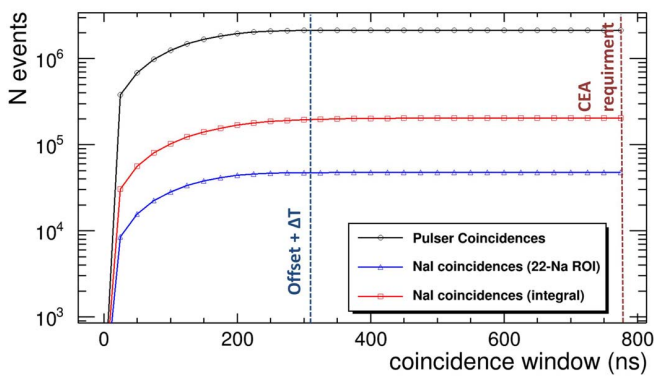


Fig. 13. Full coincidence counting for different coincidence window widths (postanalysis) in three regions. Black curve: pulse coincidences (channel 1 of the PN1/PN2 modules). Red curve: all the coincidences recorded on channel 0 of PN1/PN2 modules. Blue curve: coincidences recorded in the $\gamma^{\pm}/\gamma^{\pm}$ ROI on channel 0 of PN1/PN2 modules. Results obtained with the selected switch (Dell PowerConnect 2216 [A]).

reported in Table II shows a good agreement between the simulation, the shared clock (classic setup), and the PTP synchronization using a switch having a stable offset and an acceptable accuracy. Using this protocol can thus replace a shared external clock, which in our application effectively makes the system more compact and reduces power consumption.

In addition, with a digital acquisition module like the Pixie-Net, the data are processed in postanalysis, which make it possible to adjust the width of the coincidence window in order to study its impact on background noise rejection (see Fig. 13). With an analog acquisition chain, this window width is a parameter that must be set before starting the acquisition.

IV. CONCLUSION

As is to be expected, resolutions with an all-PTP network are better than with the non-PTP network, and better again with SyncE, by orders of magnitude. The hardware network time synchronization methods investigated here perform better than software timestamping, but not as good as shared clocks.

SyncE is a simple method as it requires only that the upstream network switch clocks its outputs from a common source. This is the most straightforward architecture for a switch design and, therefore, can be expected to be very common, even in low-cost generic switches. However, as it provides only a synchronized clock frequency, not an absolute time reference, an additional signal is required to start and stop data acquisitions at the same time in different modules. In contrast, PTP is more complex and performs best with specialized switches, but allows data acquisition to a user-defined date and time, with no extra cabling.

Overall, PTP and SyncE are promising network time synchronization techniques for nuclear physics applications. Although not reaching the time resolution from shared clocks, the measured resolutions of ~ 10 ns (PTP) or < 1 ns (SyncE), or even of ~ 250 ns (PTP with non-PTP switches), are sufficiently accurate for background coincidence rejection, as in the current application. The techniques studied are not

suitable for time-of-flight measurements that desire picosecond timing, but similar methods could be, for example, those developed in the White Rabbit project [32] which have been demonstrated to reach timing resolutions below 10 ps [33]. In initial tests equivalent to the pulser SyncE measurements, we reached time resolutions of ~ 160 ps with a White Rabbit demo kit [34], slightly better than the SyncE pulser results. This will be studied further in the future work.

We note that besides reduced cabling complexity for setup with multiple data acquisition modules, a major advantage of the network timing techniques is that the network infrastructure can be chosen to match an application's timing requirements. This allows the use of lower cost non-PTP switches for less demanding applications while staying compatible with PTP switches in more demanding applications. However, as switch characteristics significantly affect performance, it is important to select and test a suitable model.

The comparison between the spectrum obtained with shared clock synchronization and the one obtained using the PTP synchronization implemented on the Pixie-Net (plus an adapted switch) highlights the efficiency of the protocol. For our needs, the switch timing resolution is sufficient and has no significant impact on the counting of true coincidences. This method is, therefore, validated for the application at CEA and has also allowed to optimize the compactness of the system.

In the current application, coincidences are detected through offline analysis of data recorded by multiple modules. It is, however, also possible to detect coincidence in (quasi) real time. With event data time stamped with date and time (if desired, related to global Universal Time Coordinated by a GPS linked clock master) and local data being buffered in local memory, "software triggering" can replace hard-wired trigger logic. For example, each module can send out minimal data packages (metadata) containing timestamps and other essential information. This metadata can be used by a central processor to make accept/reject decisions, which are communicated back to all modules. The response of the central processor has to be fast enough to process the combined average count rate in the system but does not have to be immediate as events can be easily buffered in the modules' local memory and the software triggering works with the matched timestamps, not the time of arrival of the data. Initial tests indicate that transmissions time for metadata and decisions can be in the order of $250 \mu\text{s}$ (roundtrip) during which data can easily be buffered in local RAM (~ 1 GB) even at high count rates. The modules thus independently move their full data to long-term storage or discard after receiving the accept/reject decision. The central processor may accumulate summary data for monitoring the acquisition. This kind of data acquisition, where much of the data are stored locally but is used globally for event selection, may be useful in large, distributed detector systems, and allows the use of local data acquisition modules rather than a large central rack.

REFERENCES

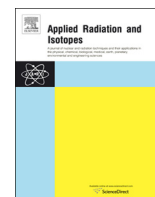
- [1] S. Akkoyun *et al.*, "AGATA—Advanced gamma tracking array," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 668, pp. 26–58, Mar. 2012, doi: [org/10.1016/j.nima.2011.11.081](https://doi.org/10.1016/j.nima.2011.11.081).

- [2] W. Hennig *et al.*, “Clock and trigger synchronization between several chassis of digital data acquisition modules,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, Beam Interact. Mater. At.*, vol. 261, nos. 1–2, pp. 1000–1004, Aug. 2007.
- [3] A. Kimura, M. Koizumi, Y. Toh, J. Goto, and M. Oshima, “Performance of a data acquisition system for a large germanium detector array,” *Int. Conf. Nucl. Data Sci. Technol.*, 2007, pp. 587–590, doi: [10.1051/ndata:07400](https://doi.org/10.1051/ndata:07400).
- [4] F. Alessio *et al.*, “Clock and timing distribution in the LHCb upgraded detector and readout system,” *J. Instrum.*, vol. 10, no. 2, p. C02033, Feb. 2015, doi: [10.1088/1748-0221/10/02/C02033](https://doi.org/10.1088/1748-0221/10/02/C02033).
- [5] B. He *et al.*, “Clock distribution for BaF₂ readout electronics at CSNS-WNS,” *Chin. Phys. C*, vol. 41, no. 1, p. 016104, Jan. 2017, doi: [10.1088/1674-1137/41/1/016104](https://doi.org/10.1088/1674-1137/41/1/016104).
- [6] W. Hennig, S. J. Asztalos, D. Breus, K. Sabourov, and W. K. Warburton, “Development of 500 MHz multi-channel readout electronics for fast radiation detectors,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 2365–2370, Aug. 2010.
- [7] C. Hellesen *et al.*, “Impact of digitization for timing and pulse shape analysis of scintillator detector signals,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 720, pp. 135–140, Aug. 2013.
- [8] W. K. Warburton and W. Hennig, “New algorithms for improved digital pulse arrival timing with Sub-GSps ADCs,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 64, no. 12, pp. 2938–2950, Dec. 2017, doi: [10.1109/TNS.2017.2766074](https://doi.org/10.1109/TNS.2017.2766074).
- [9] *IEEE Standard for a Precision Clock Synchronization Protocol for Networked Measurement and Control Systems*, Standard 1588, IEEE Standards Association, 2008. [Online]. Available: <https://standards.ieee.org/findstds/standard/1588-2008.html>
- [10] *Precision Time Protocol Transceiver*, IEEE Standard 1588, DP83640 Precision PHYTER, Texas Instruments. Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <http://www.ti.com/product/DP83640/technicaldocuments>
- [11] N. Moreira, J. Lazaro, A. Astarloa, A. Garcia, and S. Salas, “Nanosecond accuracy using SoC platforms,” *IEEE Int. Symp. Precis. Clock Synchronization Meas. Control Commun.(ISPCS)*, Sep. 2014, p. 19, doi: [10.1109/ISPCS.2014.6948524](https://doi.org/10.1109/ISPCS.2014.6948524).
- [12] XIA LLC. *Pixie-Net*. Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <http://www.xia.com/Pixie-Net.html>
- [13] T. W. Bowyer *et al.*, “Elevated radionexon detected remotely following the Fukushima nuclear accident,” *J. Environ. Radioactivity*, vol. 102, no. 7, pp. 681–687, Jul. 2011, doi: [10.1016/j.jenvrad.2011.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.04.009).
- [14] P. Achim, S. Generoso, M. Morin, P. Gross, G. Le Petit, and C. Moulin, “Characterization of Xe-133 global atmospheric background: Implications for the international monitoring system of the comprehensive nuclear-test-ban treaty,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 121, no. 9, pp. 4951–4966, May 2016, doi: [10.1002/2016JD024872](https://doi.org/10.1002/2016JD024872).
- [15] S. Generoso, P. Achim, M. Morin, P. Gross, G. Le Petit, and C. Moulin, “Seasonal variability of Xe-133 global atmospheric background: Characterization and implications for the international monitoring system of the comprehensive nuclear-test-ban treaty,” *J. Geophys. Res. Atmos.*, vol. 123, no. 3, pp. 1865–1882, Feb. 2018, doi: [10.1002/2017JD027765](https://doi.org/10.1002/2017JD027765).
- [16] Brookhaven National Laboratory. *National Nuclear Data Center*. Accessed: Jun. 4, 2018. [Online]. Available: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat2/decaysearchdirect.jsp?nuc=135XE&unc=nds>
- [17] J. I. McIntyre *et al.*, “Measurements of ambient radionexon levels using the automated radionexon sampler/analyzer (ARSA),” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 248, no. 3, pp. 629–635, Jun. 2001, doi: [10.1023/A:1010672107749](https://doi.org/10.1023/A:1010672107749).
- [18] A. Ringbom, T. Larson, A. Axelsson, K. Elmgren, and C. Johansson, “SAUNA—A system for automatic sampling, processing, and analysis of radioactive xenon,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 508, no. 3, pp. 542–553, Aug. 2003, doi: [10.1016/S0168-9002\(03\)01657-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01657-7).
- [19] W. Hennig *et al.*, “Development of a phoswich detector system for radionexon monitoring,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 282, p. 681, Dec. 2009, doi: [10.1007/s10967-009-0181-9](https://doi.org/10.1007/s10967-009-0181-9).
- [20] A. T. Farsoni, B. Alemayehu, A. Alhawsawi, and E. M. Becker, “A phoswich detector with Compton suppression capability for radionexon measurements,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 456–464, Feb. 2013.
- [21] G. Le Petit *et al.*, “Innovative concept for a major breakthrough in atmospheric radioactive xenon detection for nuclear explosion monitoring,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 298, no. 2, pp. 1159–1169, Nov. 2013, doi: [10.1007/s10967-013-2525-8](https://doi.org/10.1007/s10967-013-2525-8).
- [22] K. Khrustalev, V. Y. Popov, and S. Y. Popov, “Silicon PIN diode based electron-gamma coincidence detector system for noble gases monitoring,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 126, pp. 237–239, Aug. 2017, doi: [10.1016/j.apradiso.2017.02.010](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.02.010).
- [23] C. E. Cox *et al.*, “A 24-element silicon PIN diode detector for high resolution radionexon measurements using simultaneous X-ray and electron spectroscopy,” in *Proc. IEEE Nucl. Sci. Symp. Med. Imag. Conf. (NSS/MIC)*, Nov. 2013, pp. 1–7, doi: [10.1109/NSS-MIC.2013.6829481](https://doi.org/10.1109/NSS-MIC.2013.6829481).
- [24] *Laboratoire National Henri Becquerel Decay Data Evaluation Project*. Accessed: Jun. 4, 2018. [Online]. Available: http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm
- [25] *Scionix*. Accessed: Dec. 17, 2018. [Online]. Available: <https://scionix.nl>
- [26] S. Agostinelli *et al.*, “GEANT4—A simulation toolkit,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 503, no. 3, pp. 250–303, Jul. 2003, doi: [10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8).
- [27] J. Allison *et al.*, “Recent developments in GEANT4,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 835, pp. 186–225, Nov. 2016, doi: [10.1016/j.nima.2016.06.125](https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125).
- [28] Avnet. Accessed: Nov. 12, 2018. *MicroZed*. [Online]. Available: <http://zedboard.org/product/microzed>
- [29] Xillybus Ltd. *Xillybus Lite for Zynq-7000: Easy FPGA Registers with Linux*. [Online]. Available: <http://xillybus.com/xillybus-lite>
- [30] *The Linux PTP Project*. Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <http://linuxptp.sourceforge.net>
- [31] *Net-Tools*. Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <https://sourceforge.net/projects/net-tools/>
- [32] *White Rabbit*. Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <https://www.ohwr.org/projects/white-rabbit>
- [33] M. Lipiński, T. Włostowski, J. Serrano, and P. Alvarez, “White rabbit: A PTP application for robust sub-nanosecond synchronization,” *IEEE Int. Symp. Precis. Clock Synchronization Meas. Control Commun.*, Munich, pp. 25–30, Sep. 2011, doi: [10.1109/ISPCS.2011.6070148](https://doi.org/10.1109/ISPCS.2011.6070148).
- [34] *WR-LEN. Seven Solutions S.L.* Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: <http://sevensols.com/index.php/products/wr-len/>
- [A] Dell PowerConnect 2216, non-PTP
- [B] back to back, PTP
- [C] Netgear ProSAFE GS108, non-PTP
- [D] Toplink TK 1005G, non-PTP
- [E] Linksys EZXS55W, non-PTP
- [F] Moxa EDS-405A-PTP, non-PTP (disabled)
- [G] Moxa EDS-405A-PTP, PTP
- [H] Oregano syn1588, PTP
- [I] Artel Quarra 2800, PTP



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

Introducing the MARGOT prototype: An ultra-compact and mobile gas detection system for nuclear explosion monitoring

V. Thomas*, O. Delaune, A. Cagniant, G. Le Petit, J.-P. Fontaine

CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France



HIGHLIGHTS

- Ultra-compact, unshielded prototype system working at ambient temperature for environmental radionuclide monitoring.
- Enhanced version of the PIPSBox™.
- Very large pixellized silicon detector.
- Measures performed using NaI(Tl)/Si photon-electron coincidences.

ARTICLE INFO

Keywords:

Radionuclide
Coincidence measurement technique
Pixellized silicon wafer

ABSTRACT

An ultra-compact and unshielded spectrometer for analysis of atmospheric radionuclides has been developed. This system works at ambient temperature and has a 58 cm³ inner active volume. Atmospheric radionuclide activities are determined with electron/photon coincidence technique using both NaI(Tl) detector and large pixellized Si-PIN detector. The performances of the detection system without shielding in terms of Minimal Detectable Activities are below 65 mBq for a 12 h acquisition, for all radionuclides of interest. An enhanced version of the prototype presented here is already under development: the Mobile Analyzer for Radioactive Gases OutFlows (MARGOT) system.

1. Introduction

1.1. Historic background

The end of the World War II led to an intensive nuclear arms race: from 1945 to the present day, more than two thousand nuclear tests have been recorded (CTBTO, 2019). Since the early 1950s, the international community has been aware of radioactive fallout. The radioactive material released into the atmosphere is largely composed of transuranics; chemical elements with very long radioactive half-lives always present in the environment at very low level. But above all it is the risk of proliferation of nuclear weapons worldwide that worries the international community. Discussions between the major nations led to the creation of the International Atomic Energy Agency (IAEA) in 1956 to promote the peaceful and civil use of nuclear energy. Negotiations then led to the establishment and entry into force of the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons (NPT) in 1970. This treaty ensures the non-proliferation of atomic weapons or nuclear material used in the weapons design, in order to limit the risks of weapons acquisition

by certain nations. In 1963, the major nuclear powers negotiated the first treaty to limit releases by banning nuclear tests in the atmosphere, outer space and underwater: the Limited Test-Ban Treaty (LTBT). The prohibition of nuclear tests is only partial because none efficient verification system was taken into account to identify a violation of the treaty. Consequently, the great powers did not intend to stop nuclear tests immediately. Finally, the ban of all forms of nuclear testing was continued in 1996 with the opening of the Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty (CTBT) aimed at prohibiting any nuclear test or explosion of any kind (civil or military). The CTBT was voted on following negotiations at the Geneva conferences on disarmament between 1994 and 1996 (for a more detailed description, the reader is invited to read (Sivels, 2018)). According to this treaty, an International Monitoring System (IMS) has been developed (Homann et al., 1999), which consists of 321 monitoring stations and 16 laboratories built worldwide. Three waveforms technologies (hydro-acoustic, infrasound and seismic) and two radionuclide technologies (particulates and noble gas) are used to identify a clandestine test of any kind, with an energy greater than or equal to 1 kt (TNT equivalent).

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.thomas2@cea.fr (V. Thomas).

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.06.032>

Received 28 January 2019; Received in revised form 12 June 2019; Accepted 20 June 2019

Available online 25 June 2019

0969-8043/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1

Main decay mode of the four relevant radioxenons. Associated emission probabilities are given in brackets. Data of $^{131\text{m}}\text{Xe}$ and ^{133}Xe are from Bé et al. (2016), data of $^{133\text{m}}\text{Xe}$ are from Bé et al. (2008) and data of ^{135}Xe are from Singh et al. (2008).

Radioxenon	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	$^{133\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	^{135}Xe
Half-life (days)	12.0	2.2	5.3	0.4
Major γ -ray (keV)	163.9 (1.9%)	233.2 (10.1%)	81.0 (37.0%)	249.8 (90.0%)
K_{α} X-ray (keV)	29.7 (44.2%)	29.7 (45.3%)	30.8 (38.5%)	30.8 (4.1%)
K_{β} X-ray (keV)	33.7 (8.3%)	33.7 (8.5%)	35.1 (7.3%)	35.2 (0.9%)
β endpoint (keV)	–	–	346.4 (99.1%)	915.0 (96.0%)
K shell CE (keV)	129.3 (61.4%)	198.7 (62.9%)	45.0 (52.9%)	213.8 (5.6%)

1.2. Radioxenons of interest

During a nuclear explosion, four radioactive isotopes of xenon ($^{131\text{m}}\text{Xe}$, $^{133\text{m}}\text{Xe}$, ^{133}Xe and ^{135}Xe) are produced in large quantities (till 10^{16} Bq kt^{-1} for the ^{133}Xe (Kalinowski et al., 2010)) and have half-lives suitable for detection a few days to a few weeks after the test (see Table 1). In the particular case of a confined nuclear test, the inert chemical properties of radioactive noble gas such as the radioactive isotopes of xenon allow them to migrate from the cavity to the atmosphere, notably driven by barometric pumping and dynamic ventilation (Carrigan et al., 1996), while other fission products cannot be detected since they remain trapped in the containment. Four IMS noble gas systems capable of sampling, gas processing and analyzing atmospheric radioxenon of interest have been developed: the Swedish Automated Unit for Noble Gas Acquisition (SAUNA) (Ringbom et al., 2003), the Automated Xenon Radionuclide Sampler and Analyzer (ARSA) (Bowyer et al., 2002), the Analyser of Xenon Radioisotopes (ARIX) (Popov et al., 2005) and the Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec Analyse du Xénon (SPALAX) (Fontaine et al., 2004). ARIX, ARSA and SAUNA systems perform radioxenon detection using the low energy resolution coincidence measurement technique. When radioxenon disintegrations occur there are several photons and particles that can be emitted: X and γ electromagnetic radiations, and charged particles. These particles are likely to be emitted simultaneously depending on their disintegration nuclear schemes. The energy measurement of at least two simultaneous nuclear events makes possible to clearly identify the emitting nucleus, while drastically reducing the background noise of the measurement. However the detection efficiency is low (if only one particle or radiation is detected, the event is lost). Current SPALAX systems installed on the IMS perform detection using high-resolution High-Purity Germanium (HPGe) gamma spectroscopy. Minimal Detectable activity Concentrations (MDCs) of these systems are comparable for ^{133}Xe and under CTBTO (Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty Organization) requirement.

In case of an underground test well contained the measurement of a radioxenon isotopic ratio is the only way likely to provides indisputable evidence on the nature of a nuclear event (civil or military), based on isotopic ratios comparison (Kalinowski et al., 2010).

1.3. Atmospheric dilution and environmental background

During their transport, dramatic atmospheric dilution will attenuate the activity concentration of the radioxenons. As an example, for an IMS noble gas station located 1000 km away from the source point, the initial activity concentration will be diluted by a factor of 10^{14} to 10^{15} , depending on meteorological conditions (Eslinger et al., 2015). Owing to the atmospheric transport of the air masses, the expected activity concentration likely to be detected at an IMS noble gas station can be of the order of mBq m^{-3} or even less. In addition to the challenge of measuring such low atmospheric activity concentrations, the number of

civilian sources has increased steadily, resulting in a significant atmospheric radioxenon background mainly due to the release of xenon isotopes from medical isotope production facilities (Saey, 2009), (Achim et al., 2016), (Generoso et al., 2018) and Nuclear Power Plants (NPPs).

1.4. Mobile systems

Some mobile detection systems, all based on the coincidence measurement technique, have been developed: the ARIX-03F system (Prelovskii et al., 2007), the INGAS system (Doost-Mohammadi et al., 2016), the phoswich detector and its improved features (Hennig et al., 2009), (Farsoni et al., 2013), (Alemayehu et al., 2014), and CZT-based detectors (Ranjbar et al., 2016), (Czyz et al., 2018b), (Czyz et al., 2018a). A complete description of all of these systems is proposed in (Sivels et al., 2017). Associated to a gas sampling and processing system, such mobile devices might have the capabilities to perform in-situ measurements of interest in the context of an On-Site-Inspection (OSI) according to the treaty requirements (Preparatory Commission for the Comprehensive Nuclear Test-Ban Treaty Organization (CTBTO), Vienna International Centre P.O. Box 12001400 Vienna, Austria). CEA decided to design a compact detection system, likely to be coupled to a future gas processing unit complying with a CTBT/OSI mobile noble gas system specification. The concept of this detection system, especially the gas cell, is partially inspired by the PIPsBox™ detector (Le Petit et al., 2013) integrated into the New Generation (NG) of SPALAX (Le Petit et al., 2015), (Topin et al., 2015), (Cagniant et al., 2018) currently under CTBTO testing phase. In this paper, we present simulated and experimental results obtained with a simplified prototype of the final detection system: the Mobile Analyzer of Radioactive Gas Outflows (MARGOT). Calculation methods used to estimate MDA and MDC are also discussed.

2. Material and methods

The simplified version of the future MARGOT system has been especially developed to experimentally test and select different materials and thus optimize through Monte-Carlo simulations the design of the prototype in terms of both energy resolution and detection efficiency. For electron measurement, the choice was made for large area segmented silicon wafer (Si-PIN technology). For photon measurement, germanium detectors were rejected due to the size of the cooling systems as well as their high sensitivity to acoustic and mechanical vibrations. The cerium-doped lanthanum bromide ($\text{LaBr}_3(\text{Ce})$) has also been eliminated because it has relatively high intrinsic radiation background ($1.5 \pm 0.1 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ in the range [0,1.6 MeV] (Quarati et al., 2012)) due to the naturally occurring ^{138}La radioisotope (0.09%), which emits X-rays between 30 and 38 keV (Bé et al., 2016), interfering with the $^{131\text{m}}\text{Xe}$ and $^{133\text{m}}\text{Xe}$ main Region Of Interest (ROI).

Two scintillator materials with the same custom designed geometry have been experimentally tested: the well-known thallium-doped sodium iodide ($\text{NaI}(\text{Tl})$) and cerium bromide (CeBr_3). Experiments showed that in the considered energy range [10–300 keV], $\text{NaI}(\text{Tl})$ has a slightly better energy resolution than CeBr_3 (16% @ 30 keV and 9% @ 81 keV for $\text{NaI}(\text{Tl})$ detector versus 21% @ 30 keV and 11% @ 81 keV for CeBr_3). Furthermore, one can notice that $\text{NaI}(\text{Tl})$ is 4 times less expensive than CeBr_3 .

The simplified prototype described here consists of a stainless steel housing ($100 \times 100 \times 14.5$ mm) with an inner sample volume of 58 cm^3 . A double-sided silicon wafer ($60.2 \times 60.2 \times 0.5$ mm) is mounted on an epoxy board ($70 \times 70 \times 1.55$ mm) and is segmented into 4 distinct squared pixels ($30.1 \times 30.1 \times 0.5$ mm each). Each of these pixels is independent and produces its own signal. Measured pixel leakage currents are all below 15 nA and capacitances are all below 200 pF. Measured energy resolution at 129 keV and 199 keV (conversion electron emitted by the $^{131\text{m}}\text{Xe}$ and $^{133\text{m}}\text{Xe}$, respectively) are 10 keV at Full Width at Half

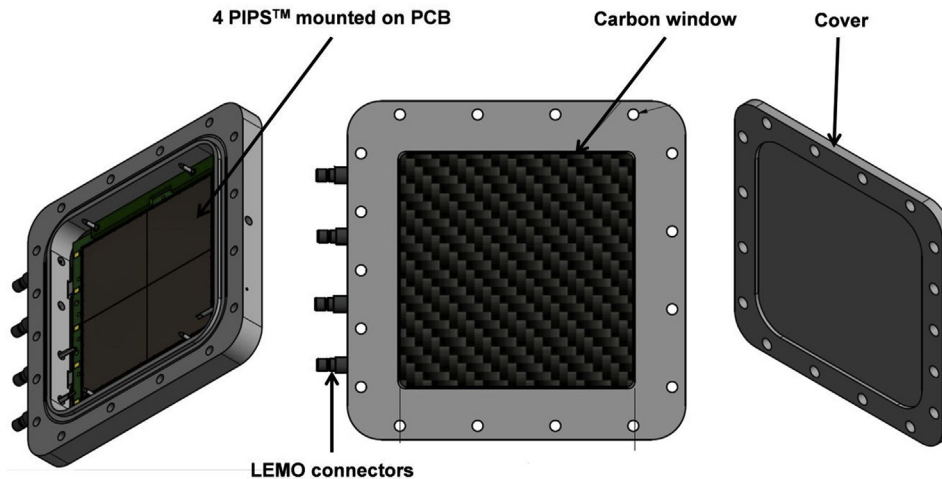


Fig. 1. Sketch of the PIXELBox prototype.

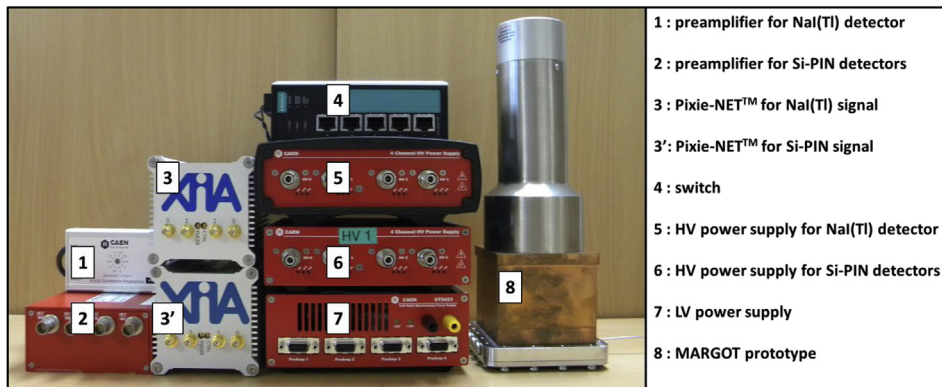


Fig. 2. Overview of the MARGOT prototype. The cables have been removed for visibility.

Maximum (FWHM). The epoxy board is screwed inside the box. The box is sealed by a 500 μm thick carbon window on a side, and by a stainless steel cover screwed on the other side. Seal between the cover and the box is ensured by an indium seal. A set of M4 screws crimp the assembly to the NaI(Tl) detector flange. We refer to this assembly as the PIXELBox prototype (shown in Fig. 1). The Associated NaI(Tl) detector (83*83*263 mm including Photomultiplier Tube (PMT), 70*70*40 mm crystal), manufactured by Scionix Holland B.V., is composed of a NaI(Tl) crystal encapsulated into a low background Cu housing. The 500 μm thick entrance window is made of ultra-low background aluminum (AL000650, 99.999% pure). The crystal volume has been optimized to effectively stop γ -rays with energy below 300 keV. The MARGOT prototype has been simulated with Geant4 (Agostinelli et al., 2003) in order to evaluate its detection efficiency performances. The assembly is shown in Fig. 2. The MARGOT prototype therefore integrates the PIXELBox prototype, the NaI(Tl) detector as well as the electronic devices related to signal processing.

3. Readout electronic and system compactness optimization

Five signals must be processed: 1 signal per silicon pixel and 1 signal from the NaI(Tl) detector. The four signals from the silicon pixels are shaped with a 4-channels CAEN A1422 charge sensitive preamplifier. This preamplifier possesses a sensitivity of 400 mV MeV⁻¹ (Si equivalent) and can support a detector capacitance up to 200 pF, making it particularly well suited for relatively low energy electrons processing. The signal from NaI(Tl) detector is shaped via one CAEN A1424 scintillation preamplifier.

These five output signals are transmitted and digitalized with two 4-

channels Pixie-Net digital acquisition modules, from XIA LLC. These modules have been selected in order to optimize the compactness of the MARGOT system (82*82*156 mm volume per Pixie-NET module). The Pixie-Net combines an embedded Linux system with XIA digital pulse processing developed on the Pixie PXI spectrometer series. Incoming signals are digitized at 250 MHz. Using a ZYNQ All Programmable System on Chip (SoC) with programmable logic (FPGA) and dual-core ARM processor on the same chip, the ADC data stream is captured and processed in the FPGA section and the ARM processor writes the results to a removable USB drive (XIA LLC, 2018). Data are recorded in list mode 0x400. Run type 0x400 creates single-channel event records in binary format, and coincident events are reconstructed in post-processing treatment using the ROOT software toolkit (Brun and Rademakers, 1997). The two Pixie-NET modules must be synchronized, which is traditionally accomplished by distributing clocks and triggers via dedicated connections. To optimize MARGOT prototype compactness, XIA LLC implemented time synchronization between multiple XIA Pixie-Net detector readout modules through the existing Ethernet network, based on the IEEE 1588 Precision Time Protocol (PTP) (Cho et al., 2009), (Kannisto et al., 2005). Thus, each Pixie-Net operates from its local clock, but clock frequencies and timestamps are adjusted by software that uses special PTP messages exchanged through the data network (one of the two modules acts as a master clock). The choice of network switch may have a very large impact on time accuracy. Several switches have been tested in cooperation with XIA LLC, their performance are compared in (Hennig et al., 2018). The choice was made for a Moxa EDS-405A switch which includes IEEE 1588v2 PTP with hardware timestamping for precise time synchronization of networks. In the present network, this switch acts as a transparent clock, and the

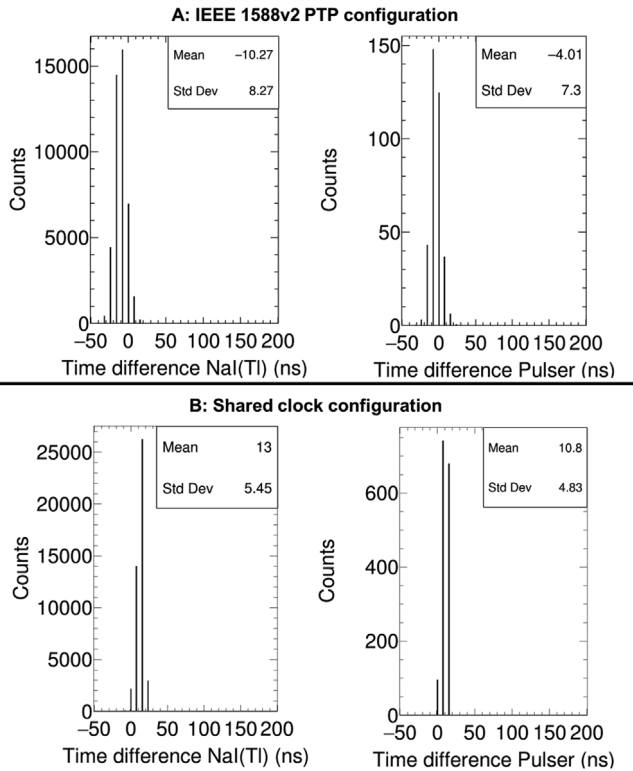


Fig. 3. A. Left: timestamping difference recorded on both Pixie-NET channel 0 (NaI(Tl) detectors); Right: timestamping difference recorded on both Pixie-NET channel 1 (Pulser output), using the 1588 PTP Protocol (Moxa EDS405-A switch). B: same measurement but using an external shared clock instead of PTP protocol.

PTP protocol is only activated on the channels to which the two Pixie-NET modules are connected. In order to evaluate switch accuracy, we compared time accuracy measured with this configuration and the classical configuration (shared external clock). For both configurations, a ^{22}Na point source (who emits γ^\pm @ 511 keV in coincidence) was sandwiched between two identical NaI(Tl) detectors, as described above. Each detector is connected to the channel 0 of the Pixie-Net modules. In addition, a pulser output has been split, each wire being connected to the channel 1 of the Pixie-Net modules. Measuring the timestamping differences between channels allows quantifying the timing accuracy of the synchronization method used. Fig. 3 shows histograms obtained by considering the timestamp difference of true coincidence events (γ^\pm/γ^\pm on channels 0, pulses on channels 1). The synchronization accuracy obtained with the shared external clock configuration is 5.5 ns, while that obtained with the IEEE 1588 PTP protocol is 8.3 ns, which is comparable in our case. Use of PTP synchronization is then validated.

4. Simulations

The detection performances of the system were simulated with Geant4 in order to: a) estimate coincidence efficiencies, b) determine the values of experimental parameters.

4.1. Conversion electron and β efficiency: parametric study

The intrinsic electron detection efficiency depends mainly on the solid angle subtended by the silicon pixels (1.9π sr for the PIXELBox prototype). Cut-off energy has a major role in electron efficiency; it depends on a) the leakage current of the silicon pixels, b) their capacitance and c) the preamplifier electronic noise. Fig. 4 shows the

variation in the detection efficiency of the particles emitted by the ^{133}Xe and ^{135}Xe as a function of the considered cut-off energy. The CEs of interest are not influenced by this threshold value. Simulations show that the lower this energy, the better the detection efficiencies. One should notice that these yields are very sensitive to cut-off energy, which is explained by the distribution of particles. This is especially true as the E_{max} of the emission considered is low. Preliminary measurements show that a 40 keV energy threshold is sufficient to substantially reduce the electronic noise from each silicon pixel and dedicated preamplifiers.

4.2. Gas composition and gas pressure influences

Xenon molar mass (131.3 g mol^{-1}) being 4.6 times higher than that of air (29.0 g mol^{-1}), the proportion of xenon in a xenon-nitrogen mixture will favor collisions of electrons in the sample volume. The electrons will then lose a certain amount of energy before being absorbed into the silicon pixels. Considering nitrogen and air as perfect gases, the density of a mixture consisting of a% xenon and b% nitrogen can be calculated as follow:

$$\rho = \rho_{\text{air}} \frac{T_0 P}{T P_0} \frac{aM_{\text{Xe}} + bM_{\text{N}_2}}{M_{\text{air}}} \quad (1)$$

With T and P the laboratory temperature (K) and pressure (Pa), T_0 and P_0 the NTP temperature and pressure, M_i the molar mass of gas i ($i = \text{Xe}, \text{N}_2$ or air), and air the density of air (1.29 kg m^{-3}). Fig. 5 shows the influence of the composition of the sample gas on the detection efficiency of CE emitted @ 129.3 keV and 198.7 keV by $^{131\text{m}}\text{Xe}$ and $^{133\text{m}}\text{Xe}$, respectively. As the proportion of xenon increases, Coulomb interactions probability leading to straggling effects and occurring between the gas and CE increase before the CE reach the silicon detector. Back scattered electrons contribution is negligible considering this geometry.

Fig. 6 shows the $^{133\text{m}}\text{Xe}$ CE energy spectrum deposited in the silicon pixels when the sample gas is either 100% nitrogen or 100% xenon. The energy loss by straggling effect is visible by the appearance of a tail at left part of the Gaussian distribution. This tail is more marked as the electron energy is low.

4.3. Pressure

In parallel with the development of this detection prototype, an ultra-compact xenon enrichment system is in progress. This system is expected to provide a gas output composed of 25% Xe and 75% N_2 . Accordingly the effect of gas pressure was considered. The higher the pressure, the larger the sample, but the more the energy resolution will be affected due to the higher probability of collision before particles reach detectors. Simulated results are shown in Fig. 7. The graphic on the left shows a loss of only 27.6% in $^{131\text{m}}\text{Xe}$ detection efficiency from 0.2 bar to 1.4 bar (maximum pressure that the carbon window can withstand), while sample volume has been multiplied by a factor 7. One can express working pressure by number of atoms in the sample; thus, right graphic on Fig. 7 shows the number of atoms detected as a function of number of atoms initially present in the sample. These graphics highlight it is better to have a larger sample (meaning working at high pressure) than privilege a high efficiency (meaning working at low pressure and thus reducing the number of radioxenons in the sample).

Fig. 8 shows the β -efficiency as a function of the working pressure for both ^{133}Xe and ^{135}Xe $\beta_{0,1}$ emission. β -efficiency is more influenced by cut-off energy than working pressure. Finally, large sample volume is more advantageous than optimized energy resolution. Nevertheless, in order to avoid damaging the carbon window, the working pressure selected is 1.0 bar. In the final version of the MARGOT system, the carbon window will be removed and the pressure can be increased up to 2 bar, thus bringing the sample volume from 58 to 116 cm^3 .

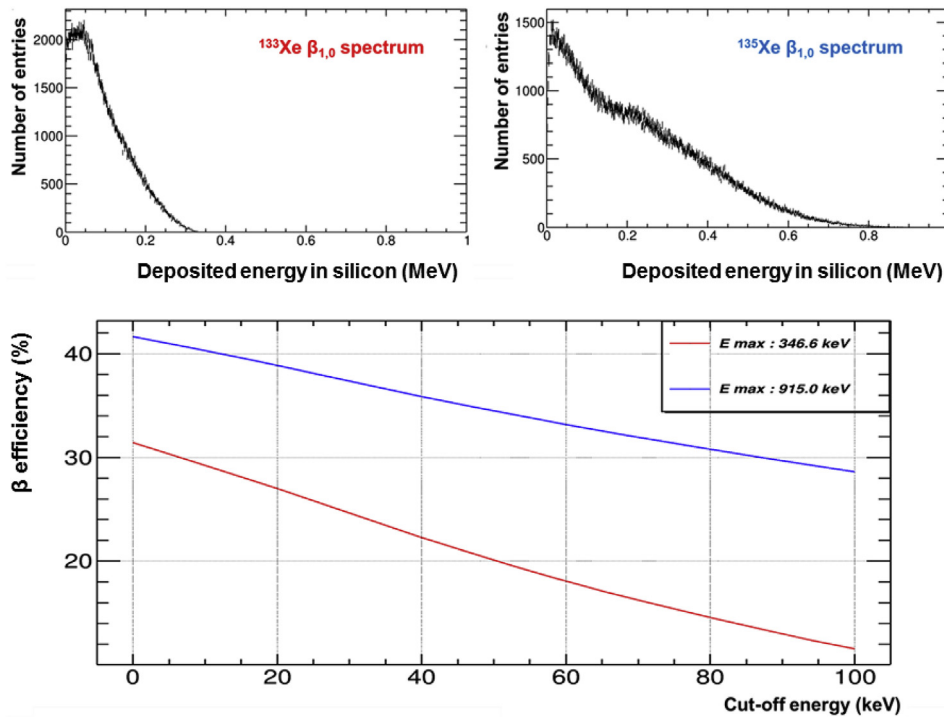


Fig. 4. Top: Silicon response function for ^{133}Xe and ^{135}Xe $\beta_{0,1}$ decay. Fermi, screening and shape factor corrections are taken into account in the simulations. Bottom: influence of the cut-off energy on the β efficiency of silicon pixels. Red curve corresponds to the ^{133}Xe $\beta_{0,1}$ transition and the blue curve to the ^{135}Xe $\beta_{0,1}$ transition. 1,000,000 events, $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2 . β -efficiency difference at cut-off energy = 0 keV is explained by straggling process. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

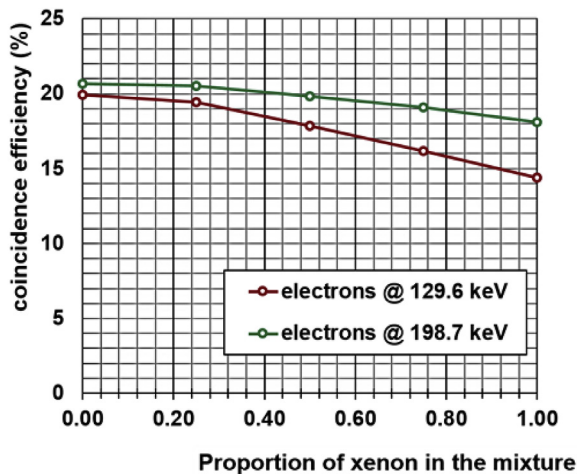


Fig. 5. Simulated CE-efficiency of the Si-PIN wafer as a function of the composition of the sample gas. 1,000,000 events per point of each curve, $P = 1$ bar, $T = 300$ K.

4.4. Photon efficiency

While the composition of the gas mixture has a significant influence on the electron detection efficiency (due to straggling effect), it only

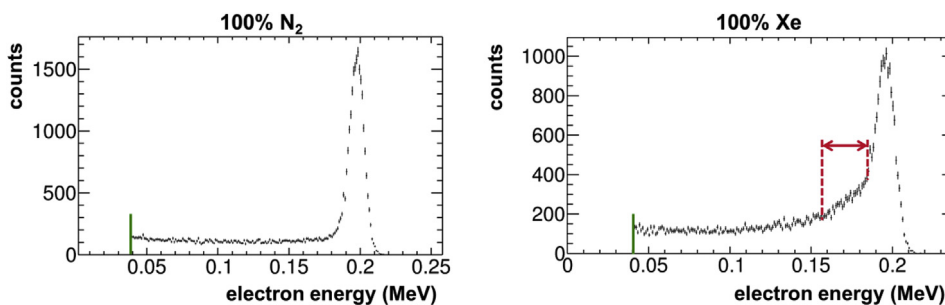


Fig. 6. Illustration of electron peak enlargement (shown in red) due to the gas composition (100,000 ^{133m}Xe decays were simulated for each spectrum, $P = 1$ bar, $T = 300$ K). Left: pure nitrogen gas, right: pure xenon gas. Cut-off energy (at 40 keV) is represented in green. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

slightly alters the photon detection efficiency below 90 keV and has no influence at higher energies, as shown in Fig. 9. For energies above 100 keV, the ratio of stopped photons over emitted photons number gradually decreases as the photons have sufficient energies and so do not deposit all their energy in the NaI(Tl) crystal.

4.5. Radioxenons separation

To validate that the separation of the radioxenons ROIs is achievable, energy resolution of each detector must be measured. Energy resolution depends on two main parameters: a) intrinsic energy resolution of the detector material used and b) energy of the incident particle. The response function of a detector for a given incident energy depends on statistical noise (Knoll, 2010). This noise is related to the fact that the charge Q deposited in the detector by a radiation quantum is not a continuous variable but is represented by a discrete number of charge carriers. In the case of scintillators, variations in the number of photoelectrons produced in the photocathode also play a major role (Knoll, 2010). Americium-241, ^{60}Co , ^{137}Cs and ^{22}Na point sources were used to determine the response function of NaI(Tl) detector, while response function of each silicon pixels had been determined using both an ^{241}Am point source and a pulser. In the simulation, each deposited energy E_{dep} in a detector is associated with its standard deviation $\sigma(E_{\text{dep}})$ according to fitted curves obtained. A random generator will then compute a value within a normal distribution centered at E_{dep} and of $\sigma(E_{\text{dep}})$ standard deviation. Four million events had been simulated

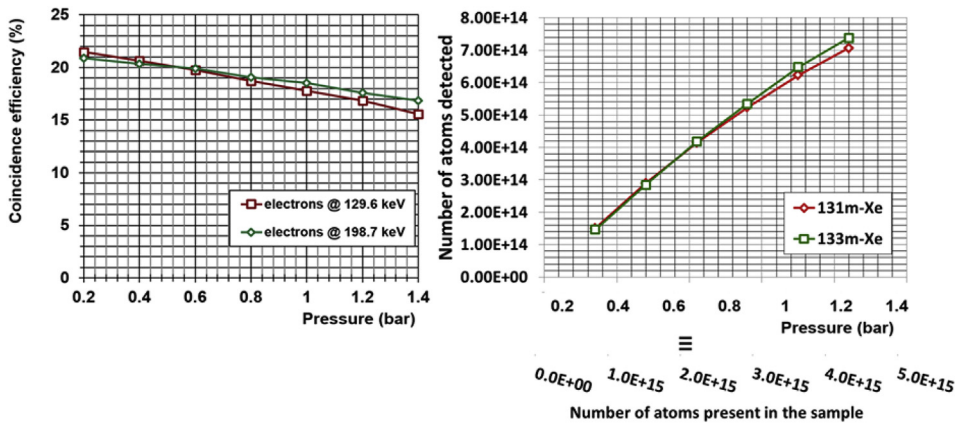


Fig. 7. Left: simulated Full Energy Peak (FEP) efficiency of a silicon wafer (i.e. the 4 silicon pixels) as a function of the sample gas pressure. 1,000,000 events per point on each curve, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2 . Right: equivalent graphic but expressed as a function of number of desintegration of atoms detected. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

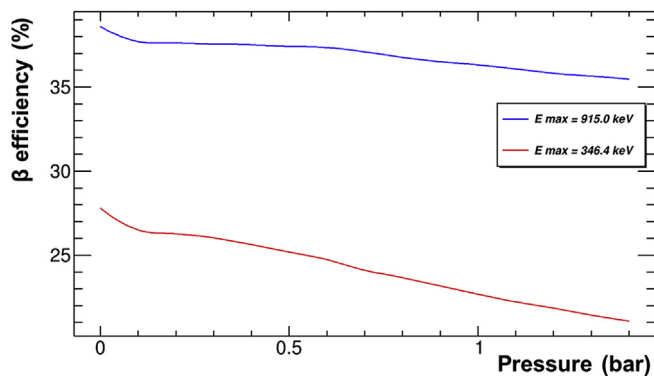


Fig. 8. Simulated β -efficiencies of the silicon wafer (i.e. the 4 silicon pixels) as a function of the sample gas pressure. The gas consists of 25% xenon and 75% nitrogen (1,000,000 events per curve, $P = 1$ bar, $T = 300$ K). Cut-off energy is 40 keV. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

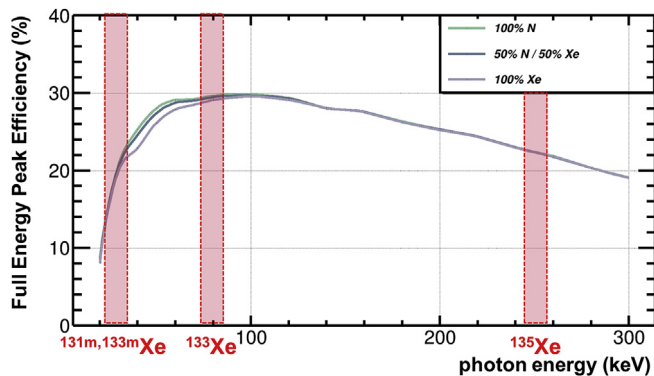


Fig. 9. Simulated photon efficiency of the NaI(Tl) detector of MARGOT prototype as a function of the composition of the sample gas. ($P = 1$ bar, $T = 300$ K). 1,000,000 events were simulated for each point (from 20 keV to 300 keV, step: 10 keV). Gas mixture has no significant influence on the detection efficiency. The low energy fall off is due to absorption of the photons in Silicon detectors, carbon window material and Al entrance window. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

(one million per radioxenon). Simulation results are shown in Fig. 10 and Fig. 11 which is the 30 keV X-ray gated spectrum (corresponding to Fig. 10 dark red insert). The measured resolutions are adequate to effectively separate each radioxenon.

Compared to low-resolution IMS systems that use plastic scintillators for electron detection, the high resolution at room temperature of

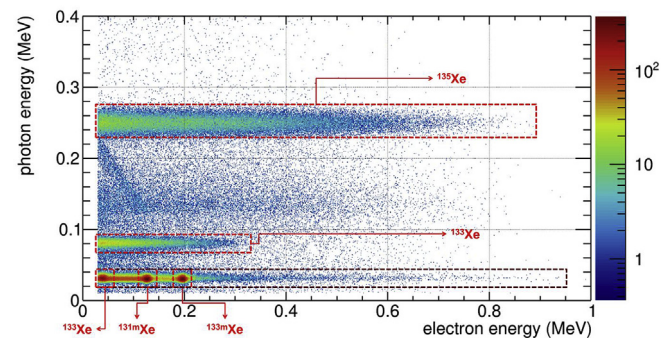


Fig. 10. Geant4-based simulation of a sample containing the four radioxenons (1,000,000 decays per radioxenon, $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2). The main regions of interest (ROIs) of each radioxenon are highlighted in dashed red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

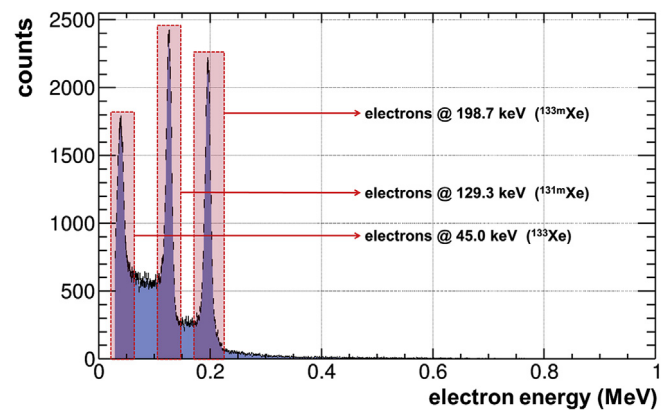


Fig. 11. Simulated 30 keV X-ray gated spectrum. This plot corresponds to the dark red insert in Fig. 10 (projection on X axis). The three ROI (highlighted in red) of conversion electron from ^{131m}Xe , ^{133m}Xe and ^{133}Xe are well separated. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

silicon makes it possible to distinguish the emission peaks of the two metastable radioxenons and considerably simplifies algorithms required to estimate net count obtained in each region of interest.

4.6. Optimized set of parameters

Previous investigations allowed determining the experimental parameters that will be used for the PIXELBox prototype. Working pressure is 1.0 bar, corresponding to a 58 cm^3 active sample volume,

Table 2

Simulated efficiencies of MARGOT prototype at Full Energy Peak (FEP) for both silicon wafer and NaI(Tl) detectors (1,000,000 decay per radioxenon, $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2). Coincidence efficiency is low because of the low prototype solid angle (1.9π sr). Coincidence efficiencies of the SPALAX-NG detection system are given in parenthesis for comparison. (*): measured efficiencies, (**): simulated efficiencies.

	Electron efficiency (%)	Photon efficiency (%)	Coincidence efficiency (%)
^{131m}Xe	18.4	22.1	2.4 (3.6*)
^{133m}Xe	20.1	22.1	2.5 (4.1*)
^{133}Xe	26.7	28.2	3.1 (5.5*)
^{135}Xe	38.9	23.6	8.1 (9.2**)

composed by a mixture of 75% $N_2 + 25\%$ Xe. Simulated direct/coincidence at Full Energy Peak (FEP) results obtained with this setup are shown in Table 2 and compared to the SPALAX-NG efficiencies. Differences between coincidence efficiencies of the MARGOT prototype and the SPALAX-NG detection system are well explained by the fact that the MARGOT prototype cell possesses only one silicon wafer (instead of two for the PIPSBox™ cell of the SPALAX-NG), its solid angle being reduced by a factor of 2 compared to the one of the PIPSBox™. Note that the MARGOT system will have coincidence efficiencies at least two times better than that tabulated here (the MARGOT prototype), since it will integrate two large Si-PIN wafers (see section 9).

5. Measurement of Xe standards

In order to confirm simulated efficiencies, measurements of a quasi-pure gaseous ^{131m}Xe standard (referred to as sample 1) and of a mix of $^{133}\text{Xe}/^{135}\text{Xe}$ standard (referred to as sample 2) delivered by the Radiation Seibersdorf laboratories (Austria) has been performed. These two samples were enclosed into two 300 cm³ SPALAX archive bottles at a pressure of 1200 ± 50 mbar (carrier gas: 100% nitrogen). For each measurement, the sample of interest was injected by expansion into the PIXELBox prototype previously evacuated. The overpressure of the sample was calculated in such a way that the gas will be at a pressure of 1 bar in the cell. Xenon-131m activity (sample 1) at the beginning of measurement was 94 ± 4.7 Bq. Xenon-133 and ^{135}Xe activities (sample 2) at beginning of measurement were 79 ± 4.7 Bq and 167 ± 10 Bq, respectively. The measurements were made without any shielding.

5.1. Pure ^{131m}Xe standard

Sample 1 was measured during 12 h with the MARGOT prototype. Results are shown in Fig. 12 and coincidence efficiency (K-X/K-CE) are tabulated in Table 3 and compared with simulated coincidence efficiency.

5.2. Mixture of ^{133}Xe and ^{135}Xe standards

Sample 2 was measured during 3 h with the MARGOT prototype. Results are shown in Fig. 13 and coincidence efficiency of the two radioxenons ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$) are tabulated in Table 3 and compared with simulated coincidence efficiencies.

5.3. Experiments vs simulations

Measured coincidence efficiencies fit well with simulated ones (see Table 3). Experimental uncertainties take into account the uncertainties on the sample pressure, on the inner volume of the PIXELBox prototype as well as the volume of the injection circuitry, and uncertainty on the sample activity. Due to the low activities, PIXIE-Net dead times are negligible. Xenon-133m being at trace level in sample 2, it could not be

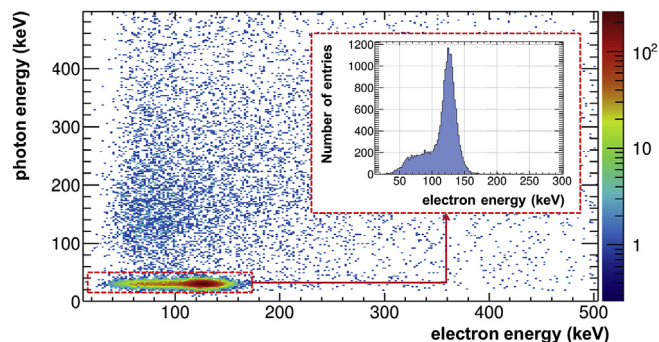


Fig. 12. 2D histogram obtained with a 12 h acquisition of sample 1, without shielding. Insert in dashed red shows the X-rays gated conversion electrons emitted at 129.3 keV. Pixie-Net modules were synchronized by PTP protocol. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 3

Comparison between simulated and measured main ROI coincidence efficiencies (simulation parameters: $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 100% N_2) for each radioxenon of interest. (*): result obtained for a 12 h measurement with sample 1. (**): results obtained for a 3 h measurement with sample 2.

Radioxenon	Simulated efficiency (%)	Measured efficiency (%)
^{131m}Xe	2.4	2.6 ± 0.3 (*)
^{133m}Xe	2.5	–
^{133}Xe	3.2	3.4 ± 0.4 (**)
^{135}Xe	8.2	8.3 ± 0.8 (**)

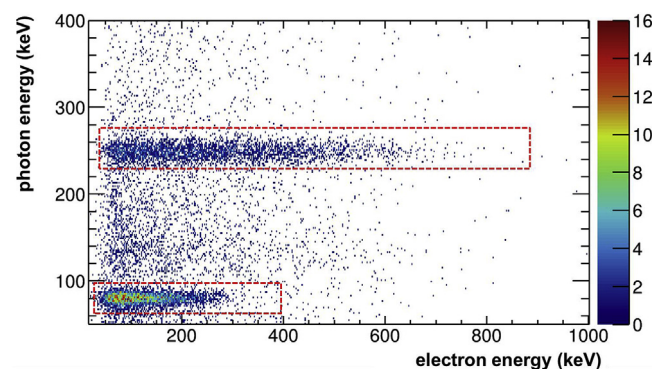


Fig. 13. 2D histogram (zoom) obtained with a 3 h acquisition of sample 2, without shielding. Xenon-133 main region of interest ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$) is framed in dashed red at the bottom of the figure. Upper frame corresponds to the ^{135}Xe main region of interest ($\beta_{0,1}/\gamma_{1,0}$). Pixie-Net modules were synchronized by PTP protocol. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

quantified. These preliminary results provided a high level of confidence in the accuracy of the Geant4-based code developed to predict the performances of this prototype. The same code was used to predict the performances of the final MARGOT system.

6. Detection limit and estimate of Minimal Detectable activity (MDA)

The Minimal Detectable Concentration (MDC) is a fundamental parameter characterizing any detection system. As the compact gas enrichment system who will be associated with the detection system presented here is still under development, we preferred to indicate the Minimum Detectable Activities (MDAs) of the MARGOT prototype. Therefore MDCs will be given as guidelines with typical values of SPALAX-NG sampling and processing times. For identical risk values

($k^* = k_{1-\alpha} = k_{1-\beta}$), decision threshold (referred to as L_C) and detection limit (referred to as L_D) are given by (Weise et al., 2006), (Vivier and Aupiais, 2007):

$$L_C = k^* \sqrt{2(\bar{B} + 1)} \quad (2)$$

$$L_D = k^* + 2L_C. \quad (3)$$

Where quantile k^* is tabulated in (Vivier and Aupiais, 2007); and \bar{B} is the total count in the considered ROI. For ^{131m}Xe , ^{133m}Xe , ^{135}Xe , the MDA is derived from the decision limit using equation:

$$MDA(\dot{X}e) = c_1(\dot{X}e) \frac{L_D(\dot{X}e)}{\varepsilon(\dot{X}e)T_{acq}}. \quad (4)$$

Where T_{acq} is the acquisition time (s), ε the coincidence efficiency in the ROI considered (%), $i = 131m, 133m$ or 135 , and c_1 is a correction factor that takes into account radioxenon decay during the measurement. For the four relevant radioxenons, c_1 is given by:

$$c_1(\dot{X}e) = \frac{\lambda(\dot{X}e)T_{acq}}{1 - e^{-\lambda(\dot{X}e)T_{acq}}}. \quad (5)$$

Where $i = 131m, 133m, 133$ or 135 , and λ is the disintegration constant of the considered isotope (s^{-1}). For ^{133}Xe , to consider the creation of ^{133}Xe resulting from the disintegration of the ^{133m}Xe during measurement, the MDA is calculated following equation (6):

$$MDA(^{133}\text{Xe}) = c_1(^{133}\text{Xe}) \left[\frac{L_D(^{133}\text{Xe})}{\varepsilon(^{133}\text{Xe})T_{acq}} - c_1 MDA(^{133m}\text{Xe}) \right]. \quad (6)$$

With c_1' the cross-decay factor:

$$c_1' = \frac{\lambda(^{133}\text{Xe})}{\lambda(^{133}\text{Xe}) - \lambda(^{133m}\text{Xe})} \left[\frac{1 - e^{-\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{acq}}}{\lambda(^{133m}\text{Xe})T_{acq}} - \frac{1 - e^{-\lambda(^{133}\text{Xe})T_{acq}}}{\lambda(^{133}\text{Xe})T_{acq}} \right]. \quad (7)$$

The MDC of $^{131m}, ^{133m}, ^{135}\text{Xe}$ are then estimated using the equation proposed by (Le Petit et al., 2015):

$$MDC(\dot{X}e) = \frac{L_D(\dot{X}e)\lambda(\dot{X}e)^2}{\varepsilon(\dot{X}e)F(1 - e^{-\lambda(\dot{X}e)T_c})(e^{-\lambda(\dot{X}e)T_d})(1 - e^{-\lambda(\dot{X}e)T_{acq}})}. \quad (8)$$

With λ the disintegration constant of the relevant isotope (s^{-1}), $i = 131m, 133m$ or 135 , ε the coincidence efficiency of the relevant isotope, F the flow rate corresponding to the sampled volume/sampling time ratio ($m^3 s^{-1}$); T_c , T_d and T_{acq} are respectively the sampling time, the time elapsed between end of sampling process and beginning of measurement, and the acquisition time (s).

In the case of ^{133}Xe , the MDC calculation is different because ^{133m}Xe will decay and thus produce ^{133}Xe during the sampling and collection time, as well as during the acquisition time. The equation is then:

$$MDC(X_{133}e) = \frac{L_D(X_{133}e)\lambda(X_{133}e)^2}{\varepsilon(X_{133}e)F(1 - e^{-\lambda(X_{133}e)T_c})(e^{-\lambda(X_{133}e)T_d})(1 - e^{-\lambda(X_{133}e)T_{acq}})} - [c_2(X_{133m}e) - c_2(X_{133}e)] \frac{\lambda(X_{133}e)MDC(X_{133m}e)}{\lambda(X_{133}e) - \lambda(X_{133m}e)}. \quad (9)$$

Where $c_2(\dot{X}e)$ ($i = 133$ or $133m$) is expressed as follow:

$$c_2(\dot{X}e) = \frac{(1 - e^{-\lambda(\dot{X}e)T_c})(e^{-\lambda(\dot{X}e)T_d})(1 - e^{-\lambda(\dot{X}e)T_{acq}})}{\lambda(\dot{X}e)T_{acq}}. \quad (10)$$

Fig. 14 shows the silicon/NaI(Tl) coincidence background measurement obtained for a 12 h acquisition time, without shielding. Calculated values are given in Table 4. Estimated MDC obtained with timing typical values of the SPALAX-NG ($T_{acq} = 12$ h, $t_c = 8$ h, $t_d = 1.2$ h, $F = 9.2 m^3 h^{-1}$) are also proposed. F value was adjusted by a factor equivalent to the ratio of active gas volume in the MARGOT prototype ($58 cm^3$) and SPALAX-NG ($11.7 cm^3$) to account for differences in active gas volume in the two detectors in term of sample gas

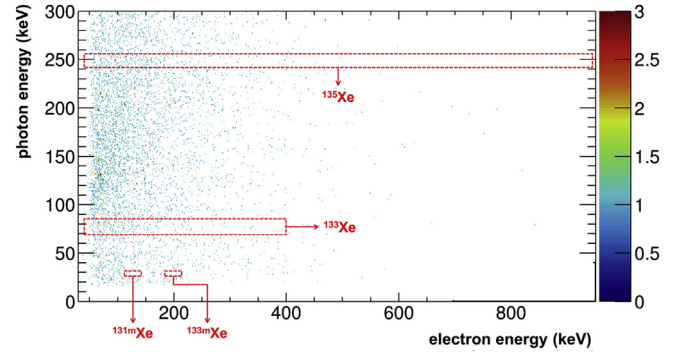


Fig. 14. Prototype coincident measured background during 12 h, without shielding. Radioxenon ROIs are highlighted in dashed red. Integral count rate is 0.13 cps in $[30-1000]/[10-300]$ keV region. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 4

MDA and MDC values of MARGOT prototype. LC and LD were calculated with a 97.5% confidence level, for a 12 h measurement without shielding. ROI surfaces are specified in the second column. MDCs are given for a SPALAX-NG gas enrichment setup, normalized to sample volumes ratio ($t_c = 8$ h, $t_d = 1.2$ h, $F = 9.2 m^3 h^{-1}$). (*): Simulated efficiency.

Radioxenon	ε (%)	B	L_C	L_D	MDA (mBq)	MDC (mBq m^{-3})
^{131m}Xe	2.6 ± 0.3	22	14	32	42.1	0.6
^{133m}Xe	2.5^*	16	12	28	36.7	0.6
^{133}Xe	3.4 ± 0.4	170	38	79	63.2	0.9
^{135}Xe	8.3 ± 0.8	306	50	105	48.0	0.9

transfer efficiency (60% transfer efficiency for SPALAX-NG, 89% transfer efficiency for MARGOT prototype).

Regarding ^{133}Xe that has two regions of interest, we prefer to refer to the one with the lowest MDC ($\beta_{1,0}/\gamma_{1,0}$ emissions) rather than combine them to produce a single MDC (weighted average of the errors), as proposed in (McIntyre et al., 2006), where the author acknowledges that it is not mathematically rigorous.

7. Radioxenon cross interferences contribution

We call cross interference the counting in the ROI of a given radioxenon due to the decrease of other radioxenons. As an example, incomplete energy deposited of the $CE_{1,0K}$ emitted by the ^{133}Xe decay may fall into the ^{131m}Xe or ^{133m}Xe ROI, as shown in Fig. 15. The contributions of each radioxenon to the ROI considered were obtained by

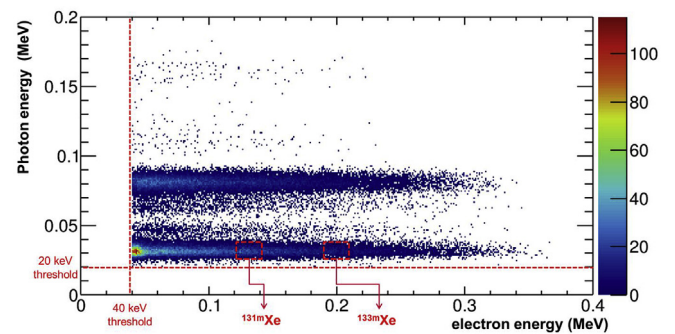


Fig. 15. 2D simulated spectrum of ^{133}Xe (1,000,000 events, $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2). Interferences due to ^{133}Xe in $^{131m}, ^{133m}\text{Xe}$ ROIs are highlighted in dashed red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 5

Simulated interferences between radioxenons. (1,000,000 decays per radioxenon, $P = 1$ bar, $T = 300$ K, gas mixture: 25% Xe and 75% N_2). Values in squared brackets are the ratio of interference efficiency over radioxenon efficiency on its main ROI.

Radioxenon	Interference efficiency ($s^{-1} Bq^{-1}$)		
	^{133}Xe	^{133m}Xe	^{131m}Xe
^{135}Xe	$6.13 \cdot 10^{-4}$ [0.76%]	$5.97 \cdot 10^{-4}$ [0.74%]	$2.92 \cdot 10^{-4}$ [0.36%]
^{133}Xe	–	$1.06 \cdot 10^{-3}$ [3.53%]	$2.19 \cdot 10^{-3}$ [7.29%]
^{133m}Xe	–	–	$2.06 \cdot 10^{-3}$ [10.29%]

Monte-Carlo simulations and are synthesized in Table 5. Values in brackets are the ratios of radioxenon interference efficiency over its detection efficiency in its own ROI. Thus, if 10,000 net counts are recorded in ^{135}Xe ROI, then 76 counts recorded in ^{133}Xe will be attributable to ^{135}Xe decay. To estimate ^{133m}Xe decay influence only, decay of its daughter (^{133}Xe) was virtually blocked in the simulation. Interferences due to ^{222}Rn and its progenies (^{214}Pb and ^{214}Bi) will be discussed in a future paper concerning the final MARGOT system.

8. Light version vs heavy version

A 5 cm thick custom cylindrical lead shield was used to quantify the gain in MDA. The use of this shield would add around 150 kg to the total weight of the prototype. The MDAs obtained with this shield are compared with those obtained without shielding in Fig. 16. Estimated MDCs are also proposed in Fig. 17. The MDA is enhanced by a factor 2.5 and 2.1 for metastable radioxenons (^{131m}Xe and ^{133m}Xe , respectively) when MARGOT prototype is shielded; while the MDA of ^{133}Xe is enhanced by a factor 2.2 and by a factor 2.9 for ^{135}Xe . Such ^{135}Xe MDA enhancement is explained by the better efficiency of the system for this radioxenon compared to the others (Table 3).

9. MARGOT system overview

The final MARGOT design is under construction at Mirion Technologies and will be tested early 2019. Key parameters of the final version will be calculated using the same methods proposed in this paper. This system will consist of a gas cell equipped with two pixellized Si-PIN and sandwiched between two NaI(Tl) detectors, see Fig. 18. We expect MDAs 2 to 2.4 times better than those presented here, due to optimized solid angle, carbon window suppression which will allow working in overpressure conditions, and taking into account Si-PIN multiplicity.

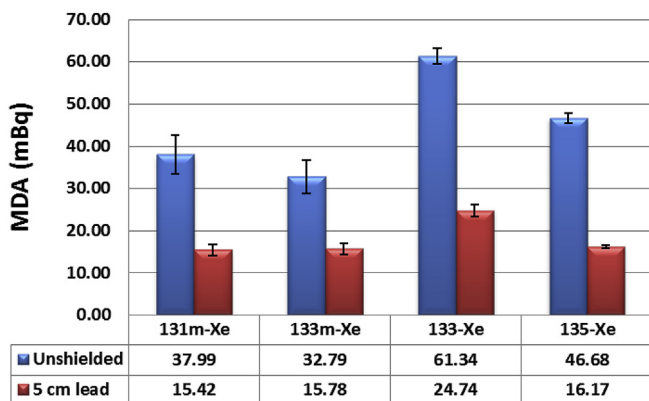


Fig. 16. Measured MDA of radioxenons for a 12h background acquisition without shielding (blue) and with a 5-cm lead shield (red). Interferences between radioxenon and interferences due to ^{222}Rn progeny had been neglected in these estimations. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

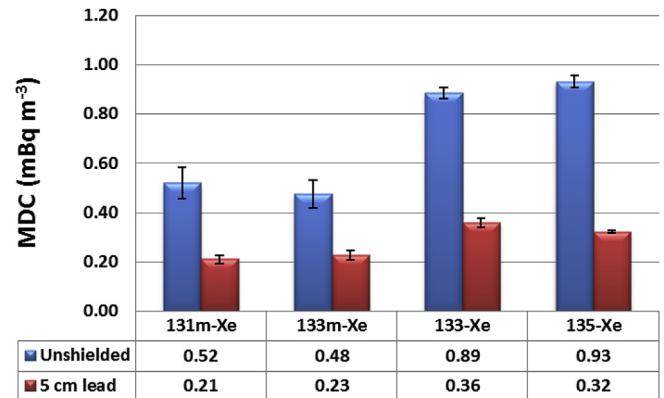


Fig. 17. Estimated MDC of radioxenons (SPALAX-NG configuration) for a 12 h background acquisition without shielding (blue) and with a 5-cm lead shield (red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

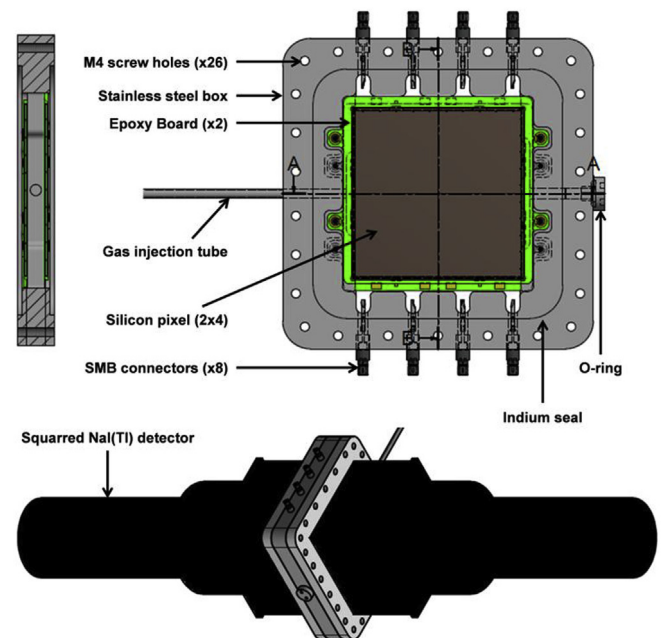


Fig. 18. Top: draft of the PIXELBox. Bottom: draft of the MARGOT System, consisting of the PIXELBox sandwiched between two NaI(Tl) detectors.

10. Conclusion and outlook

A prototype gas detection system was designed and developed by CEA and Mirion Technologies. This prototype is composed of a gas cell (58 cm^3 active volume) equipped with a large Si-PIN detector who has been pixellized in 4 independent silicon pixels, in order to reduce leakage and cut-off energy. The gas cell, named PIXELBox, is screwed to a flange of a NaI(Tl) detector. Silicon pixels are for electron emission measurement while NaI(Tl) are for photon emission measurement. The system compactness was optimized using desktop electronic modules and the implementation of the IEEE 1588 PTP protocol for synchronizing Pixie-NET acquisition modules. Geant4-based simulations allowed us to obtain best experimental conditions in terms of sample volume, working pressure and xenon enrichment. MDAs were calculated (with a 97.5% confidence level) based on multiple 12 h background measurements, without shielding nor cosmic veto, and are approximately 42, 37, 63 and 48 mBq for ^{131m}Xe , ^{133m}Xe , ^{133}Xe and ^{135}Xe , respectively. Adding a 5 cm lead shield enhances these MDA by a factor 2 up to 3, but consequently having a significant impact on the weight of

the system. MDC have been estimated and are lower than 1 mBq m^{-3} for the four radioxenon of interest. Experimental results, such detection efficiencies, fitted well with simulated ones, allowing confidence in the handmade code developed for this work. The same code had been used to predict the final MARGOT system.

Acknowledgements

The authors would like to thank J. Elsevier and M. Morelle from Mirion Technologies for their work and fruitful discussions about the PIXELBox design; W. Hennig and S. Hoover from XIA LLC for their time, expertise and the implementation of the IEEE 1588 PTP protocol in the Pixie-Net™ modules used in this work, which significantly reduced the compactness of the detection system; P. Schotanus and J. de Vries from Scionix Holland B.V. for their efficient work and the adaptation of the scintillators to the PIXELBox.

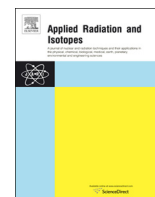
References

- Achim, P., et al., 2016. Characterization of Xe-133 global atmospheric background: implications for the international monitoring system of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *J. Geophys. Res.: Atmosphere* 121, 4951–4966. <https://doi.org/10.1002/2016JD024872>.
- Agostinelli, S., et al., 2003. Geant4a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 506, 250–303. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8).
- Alemayehu, B., et al., 2014. A well-type phoswich detector for nuclear explosion monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301, 323–332. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3182-2>.
- Bé, M., et al., 2008. Table of radionuclides (vol. 4-a = 133 to 252) URL. https://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm.
- Bé, M., et al., 2016. Table of radionuclides (vol. 8-a = 41 to 198) URL. https://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm.
- Bowyer, T., et al., 2002. Detection and analysis of xenon isotopes for the comprehensive nuclear test ban treaty international monitoring system. *J. Environ. Radioact.* 59, 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00042-X).
- Brun, R., Rademakers, F., 1997. Root: an object oriented data analysis framework. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 389, 81–86. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(97)00048-X).
- Cagniant, A., et al., 2018. Spalax ng: a breakthrough in radioxenon field measurement. *Appl. Radiat. Isot.* 134, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.06.042>.
- Carrigan, C., et al., 1996. Trace gas emissions on geological faults as indicators of underground nuclear testing. *Nature* 382, 528. <https://doi.org/10.1038/382528a0>.
- Cho, H., et al., 2009. Precision time synchronization using IEEE 1588 for wireless sensor networks. In: 2009 International Conference on Computational Science and Engineering, pp. 579–586. <https://doi.org/10.1109/CSE.2009.264>.
- CTBTO, 2019. CTBTO website. URL. <https://www.ctbto.org>.
- Czyz, S.A., et al., 2018a. A prototype detection system for atmospheric monitoring of xenon radioisotopes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 884, 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2017.10.044>.
- Czyz, S.A., et al., 2018b. A radioxenon detection system using PIPS and CZT. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6367-2>.
- Doost-Mohammadi, V., et al., 2016. Ingas: Iranian noble gas analyzing system for radioxenon measurement. *Radiat. Phys. Chem.* 120, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.10.020>.
- Eslinger, P.W., et al., 2015. Atmospheric plume progression as a function of time and distance from the release point for radioactive isotopes. *J. Environ. Radioact.* 148, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.022>.
- Farsoni, A.T., et al., 2013. A phoswich detector with Compton suppression capability for radioxenon measurements. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 60, 456–464. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2226606>.
- Fontaine, J.P., et al., 2004. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring. *J. Environ. Radioact.* 72, 129–135. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00194-2).
- Generoso, S., et al., 2018. Seasonal variability of Xe-133 global atmospheric background: characterization and implications for the international monitoring system of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *J. Geophys. Res.: Atmosphere* 123, 1865–1882. <https://doi.org/10.1002/2017JD027765>.
- Hennig, W., et al., 2009. Development of a phoswich detector system for radioxenon monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282, 681. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0181-9>.
- Hennig, W., et al., 2018. Network time synchronization of the readout electronics for a new radioactive gas detection system. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2885488>.
- Hoffmann, W., et al., 1999. Introduction to the verification regime of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *Phys. Earth Planet. In.* 113, 5–9. [https://doi.org/10.1016/S0031-9201\(99\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(99)00027-8).
- Kalinowski, M.B., et al., 2010. Discrimination of nuclear explosions against civilian sources based on atmospheric xenon isotopic activity ratios. *Pure Appl. Geophys.* 167, 517–539. <https://doi.org/10.1007/s00024-009-0032-1>.
- Kannisto, J., et al., 2005. Software and hardware prototypes of the IEEE 1588 precision time protocol on wireless LAN. In: 2005 14th IEEE Workshop on Local Metropolitan Area Networks, . <https://doi.org/10.1109/LANMAN.2005.1541513>.
- Knoll, G.F., 2010. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons.
- Le Petit, G., et al., 2013. Innovative concept for a major breakthrough in atmospheric radioactive xenon detection for nuclear explosion monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2525-8>.
- Le Petit, G., et al., 2015. Spalax new generation: a sensitive and selective noble gas system for nuclear explosion monitoring. *Appl. Radiat. Isot.* 103, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.05.019>.
- McIntyre, J.I., et al., 2006. Calculation of minimum-detectable-concentration levels of radioxenon isotopes using the PNNL ARSA systems. <https://doi.org/10.2172/888707>.
- Popov, Y.S., et al., 2005. Measuring low activities of fission-product xenon isotopes using the β - γ coincidence method. *Instrum. Exp. Tech.* 48, 380–386. <https://doi.org/10.1007/s10786-05-0066-2>.
- Prelovskii, V.V., et al., 2007. The arix-03f mobile semiautomatic facility for measuring low concentrations of radioactive xenon isotopes in air and subsoil gas. *Instrum. Exp. Tech.* 50, 393–397. <https://doi.org/10.1134/S0020441207030165>.
- Quarati, F., et al., 2012. Study of ^{138}La radioactive decays using labr3 scintillators. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 683, 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.04.066>.
- Ranjbar, L., et al., 2016. A CZT-based radioxenon detection system in support of the comprehensive nuclear-test-ban treaty. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310, 969–978. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-4872-8>.
- Ringbom, A., et al., 2003. SAUNA a system for automatic sampling, processing, and analysis of radioactive xenon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 508, 542–553. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01657-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01657-7).
- Saey, P.R., 2009. The influence of radiopharmaceutical isotope production on the global radioxenon background. *J. Environ. Radioact.* 100, 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.01.004>.
- Singh, B., et al., 2008. Nuclear data sheets for $A = 135$. *Nucl. Data Sheets* 109, 517–698. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2008.02.001>.
- Sivels, C., 2018. Development of an Advanced Radioxenon Detector for Nuclear Explosion Monitoring. URL. <https://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/147543>.
- Sivels, C.B., et al., 2017. A review of the developments of radioxenon detectors for nuclear explosion monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314, 829–841. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5489-2>.
- Topin, S., et al., 2015. Spalax new generation: new process design for a more efficient xenon production system for the CTBT noble gas network. *J. Environ. Radioact.* 149, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.06.027>.
- Vivier, V., Aupiais, J., 2007. Optimization of the decision threshold for single radioactive counting. *Radiochim. Acta* 95, 477–492. <https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.8.477>.
- Weise, K., et al., 2006. Bayesian decision threshold, detection limit and confidence limits in ionising radiation measurement. *Radiat. Protect. Dosim.* 121, 52–63. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncl095>.
- XIA LLC, 2018. Pixie-Net User Manual version 2.04. URL. <https://www.xia.com/Pixie-Net.html>.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

The Mobile Analyzer of Radioactive Gases OuTflows (MARGOT): A promising environmental xenon radionuclides detection system

V. Thomas*, O. Delaune, G. Le Petit, J.P. Fontaine

CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France



HIGHLIGHTS

- An ultra-compact prototype system for environmental xenon radionuclides monitoring has been developed.
- It integrated an enhanced version of the PIPSBox™ with large gas cell.
- The system is composed by large pixellized silicon wafers.
- Cut-off energy has been optimized.

ARTICLE INFO

Keywords:

Xenon radionuclide
Pixellized silicon wafer
Cut-off energy
Geant4

ABSTRACT

An ultra-compact and unshielded spectrometer for analysis of atmospheric xenon radionuclides has been developed: the MARGOT system. This system works at ambient temperature and high pressure, and has a 54.3 cm³ inner active volume. Atmospheric xenon radionuclide activities are determined with the electron-photon coincidence technique using both NaI(Tl) detectors and large pixellized Si-PIN detectors. The MARGOT system integrates an enhanced version of the PIPSBox™, Geant4 simulation and first calibration results are discussed.

1. Introduction

Opened for signature on 24 September 1996, the role of the Comprehensive nuclear Test Ban treaty (CTBT) is to ban all types of nuclear explosion, whether civil or military. In order to ensure compliance with this treaty, the world-wide International Monitoring System (IMS) has been developed, its purpose being to detect and to characterize all observables released by a nuclear event with a yield greater than 1 kt TNT-equivalent. Therefore, two main categories of detectors are used: waveform detection systems and radionuclide detection systems. The first category consists of infra-sound, hydro-acoustic and seismic sensors. The second one is composed by two technologies: aerosol and noble gas detection systems. This combination of detection techniques ensures that any type of nuclear test can be detected, whether atmospheric, extra-atmospheric, underwater or even underground. For underground events, xenon radionuclide (fission products from ²³⁵U and ²³⁹Pu) are prime indicators, since they diffuse more easily than other elements through rocks, and thus are able to reach the atmosphere. Xenon radionuclides of interest (see Table 1) are finally collected and detected by IMS stations. Today, three noble gas station technologies are deployed on the IMS network: the SAUNA

system (Ringbom et al., 2003), the ARIX system (Prelovskii et al., 2007), and the SPALAX system (Fontaine et al., 2004). Each of these systems is composed by two operational blocks: the first one is used for enrichment/purification of the sampled gas and the second is dedicated to the detection part. ARIX and SAUNA use the coincidence measurement technique, whereas SPALAX uses straight high-resolution spectrometry. As these systems are particularly expensive, the CEA has decided to develop a new, low-cost, mobile system using the coincidence measurement technique and working at ambient temperature. This system is described here. Geant4-based simulations of detection efficiencies are discussed, and first calibration and optimization results are presented in this paper.

2. Material and methods

All uncertainties quoted in this paper are standard uncertainties. MARGOT is standing for “Mobile Analyzer of Radioactive Gases OuTflows”. The system consists of a leak tight gas cell made of stainless steel, called the PIXELBox. This new gas cell is an update of the PIPSBox™ (Le Petit et al., 2013), developed by Canberra Semiconductor NV and integrated into the SPALAX New Generation process (Le Petit

* Corresponding author.

E-mail address: vincent.thomas2@cea.fr (V. Thomas).

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108820>

Received 28 March 2019; Received in revised form 5 July 2019; Accepted 23 July 2019

Available online 24 July 2019

0969-8043/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Table 1

Main decay mode of the four relevant xenon radionuclides. Associated emission probabilities are given in brackets. Data for ^{131m}Xe and ^{133}Xe are from (Be et al., 2016), data for ^{133m}Xe are from (Bé, 2017) and data for ^{135}Xe are from (Singh et al., 2008).

Xenon radionuclide	^{131m}Xe	^{133m}Xe	^{133}Xe	^{135}Xe
Half-life (days)	11.96	2.20	5.25	0.4
Prominent γ -ray energy (keV)	163.9 (1.9%)	233.2 (10.1%)	81.0 (37.0%)	249.8 (90.0%)
K_{α} X-ray energy (keV)	29.7 (44.2%)	29.6 (45.3%)	30.8 (38.5%)	30.8 (4.1%)
K_{β} X-ray energy (keV)	33.7 (8.3%)	33.7 (8.5%)	35.1 (7.3%)	35.2 (0.9%)
β endpoint energy (keV)	–	–	346.4 (99.1%)	915.0 (96.0%)
K shell CE energy (keV)	129.3 (61.4%)	198.7 (62.9%)	45.0 (52.9%)	213.8 (5.6%)

Table 2

Comparison between the PIPSBox™ detector and the PIXELBox in the MARGOT system. Data for the PIPSBox™ are taken from (Le Petit et al., 2013).

	PIPSBox™	PIXELBox
Number of Signals	2	8
Silicon Active surface (mm ²)	2 × 1232	8 × 900
Cut-off energy (keV)	50	20 to 30
Gas sample volume (cm ³)	11	54.3 ± 1.2
Carbon window	Yes	No
Max pressure (kPa)	120	200
Leakage current (nA)	< 10	< 5

et al., 2015), (Cagniant et al., 2018). Main updates and operational gains are given in Table 2.

Two silicon wafers (both with (60 × 60) mm active area, Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS™) technology) have both been segmented in 4 pixels, in order to reduce drastically the leakage current and thus lowering as much as possible the cut-off energy that must be applied. Each of the 8 silicon pixels is 500 μm thick and has a (30 × 30) mm active area. The inner volume of the PIXELBox is (54.3 ± 1.2) cm³. The gas sample is introduced into this inner volume through an 1/8 inches stainless steel tube welded to the central housing. This central housing has been perforated to allow the introduction of a custom-made radioactive source mounted on a thick rod for the calibration of both the silicon pixels and the NaI(Tl) detectors. The sealing of this path is ensured by a removable O-ring. Each pixel is independent of the others and produces its own signal. Pixel capacitances are close to 200 pF. Two CAEN A1422 preamplifiers with a gain of 400 mV MeV⁻¹ ensure signal amplification. Amplified signals are digitized directly after the preamplifier output by Pixie-NET digital spectrometers manufactured by XIA LLC (2018). The PIXELBox is perforated so that it can be screwed to the flanges of two NaI(Tl) detectors ((83 × 83 × 263) mm) including the \varnothing 76 mm ETL 9265 Photomultiplier Tube (PMT)), manufactured by Scionix Holland. Each of these detectors is composed by a low-background (⁴K content less than 1 ppm) NaI(Tl) crystal ((70 × 70 × 40) mm) enclosed into a high purity (99.999% pure) Oxygen-Free High thermal Conductivity (OFHC) copper housing. The entrance window (500 μm thick) is made of ultra-pure aluminium (AL 000650 by GoodFellow Industry, 99.999% pure). The sealing of the assembly is ensured by the compression of two indium seals, each placed on either side of the PIXELBox. The assembly is shown on Fig. 1.

Before the construction, the MARGOT system has been designed with Geant4 (version 10.4.0) (Agostinelli et al., 2003). Monte Carlo simulations have made it possible to quantify the impact of the radio-purity of different materials (NaI(Tl), CeBr₃, LaBr₃(Ce), CdZnTe) on the background of the detector and to choose the most suitable one, as well as optimizing dimensions of each detector (i.e. stopping power) in order to enhance detection efficiency. An exploded view of the simulated system is shown in Fig. 2.

As 10 signals must be analyzed (8 from pixels from the silicon detectors plus 2 from the NaI(Tl) detectors), and one Pixie-NET module has only four inputs, overall three of these modules are used. In order to reconstruct coincidence events, the modules must be time-

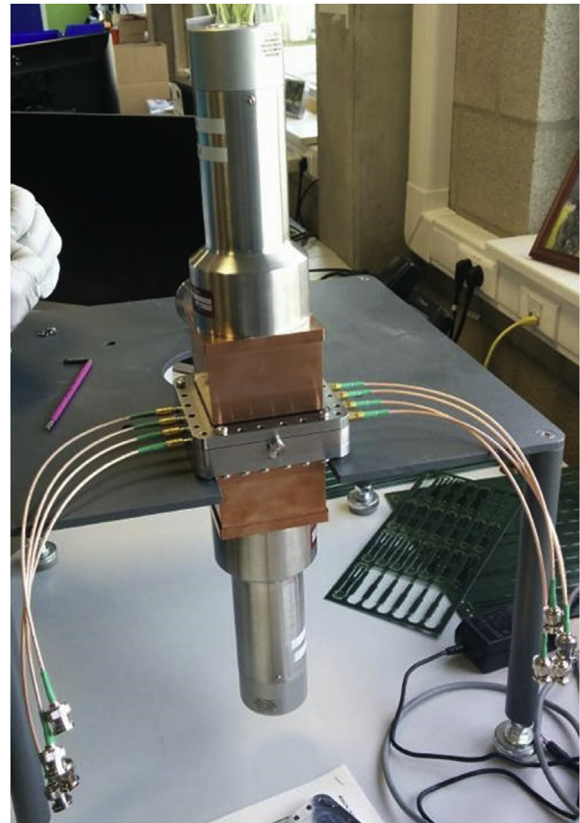


Fig. 1. Photography of the MARGOT system completely assembled.

synchronized. Instead of using a shared external clock and to optimize the compactness of the system, we used the IEEE 1588 Precision Time Protocol (Lee and Eidson, 2002), (Eidson, 2006). We used a simplified prototype with same NaI(Tl) and silicon pixel detectors, and developed a dedicated network. Then we measured the timing accuracy of the whole system using a MOXA EDS-405A switch (Hennig et al., 2018). The accuracy was (8 ± 3) ns, which is highly acceptable compared to the width of the coincidence window of 800 ns.

3. Geant4 simulations

3.1. Silicon detectors

Due to electronic noise, a cut-off energy must be applied to the silicon detectors. Ideally, this cut-off energy must be just high enough to suppress the electronic background without influencing the energies of interest. The silicon pixel detectors should mainly measure the β particles emitted by the ^{133}Xe and ^{135}Xe . As the β -particle energies exhibit a continuous distribution from 0 keV to $E_{\beta \text{ max}}$, the cut-off will have a strong influence on the efficiency of the detector for β particles. Fig. 3 shows the simulated β detection efficiencies as a function of the cut-off

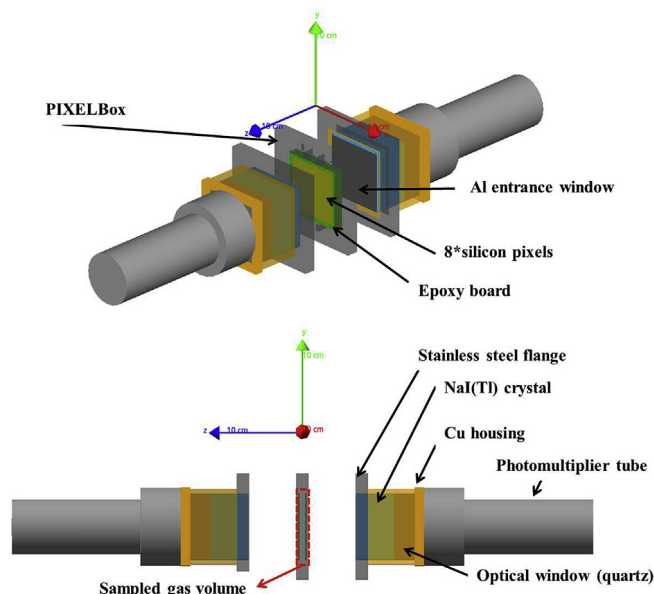


Fig. 2. Exploded view of the MARGOT system taken from Geant4. The system consists of the PIXELBox placed between two NaI(Tl) detectors.

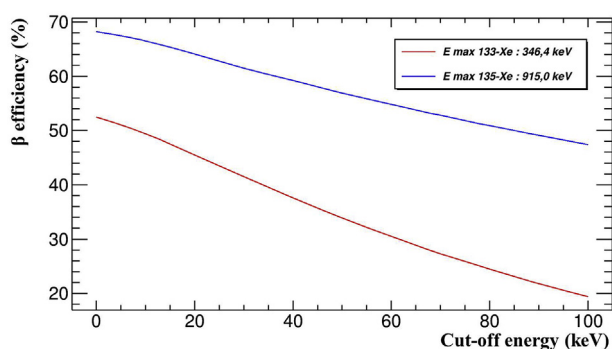


Fig. 3. Simulated total absorption efficiency of the MARGOT system for β particles as a function of cut-off energy applied. For each curve, 10^6 β particles were randomly generated in the inner volume. The cut-off energy ranges from 0 to 100 keV, with 10 keV steps.

energy applied. As a result, we expect a reduction in β detection efficiency of $0.34\% \text{ keV}^{-1}$ for ^{133}Xe and $0.21\% \text{ keV}^{-1}$ for ^{135}Xe when increasing the cut-off energy threshold.

The other role of the silicon pixel detectors is to measure the conversion electrons of interest that are emitted at 129.3 keV ($^{131\text{m}}\text{Xe}$) and 198.7 keV ($^{133\text{m}}\text{Xe}$). Due to these relatively high energies, the cut-off energy will not directly influence their Full Energy Peak (FEP) efficiency. An interesting aspect using multiple silicon detectors is that one can take into account multiplicities, which arise from the fact that a particle can “simultaneously” deposit some energy in two or more silicon pixels. Thus, reconstructing the energy depositions measured in coincidence between multiple pixels improves total detection efficiency. As for the β detection efficiency, the gain is strongly dependent on the cut-off energy applied. Fig. 4 shows a comparison between the ideal case (cut-off energy equal to 0 keV) and the real case (cut-off energy equal to 30 keV). In this simulation, 10^6 conversion electrons at 129.3 and 10^6 conversion electrons at 198.7 keV have been generated. If a multiple deposition occurs, the signals are summed. If the reconstructed energy corresponds to an energy of interest (within a width of ± 3 Gaussian standard deviations of the full energy peak measured; this width is the value recommended by the CTBT/PTS/INF.96/Rev.9 procedure for determining the minimum detectable activity of radionuclide gas detection systems), the event is saved, if not, it is rejected.

We also simulated the effect of different values for the working pressure: Fig. 5 shows the FEP detection efficiency of the 8 silicon pixel detectors as function of the absolute pressure of the sample gas. The maximum simulated pressure is 200 kPa; above this value, the silicon wafers may be damaged. It can be seen that the more the pressure increases, the more the FEP efficiency decreases. Indeed, this is explained by the fact that the interaction probability between an electron and an atom of the sample gas increases as the pressure increases, degrading energy resolution and accordingly the FEP efficiency (for a fixed width). This effect is more pronounced when the electron kinetic energy is low. From the data shown in the figure one can also deduce that it is more efficient to work at high pressure, at the cost of loss in energy resolution. If one looks at the detection efficiency of the two metastable xenon isotopes, the FEP efficiencies are $(32.1 \pm 0.7)\%$ ($^{131\text{m}}\text{Xe}$) and $(34.7 \pm 0.8)\%$ ($^{133\text{m}}\text{Xe}$) at atmospheric pressure and $(24.9 \pm 0.5)\%$ ($^{131\text{m}}\text{Xe}$) and $(29.2 \pm 0.6)\%$ ($^{133\text{m}}\text{Xe}$) at a pressure of 200 kPa. The number of atoms in the sample is directly proportional to the gas pressure (i.e. to the volume injected), whereas the detection efficiency drops less sharply when the pressure is increased. Thus, if one considers that 10^3 electrons at 198.7 keV are present “per 100 kPa” (meaning 10^3 xenon radionuclides in the volume of the PIXELBox at 100 kPa), (347 ± 8) of them will be detected if the pressure is at 100 kPa, while (584 ± 13) electrons will be detected, if the pressure is at 200 kPa. At a pressure of 200 kPa the energy resolution remains good enough for the separation of the conversion electron peaks. One can notice that above 400 keV the FEP efficiency decreases, because electrons have sufficient kinetic energy to pass through the silicon without being stopped.

3.2. NaI(Tl) detectors

In order to increase the detection efficiency of the NaI(Tl) detectors we take advantage of the Compton scattering. Indeed a photon has a rather high probability of depositing part of its energy in one of the two crystals, being scattered and depositing the rest of its energy in the second crystal. Fig. 6 shows the NaI(Tl) 1/NaI(Tl) 2 coincidence histograms obtained with a Monte Carlo simulation of 10^6 photons at 81.0 keV and 249.6 keV, respectively, randomly distributed in the sample volume. Taking into account the coincidences gives as detection efficiency for γ -ray photons emitted at 249.6 keV $(2.24 \pm 0.03)\%$, and for 81.0 keV γ -ray photons $(1.31 \pm 0.02)\%$. However, for the X-rays emitted by the various xenon isotopes with energies between 29.6 and 35.2 keV, coincidence measurements are not possible, due to their interaction with NaI(Tl) being through the photoelectric effect, and so no gain is achieved for X-rays.

FEP efficiency and gain due to Compton scattering consideration are reported in Table 3.

4. First calibration results

First tests with calibration sources show that a cut-off energy of 10 keV applied to the NaI(Tl) detectors is high enough to suppress electronic background and ensure data stability. Regarding the silicon pixel detectors, we shielded the CAEN A1422 preamplifiers and used custom-made SMB to SHV cables, as short as possible, with double shielded LMR-100A cables (capacitance of 101.1 pF m^{-1}), provided by Pasternack Industry. Leakage currents were measured using CAEN DT5521HEN High Voltage power supply desktop modules, and are reported in Table 4.

Finally, data taken with a ^{241}Am source inserted in the inner volume show the peak at 32.4 keV from the K_{β} rearrangement (from the Iodine atoms present in the two NaI(Tl) detectors) in most of the silicon pixels (numbers 3 to 8 in Table 4). The $\gamma_{2,1}$ (Np) transition (2.3% emission probability) which emits γ -rays at 26.3 keV is not visible because the attenuation factor of the stainless steel support of the source is 99.7% for this energy. The response function of each silicon pixel is shown in Fig. 7.

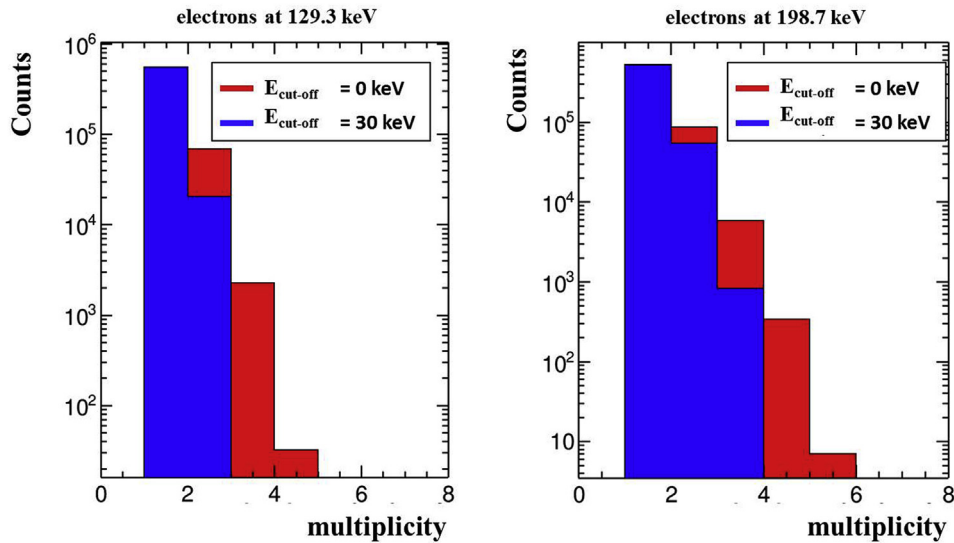


Fig. 4. Multiplicity at two different cut-off energies for the two conversion electrons of interest. Counts are given in logarithmic scale.

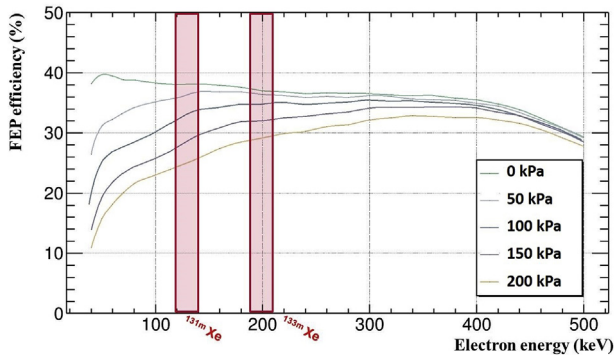


Fig. 5. Simulated FEP efficiency as a function of the pressure of the sample gas. In the Monte Carlo simulation the sample consists of a mixture of 25% Xe and 75% N₂ at 300 K. Red dashed areas correspond to the region of interest of the conversion electrons emitted by ^{131m}Xe and ^{133m}Xe, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Finally, the coincidence background of the detector measured during one week showed that only 168 coincidence events fall within the (1000 × 1000 keV) Si/NaI(Tl) grid ($2.78 \cdot 10^{-4}$ cps). Using the coincidence mode grants a background rejection close to $4.0 \cdot 10^6$ (compared with the number of single events recorded by the system (mainly due to the energy deposition of the cosmic rays in the NaI(Tl) detectors)). Such a low count rate will not affect the detection limits of the system. However, additional environmental sample measurements are required to quantify the performance of the system. Such measurements will be carried out in the near future.

In our system, lowering cut-off energy is important for optimizing conversion electron detection efficiency and optimizing the β detection efficiency. Regarding other detector systems of atmospheric xenon radionuclides that also focus on low energy charged particles detection (as ¹³³Xe conversion electrons emitted at 45.0 keV), (Czyz et al., 2019), (Foxe and Mayer, 2018), we strongly recommend the use of dedicated cables and insulated preamplifiers which may grant interesting benefits.

5. Conclusion and outlook

A prototype xenon radionuclides detection system was designed and developed by CEA and Mirion Technologies. This system called

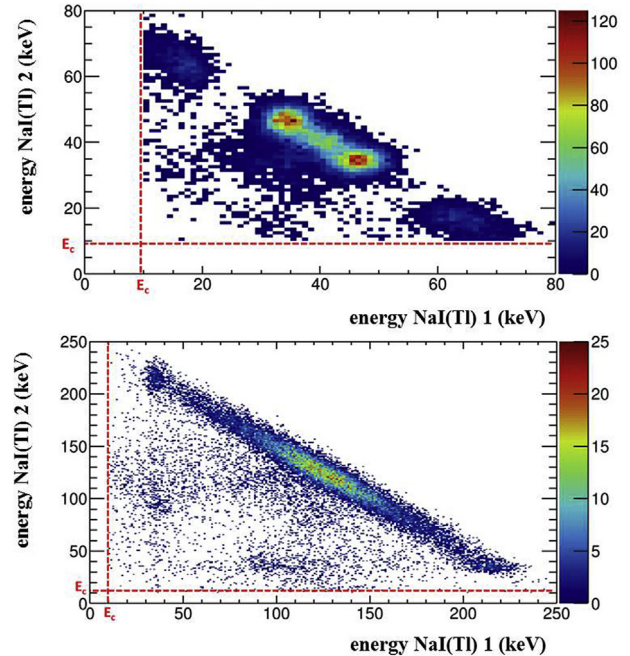


Fig. 6. Response of the two NaI(Tl) detectors in the MARGOT system. 10^6 γ -rays were randomly generated at 81.0 keV (main emission of ¹³³Xe, top histogram) and 249.6 keV (main emission of ¹³⁵Xe, bottom histogram), respectively. Red dashed lines are cut-off energies applied to NaI(Tl) 1 and 2 (for both 10 keV). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 3

FEP efficiencies of the MARGOT system for each photon of interest determined by Monte Carlo simulation. Compton scattering values are given with two significant digits to avoid specifying a null uncertainty.

Energy (keV)	FEP NaI(Tl) (%)	Compton scattering (%)	Total (%)
[29.6–35.2]	44.81 ± 1.02	0	44.81 ± 1.02
81.0	60.22 ± 1.26	1.31 ± 0.02	61.53 ± 1.26
249.6	49.07 ± 1.13	2.24 ± 0.03	51.31 ± 1.13

Table 4

Measured leakage currents of each silicon pixel inside the PIXELBox. The uncertainty of the monitored current with CAEN DT5521HEN modules is ± 100 pA.

Pixel ID	1	2	3	4	5	6	7	8
Leakage current (nA)	12.2	6.1	3.9	4.1	2.1	2.3	2.7	1.7
Cut-off energy (keV)	30	25	20	20	20	20	20	20

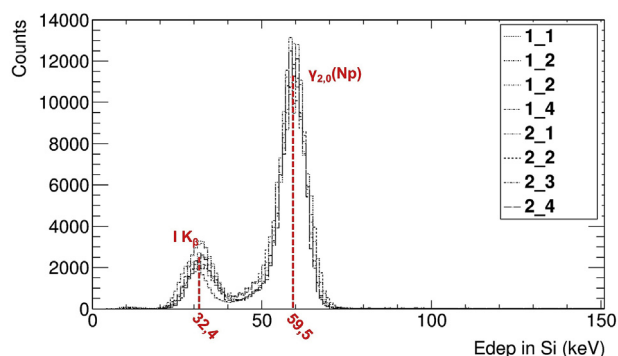


Fig. 7. Silicon pixels response function. The calibration source (^{241}Am) mounted on a rod has been inserted and centered in the inner volume of the PIXELBox. The low energy peak is due to Iodine K_{β} escape peaks. Escape peaks from stainless steel components, and sodium contained in the NaI(Tl), are not visible because their energy is lower than energy threshold applied on each silicon pixel detector. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

MARGOT (Mobile Analyzer of Radioactive Gases Outflows) is made of a large gas cell ((54.3 ± 1.2) cm³ inner volume) equipped with two large Si-PIN detectors, which were both pixellized in 4 independent silicon pixels, to reduce efficiently the leakage current and the cut-off energy. The gas cell, named PIXELBox, is screwed to the flange of two low-background NaI(Tl) detectors. Use of indium seals and welded SMB connectors ensure a rather small leakage rate of the cell ($(7 \pm 1) 10^{-12}$ Pa m³ s⁻¹). The silicon pixel detectors are used for measuring the electron emissions (conversion electrons and β particles), while the NaI (Tl) detectors are used for measuring the photons. Desktop electronic modules and implementation of the IEEE 1588 PTP protocol for synchronizing the three Pixie-NET spectrometers allow us to optimize the system compactness. The removal of carbon windows with respect to the former detector enables high pressure operations. Finally, the reduction of the silicon surface of the silicon pixels compared to the surface of the wafer integrated in the PIPSB_{OX}TM (900 mm² and 1232 mm² respectively) gives lower leakage currents, which in turn allows a) the detection of low energy events (near 25 keV), and b) optimizes the β detection efficiency and the multiplicity. Some measurements with xenon radionuclide standards will be carried out soon to complete the validation of the results of the Monte Carlo simulations.

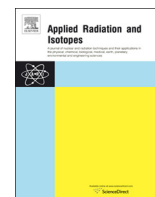
References

- Agostinelli, S., Allison, J., Amako, K., Apostolakis, J., Araujo, H., Arce, P., Asai, M., Axen, D., Banerjee, S., Barrand, G., Behner, F., Bellagamba, L., Boudreau, J., Broglia, L., Brunengo, A., Burkhardt, H., Chauvie, S., Chuma, J., Chytráček, R., Cooperman, G., Cosmo, G., Degtyarenko, P., Dell'Acqua, A., Depaola, G., Dietrich, D., Enami, R., Feliciello, A., Ferguson, C., Fesefeldt, H., Folger, G., Foppiano, F., Forti, A., Garelli, S., Giani, S., Giannitrapani, R., Gibin, D., Gómez Cadenas, J.J., González, I., Gracia Abril, G., Greeniaus, G., Greiner, W., Grichine, V., Grossheim, A., Guatelli, S., Gumplinger, P., Hamatsu, R., Hashimoto, K., Hasui, H., Heikkinen, A., Howard, A., Ivanchenko, V., Johnson, A., Jones, F.W., Kallenbach, J., Kanaya, N., Kawabata, M., Kawabata, Y., Kawaguti, M., Kelner, S., Kent, P., Kimura, A., Kodama, T., Kokoulin, R., Kossov, M., Kurashige, H., Lamanna, E., Lampén, T., Lara, V., Lefebvre, V., Lei, F., Liendl, M., Lockman, W., Longo, F., Magni, S., Maire, M., Medernach, E., Minamimoto, K., Mora de Freitas, P., Morita, Y., Murakami, K., Nagamatsu, M., Nartallo, R., Nieminen, P., Nishimura, T., Ohtsubo, K., Okamura, M., O'Neale, S., Oohata, Y., Paech, K., Peri, J., Pfeiffer, A., Pia, M.G., Ranjard, F., Rybin, A., Sadilov, S., Di Salvo, E., Santin, G., Sasaki, T., Savvas, N., Sawada, Y., Scherer, S., Sei, S., Sirotenko, V., Smith, D., Starkov, N., Stoecker, H., Sulkimo, J., Takahata, M., Tanaka, S., Tcherniaev, E., Safai Tehrani, E., Tropeano, M., Truscott, P., Uno, H., Urban, L., Urban, P., Verderi, M., Walkden, A., Wander, W., Weber, H., Wellisch, J.P., Wenaus, T., Williams, D.C., Wright, D., Yamada, T., Yoshida, H., Zschesche, D., 2003. Geant4—a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 506, 250–303. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01368-8](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01368-8).
- Bé, M.-M., 2017. Table of radionuclides. In: *A = 133 to 252, vol. 9 Monographie BIPM*. BIPM, Sèvres.
- Be, M.-M., Chisté, V., Dulieu, C., Kellet, M.A., Mougeot, X., Arinc, A., Chechev, V.P., Kuzmenko, N.K., Kibedi, T., Luca, A., Nichols, A.L., 2016. Table of Radionuclides. *Bureau International des Poids et Mesures*.
- Cagniant, A., Topin, S., Le Petit, G., Gross, P., Delaune, O., Philippe, T., Douysset, G., 2018. SPALAX NG: a breakthrough in radionuclide field measurement. *Appl. Radiat. Isot.* 134, 461–465. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.06.042>.
- Czyz, S.A., Alhawsawi, A.M., Farsoni, A.T., Gadey, H.R., Ranjbar, L., Mannino, M.A., McGee, K.D., 2019. A radionuclide detection system using PIPS and CZT. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 319, 703–715. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6367-2>.
- Eidson, J.C., 2006. *Measurement, Control, and Communication Using IEEE 1588*, *Advances in Industrial Control*. Springer, London.
- Fontaine, J.-P., Pointurier, F., Blanchard, X., Taffary, T., 2004. Atmospheric xenon radionuclide isotope monitoring. *J. Environ. Radioact.* 72, 129–135. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00194-2](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00194-2).
- Foxe, M.P., Mayer, M.F., 2018. *Conceptual Silicon Beta Cell Design*. Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States).
- Hennig, W., Thomas, V., Hoover, S., Delaune, O., 2018. Network Time synchronization of the readout electronics for a new radionuclide gas detection system. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 1–1. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2885488>.
- Le Petit, G., Cagniant, A., Gross, P., Douysset, G., Topin, S., Fontaine, J.P., Taffary, T., Moulin, C., 2015. SpalaxTM new generation: a sensitive and selective noble gas system for nuclear explosion monitoring. *Appl. Radiat. Isot.* 103, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.05.019>.
- Le Petit, G., Cagniant, A., Morelle, M., Gross, P., Achim, P., Douysset, G., Taffary, T., Moulin, C., 2013. Innovative concept for a major breakthrough in atmospheric radionuclide xenon detection for nuclear explosion monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2525-8>.
- Lee, K., Eidson, J., 2002. *IEEE-1588 Standard for a Precision Clock Synchronization Protocol for Networked Measurement and Control Systems*.
- Prelovskii, V.V., Kazarinov, N.M., Donets, A.Yu, Popov, V.Yu, Popov, I.Yu, Skirda, N.V., 2007. The ARIX-03F mobile semiautomatic facility for measuring low concentrations of radioactive xenon isotopes in air and subsoil gas. *Instrum. Exp. Tech.* 50, 393–397. <https://doi.org/10.1134/S0020441207030165>.
- Ringbom, A., Larson, T., Axelsson, A., Elmgren, K., Johansson, C., 2003. SAUNA—a system for automatic sampling, processing, and analysis of radioactive xenon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 508, 542–553. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01657-7](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01657-7).
- Singh, B., Rodionov, A.A., Khazov, Y.L., 2008. Nuclear data sheets for A = 135. *Nucl. Data Sheets* 109, 517–698. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2008.02.001>.
- XIA LLC, 2018. *Pixie-Net User Manual*. Version 2.04.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Radiation and Isotopes

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apradiso

A benchmark for Monte Carlo simulation in gamma-ray spectrometry

M.C. Lépy^{a,*}, C. Thiam^a, M. Anagnostakis^b, R. Galea^c, D. Gurau^d, S. Hurtado^e, K. Karfopoulos^f,
J. Liang^g, H. Liu^g, A. Luca^d, I. Mitsios^b, C. Potiriadis^f, M.I. Savva^h, T.T. Thanhⁱ, V. Thomas^j,
R.W. Townson^c, T. Vasilopoulou^h, M. Zhang^g

^a CEA, LIST, Laboratoire National Henri Becquerel (LNE-LNHB), Bât. 602 PC 111, CEA-Saclay 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^b Nuclear Engineering Department, National Technical University of Athens, 15870 Athens, Greece

^c National Research Council of Canada - 1200 Montreal Road - Ottawa ON, K1A0R6, Canada

^d Horia Hulubei National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering (IFIN-HH), 30 Reactorului Street, PO Box MG-6, Magurele, Ilfov County, RO, 077125, Romania

^e Universidad de Sevilla, Servicio de Radioisotopos, CITIUS, Avda. Reina Mercedes 4, SP-41012, Sevilla, Spain

^f Greek Atomic Energy Commission EEAE- Patriarchou Grigorio & Neapoleos - P.O. Box 60092- P.C. 15341, Agia Paraskevi, Athens, Greece

^g Ionizing Radiation Division National Institute of Metrology, No.18, Bei San Huan Dong Lu, Chao Yang District, Beijing, China

^h INRASTES, NCSR "DEMOKRITOS" - Terma Patriarchou Grigoriou & Neapoleos - 153 10 Ag. Paraskevi, Athens, Greece

ⁱ University of Science, VNU-HCM, Faculty of Physics & Engineering Physics, Department of Nuclear Physics-Nuclear Engineering, 227, Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Viet Nam

^j CEA, DAM, DIF, F-91297, Arpajon, France



HIGHLIGHTS

- Examples of the use of Monte Carlo simulation using different software.
- Simple cases with two types of germanium detectors and four kinds of sources.
- Calculation of full-energy peak and total efficiencies for 5 energies.
- Input files and efficiency calculation results available on a dedicated webpage.

ARTICLE INFO

Keywords:

Monte Carlo simulation
Gamma-ray spectrometry
Efficiency
EGS-Nrc
GEANT4
GESPECOR
MCNP
PENELOPE

ABSTRACT

Monte Carlo (MC) simulation is widely used in gamma-ray spectrometry, however, its implementation is not always easy and can provide erroneous results. The present action provides a benchmark for several MC software for selected cases. The examples are based on simple geometries, two types of germanium detectors and four kinds of sources, to mimic eight typical measurement conditions. The action outputs (input files and efficiency calculation results, including practical recommendations for new users) are made available on a dedicated webpage.

1. Introduction

Monte Carlo simulation of radiation transport continues to grow in popularity in the fields of medical physics and radiation measurement, due in part to improvements of computation speed and to the modern usability of the codes. This concerns many different fields of application and, in the specific case of gamma-ray spectrometry, simulation is now commonly used to compute practical parameters which are used to

quantify radioactivity in sample, such as the detection efficiency (Sima, 2012) and coincidence summing corrective factors (García-Toraño et al., 2005).

Accurate efficiency calibration is required to perform optimisation procedures, by comparing the calculation results with experimental data on a large energy range, to validate the geometrical parameters used in the simulation model (Helmer et al., 2004; Hurtado et al., 2004; Peyres and García-Toraño, 2007).

* Corresponding author.

E-mail address: marie-christine.lepy@cea.fr (M.C. Lépy).

<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108850>

Received 12 April 2019; Received in revised form 4 July 2019; Accepted 8 August 2019

Available online 19 August 2019

0969-8043/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Even if absolute detection efficiency values are difficult to calculate ab-initio, because of the lack of accuracy in the geometrical parameters of the detector, Monte Carlo simulation has been proved to be an efficient method to compute efficiency transfer factors such as it was demonstrated by Vidmar et al. (2008).

Two kinds of Monte Carlo simulation software are used in gamma-ray spectrometry: these are either general multi-purpose codes (EGS, GEANT4, MCNP, PENELOPE, etc.) or dedicated ones such as GESPECOR (Sima et al., 2001), DETEFF (Cornejo Díaz and Jurado Vargas, 2008), etc. The dedicated codes are conceived with a user-friendly interface and can be directly applied to derive the calculation results from input data. On the contrary, the use of generalist codes needs some training in order to derive the information of interest. One of the typical difficulties is the preparation of the input files which specify the geometrical conditions, since these must be written with a specific format.

This can be a challenge for new users who do not benefit from the advice of experienced users. Thus, in the frame of the Gamma-Ray Spectrometry Working Group (GSWG) of the International Committee for Radionuclide Metrology (ICRM), it was suggested to provide some case studies and to prepare the corresponding input files for several codes, together with the expected results of the simulation. Comparisons between input files and results prepared by several participants should ensure reliability of these data, with final goal to make these easily and freely available for training purpose.

2. Presentation of case studies

As training to use Monte Carlo (MC) simulation software, it was proposed to prepare geometrical files for a selection of high-purity germanium detectors (HPGe) and measurement conditions. In a first step, the exercise started with the simple models which were defined by Vidmar et al. (2014) in an exercise dedicated to coincidence summing corrections. Geometry models include a detector and a source with different combinations; however, in all the cases, complete cylindrical symmetry of the arrangement of sample and detector is assumed.

Two kinds of coaxial high-purity germanium (HPGe) detector are considered. For both, the active crystal of the detector consists of a germanium cylinder with a thickness and diameter of 60 mm, with a 40-mm depth hole of 10-mm in diameter, with relative efficiency of about 20%. It is installed in a 1-mm thick aluminium housing, with a length and diameter of 80 mm, and the crystal-to-window distance is 5 mm. The only difference between the two models is the dead layer thickness (on the top and side of the crystal), that is 1 mm or 0 mm to simulate either a p-type detector ("Detector A") or a n-type one ("Detector B").

One point source and 3 vol sources are considered, each located at 1 mm from the detector window. No source containers are to be simulated and the volume sources are cylinders made of water (Diameter 90 mm – thickness 40 mm), silicon dioxide (Diameter 60 mm – thickness 20 mm) and cellulose (Diameter 80 mm – thickness 3 mm) with respective density 1.0, 1.4 and 0.3. The last two sample models are supposed to reproduce the measuring conditions of soils and filters. These sources are respectively denoted "P", "W", "S" and "F" in the exercise.

Each source-detector assembly is installed in a 50-mm thick lead shielding, which has both a diameter and a height of 400 mm. The characteristics of various materials to be used in the simulation of the detector and sample models were also provided according to Vidmar et al. (2014). On the whole, eight configurations (2 detectors X 4 sources) were to be prepared. Fig. 1 shows an example of the p-type detector in combination with the water source (without the external shielding).

For each configuration, the participants were asked to prepare input files specific to the MC code they are familiar with, and to compute the full-energy peak efficiency (FEPE) and the total efficiency (TE) for five energies (50 keV, 100 keV, 200 keV, 500 keV and 1 MeV), for the eight

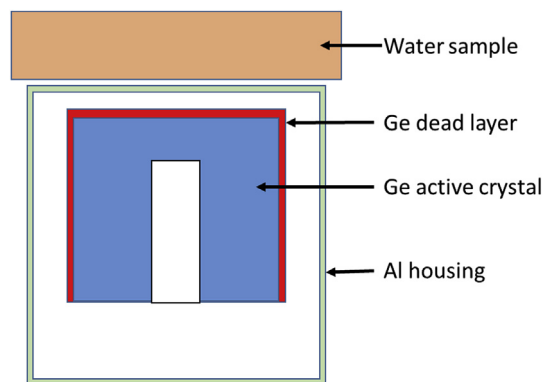


Fig. 1. Geometrical model for the case of water source with p-type detector ("AW" case).

combinations named "AP", "AW", "AF", "AS", "BP", "BW", "BF" and "BS".

3. Short presentation of the Monte Carlo codes

In the present exercise, the participants used four general purpose codes (EGSnrc, GEANT, MCNP, PENELOPE) and one dedicated software (GESPECOR), and most of these have been used by several participants. We summarize hereafter the general features of each code, mainly from the point of view of a "new user" for the practical use of Monte Carlo simulations. As each code requires specific input files to carry out the calculation, the participants in the action agreed on some common parameters and, if applicable, on the preparation of the calculation input files. The effect of the parameters: energy cuts, number of channels and threshold, on the determination of detector efficiency via Monte Carlo simulation has been studied by Karfopoulos and Anagnostakis (2010). A summary of the main parameters used in the simulations is presented in Table 1.

3.1. EGSnrc

EGSnrc (Electron Gamma Shower) (EGS, 2019) models the propagation of photons, electrons and positrons with kinetic energies between 1 keV and 10 GeV, in homogeneous materials. It is an open source software toolkit with applications in a range of radiation-related fields, particularly medical dosimetry. EGSnrc is an extended and improved version of the EGS4 code earlier developed (Nelson et al., 1985). The EGSnrc implementation improves the accuracy and precision of the charged particle transport mechanics and the atomic scattering cross-section data (Kawrakow, I., 2000), and includes a C++ class library for defining the geometry of complex simulation environments and particle sources. The core EGSnrc transport code remains in the Mortran language (Cook, 1983) which is an extended Fortran. For most applications, users can specify complex simulations using input files, without the need to write code. Visualization tools and GUIs are included.

3.2. GEANT4

GEANT4 (2019) (GEometry AND Tracking) is a general purpose Monte Carlo toolkit for the simulation of the passage and interaction of particles through matter, developed at CERN (Agostinelli et al., 2003; Allison et al., 2006, 2016). It is written in C++ and exploits advanced software-engineering techniques and object-oriented technology. Its areas of application include high energy, nuclear and accelerator physics, as well as studies in medical and space science. GEANT4 offers a set of functionalities defined in specific C++ classes which users can call on to describe the different aspects of the experiment simulation (geometry, physical processes governing particles interactions,

Table 1

Main simulation parameters used in the different codes.

Code	Energy cuts for secondary particles:	Number of channels	Detection threshold	Peak energy sigma (if applicable)	Number of generated events	Number of users
EGSnrc	1 keV (e ⁻ , e ⁺ and photons)	1000	Not applicable	Not applicable	1.0E7	1
GEANT4	0.25 keV (e ⁻ , e ⁺ and photons)	Not applicable	1 keV	1.0 keV	1.0E7	4
GESPECOR	1.9 keV (photons)	Not applicable		Not applicable	1.0E6	2
Version 4.2	10 keV (electrons)					
MCNP	1 keV (e ⁻ , e ⁺ and photons)	1000	1.0 keV	1.0 keV	1.0E8	4
PENELOPE	1 keV (e ⁻ and photons) 10 keV (e ⁺)	1000	0.5 keV	Not applicable	1.0E7	6

visualization of the detector and particle trajectories, data analysis at different levels of detail, etc.). However, the user must build his own application with three mandatory classes: *MyDetectorConstruction* class, in which the geometry is defined in terms of volumes and filling materials physical properties; *ExpDetectorConstruction* class, in which particles, interaction processes and physical models are specified through *ExpPhysicsList* class; and *ExpPrimaryGenerator* class in which the generation of primary particles is defined in *MyPrimaryGenerator* class. Optional classes can be added to manage the simulation stages when its progresses (*MyRunAction*, *MyEventAction* and *MySteppingAction* etc.). A main program permits to run the simulation by calling in turn and bringing together the set off the basic and user Geant4 classes.

3.3. GESPECOR

GESPECOR (Germanium Spectra COrrrection) is a Monte Carlo based software, dedicated to gamma-ray spectrometry providing practical tools to perform the calculation of corrective factors (efficiency transfer, self-attenuation and coincidence summing corrections) and based on the methods developed by Sima et al. (2001). The computation routines are launched through a user-friendly interface, which can directly be applied to coaxial, planar or well-type high-purity germanium (HPGe) detectors with realistic dimensions including bulletized crystal, in a wide range of measurement configurations. Initially developed for the computation of the self-attenuation corrections and of the coincidence-summing corrections required to provide accurate quantitative results in gamma-ray spectrometry, the computation of the full energy peak efficiency and of the total efficiency was later added. Due to the optimisation of the procedure, GESPECOR provides results in a fast time. Comparisons of the results obtained by GESPECOR and GEANT have been published (Chirosca et al., 2013). GESPECOR version 4.2 was used by two participants.

3.4. MCNP

MCNP6 (MCNP, 2019) in the newest version of is the general-purpose Monte Carlo N-Particle code, developed at Los Alamos National Laboratory, that can be used for neutron, photon, electron, or coupled neutron/photon/electron transport (Briesmeister, 2000; Goorley et al., 2012). Specific areas of application include radiation protection and dosimetry, medical physics, nuclear criticality safety, etc. The code is written in Fortran and the user sets up simulations by creating a text file that is read by MCNP6. This input file has a dedicated structure and includes the geometry definition, and every information needed for the radiation transport for the specific problem (source, materials, type of answers or tallies desired and any variance reduction techniques used to improve efficiency). A dedicated visualization tool (<http://www.mcnpvised.com/visualeditor/visualeditor.html>) allows checking the geometry definition (see e.g. Fig. 2).

3.5. PENELOPE

PENELOPE, an acronym for “PENetration and ENergy LOSS of

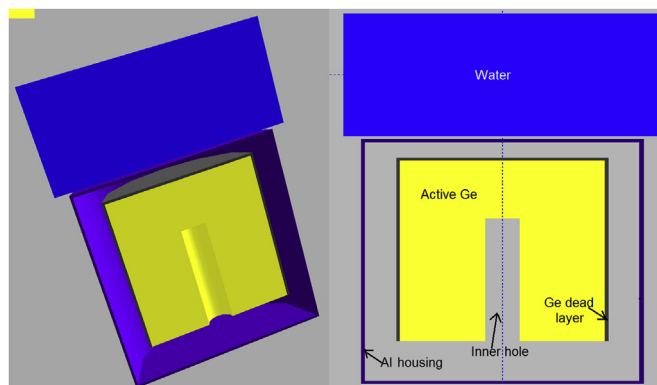


Fig. 2. Visualization of the MCNP prepared detector geometry (“AW”).

Positrons and Electrons” is developed by the University of Barcelona and was initially dedicated to the transport of electrons and positrons in the matter. Since then, it has been completed by the addition of photon transport, for an energy range from 100 eV to 1 GeV (Salvat, 2015; Salvat and Fernández-Varea, 2009). PENELOPE is programmed in FORTRAN77 and can be started by two predefined main programs: PENCYL or PENMAIN. The main difference between these is that the geometry of PENCYL is only cylindrical while PENMAIN allows a more complete set of three-dimensional surfaces to be used. The simulation details and the geometry are described in two separate files: the input file, with the extension “.in”, includes the information about the source, materials and geometry characteristics, the requested output files and the simulation conditions, and the one with the extension “.geo” contains the geometrical model. In the recent release of the code, a graphical user Interface, PenGeomJar, developed under Java facilitates geometry preparation and its two- and three-dimensional viewing.

4. Results and discussion

The exercise was carried out by 11 participants who provided nineteen sets of results, some participants using different versions or options of the same software or running different codes. Fig. 3-a and 3-b display the FEP and total efficiency values for detector A and B respectively, each result being obtained as the mean value of initial nineteen data sets provided by the participants. The standard deviation is used to plot the associated uncertainty bars. As seen in Fig. 3, the standard deviation of each set of results is rather high, especially for the total efficiency. Thus, a more detailed analysis of the use of each code was performed to understand the causes of the discrepancies in order to reduce these when new calculation were carried out in a second step.

Tables 2–6 summarize the numerical results, quoted by code, with the mean value and the standard deviation for each case.

When examining into details Tables 2–6 and the individual results, some discrepancies or systematic deviation were noted; as a results of a complementary analysis, most of these could be understood and reduced to provide the final set of results. Some of these complementary investigations are developed hereafter:

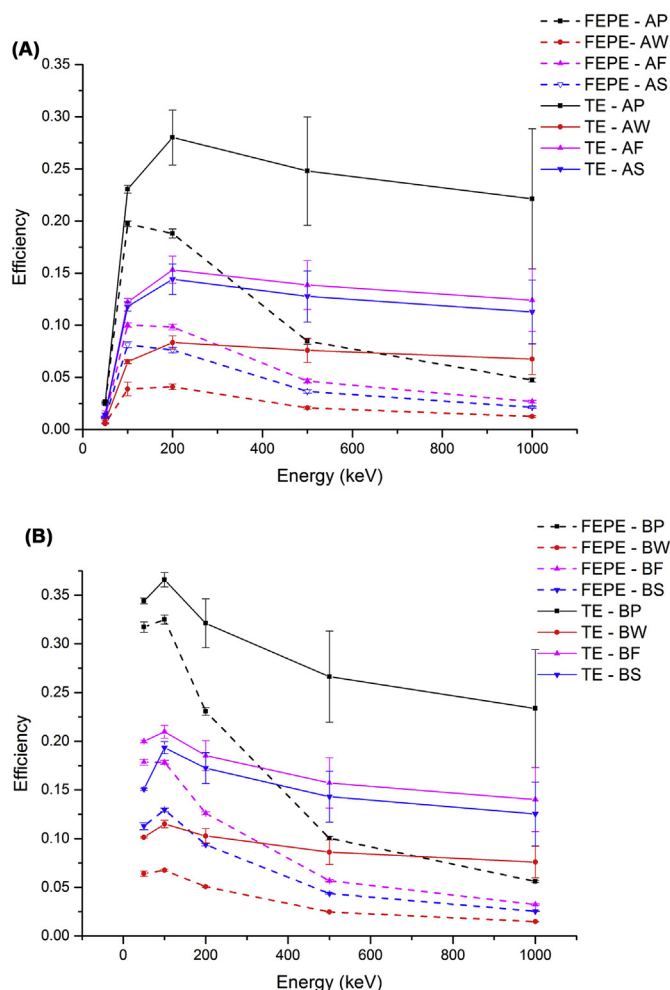


Fig. 3. a) Mean value of the full-energy peak and total efficiencies (FEPE and TE) calculated for detector A for the 4 samples. (The plotted lines have no meaning and are only to guide the eye). b) Mean value of the full-energy peak and total efficiencies (FEPE and TE) calculated for detector B for the 4 samples. (The plotted lines have no meaning and are only to help the eye).

1. In a first step, small discrepancies between the GEANT4 participants results were noted, and it was supposed that this could be due to the difference between the electromagnetic (EM) physics that is used in

the simulation, since there are four EM physics model available in GEANT:

“emstandard”	standard EM physics with current ‘best’ options setting,
“emlivermore”	low-energy EM physics using Livermore data,
“emlowenergy”	low-energy EM physics implementing experimental low-energy models,
“empenelope”	low-energy EM physics implementing PENELOPE models.

To clarify, complementary calculations were run with the four options, by the same participant. A summary of these results is presented in Fig. 4 for detector A and the point source, where “Di” is plotted for each physics model (i), as the quadratic sum of the relative differences for the five energies, computed as:

$$D_i = \sum_E \left(\frac{FEPE(E) - M(E)}{M(E)} \cdot 100 \right)^2 \left(E = 50\text{keV}, 100\text{keV}, 200\text{keV}, 500\text{keV}, 1000\text{keV} \right)$$

and

$$M(E) = \frac{\sum_i FEPE(E)}{4}$$

This clearly demonstrated that the “emstandard” and “empenelope” models provide slightly different results than those obtained with the two other options. In the final table, the results are those obtained with the “empenelope” option.

2. Two participants reported results obtained with the dedicated software GESPECOR. Both participants used version 4.2, with software files from 2007 to 2014; very high relative differences (up to 65%) were obtained between the two sets of results for the FEPE at 50 keV, for all the four types of samples and especially for the detector A. An update of the files used by one of the participants allowed obtaining two sets of results in good agreement. This demonstrates the necessity to carefully check the software version and associated files when performing simulations. However, comparing the results in Tables 2–6, it is obvious that all full energy peak efficiencies calculated with GESPECOR are lower than those calculated with the other codes. This might be caused by the default definition of the peak efficiency adopted in GESPECOR which is based on the definition of the peak area as the number of counts in

Table 2

Calculated value and associated uncertainty obtained with EGSnrc (1 participant).

EGS		AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
E (keV)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	Mean Value	Relative uncertainty (%)	
Full-energy peak efficiency																	
50	0.0243	0.20	0.3167	0.05	0.0055	0.43	0.0627	0.12	0.0126	0.28	0.1770	0.07	0.0113	0.30	0.1145	0.09	
100	0.1974	0.06	0.3263	0.05	0.0404	0.15	0.0673	0.12	0.1003	0.09	0.1779	0.07	0.0811	0.11	0.1297	0.08	
200	0.1893	0.07	0.2327	0.06	0.0408	0.12	0.0509	0.14	0.0989	0.10	0.1258	0.08	0.0764	0.11	0.0940	0.10	
500	0.0857	0.10	0.1015	0.09	0.0210	0.17	0.0249	0.20	0.0471	0.14	0.0568	0.13	0.0370	0.16	0.0438	0.15	
1000	0.0482	0.14	0.0570	0.13	0.0127	0.21	0.0151	0.26	0.0273	0.19	0.0327	0.17	0.0218	0.21	0.0257	0.19	
Total efficiency																	
50	0.0269	2E-05	0.3448	5E-06	0.0076	4E-05	0.1015	1E-05	0.0143	3E-05	0.2010	6E-06	0.0141	3E-05	0.1579	8E-06	
100	0.2299	6E-06	0.3673	4E-06	0.0657	1E-05	0.1168	9E-06	0.1232	9E-06	0.2123	6E-06	0.1184	9E-06	0.1958	7E-06	
200	0.2722	6E-06	0.3154	5E-06	0.0830	9E-06	0.1024	1E-05	0.1521	8E-06	0.1827	7E-06	0.1413	8E-06	0.1691	7E-06	
500	0.2284	7E-06	0.2513	6E-06	0.0733	9E-06	0.0826	1E-05	0.1330	9E-06	0.1493	8E-06	0.1208	9E-06	0.1348	9E-06	
1000	0.1941	7E-06	0.2136	7E-06	0.0636	9E-06	0.0709	1E-05	0.1158	9E-06	0.1298	9E-06	0.1034	1E-05	0.1147	9E-06	

Table 3
Mean value and standard deviation of the GEANT4 participants results for the eight study cases.

GEANT																
E (keV)	AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)
Full-energy peak efficiency																
50	0.0248	1.08	0.3199	0.14	0.0060	1.43	0.0658	2.53	0.0130	1.49	0.1804	0.19	0.0115	1.12	0.1155	0.37
100	0.1982	0.17	0.3271	0.18	0.0412	0.32	0.0683	0.43	0.1012	0.35	0.1796	0.20	0.0820	0.36	0.1309	0.44
200	0.1896	0.25	0.2328	0.28	0.0411	0.57	0.0509	0.63	0.0996	0.22	0.1268	0.20	0.0771	0.17	0.0947	0.28
500	0.0854	0.45	0.1015	0.07	0.0209	0.32	0.0250	0.16	0.0472	0.19	0.0570	0.20	0.0369	0.79	0.0437	0.36
1000	0.0479	0.27	0.0565	0.28	0.0127	1.12	0.0150	0.54	0.0273	0.66	0.0327	0.69	0.0217	0.61	0.0256	0.79
Total efficiency																
50	0.0269	1.16	0.3448	0.14	0.0076	1.09	0.1014	0.13	0.0143	1.34	0.1999	0.07	0.0136	0.87	0.1504	0.17
100	0.2276	0.13	0.3628	0.13	0.0636	0.29	0.1121	0.22	0.1202	0.18	0.2061	0.18	0.1156	0.15	0.1895	0.29
200	0.2708	0.12	0.3127	0.13	0.0814	0.11	0.0993	0.11	0.1499	0.14	0.1794	0.22	0.1398	0.21	0.1660	0.22
500	0.2270	0.21	0.2502	0.12	0.0725	0.15	0.0814	0.15	0.1319	0.12	0.1480	0.12	0.1199	0.19	0.1333	0.25
1000	0.1930	0.10	0.2125	0.19	0.0629	0.14	0.0697	0.18	0.1146	0.23	0.1284	0.25	0.1024	0.17	0.1137	0.32

Table 4
Mean value and standard deviation of the GESPECOR participants results for the eight study cases.

GESPECOR																
E (keV)	AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)
Full-energy peak efficiency																
50	0.0238	0.02	0.3058	0.01	0.0053	0.01	0.0608	0.11	0.0120	0.10	0.1719	0.02	0.0102	0.28	0.1070	0.11
100	0.1899	0.02	0.3158	0.00	0.0378	0.08	0.0653	0.00	0.0946	0.00	0.1732	0.02	0.0747	0.02	0.1251	0.04
200	0.1765	0.00	0.2237	0.06	0.0372	0.04	0.0490	0.18	0.0909	0.11	0.1220	0.05	0.0694	0.39	0.0906	0.14
500	0.0771	0.13	0.0971	0.13	0.0184	0.22	0.0238	0.07	0.0416	0.08	0.0546	0.14	0.0324	0.31	0.0418	0.18
1000	0.0426	0.12	0.0541	0.01	0.0110	0.17	0.0143	0.35	0.0236	0.21	0.0311	0.09	0.0189	0.25	0.0244	0.27
Total efficiency																
50	0.0429	0.34	0.3394	0.17	0.0111	0.68	0.0994	0.17	0.0224	0.21	0.1966	0.17	0.0185	0.45	0.1485	0.20
100	0.2291	0.15	0.3543	0.11	0.0627	0.54	0.1098	0.00	0.1184	0.03	0.2011	0.26	0.1121	0.27	0.1865	0.09
200	0.2533	0.04	0.3032	0.13	0.0753	0.08	0.0971	0.03	0.1376	0.23	0.1742	0.01	0.1282	0.56	0.1625	0.26
500	0.2085	0.00	0.2432	0.04	0.0656	0.65	0.0793	0.45	0.1187	0.11	0.1440	0.27	0.1086	0.28	0.1311	0.34
1000	0.1765	0.01	0.2046	0.09	0.0567	0.64	0.0681	0.51	0.1026	0.39	0.1237	0.09	0.0922	0.32	0.1103	0.43

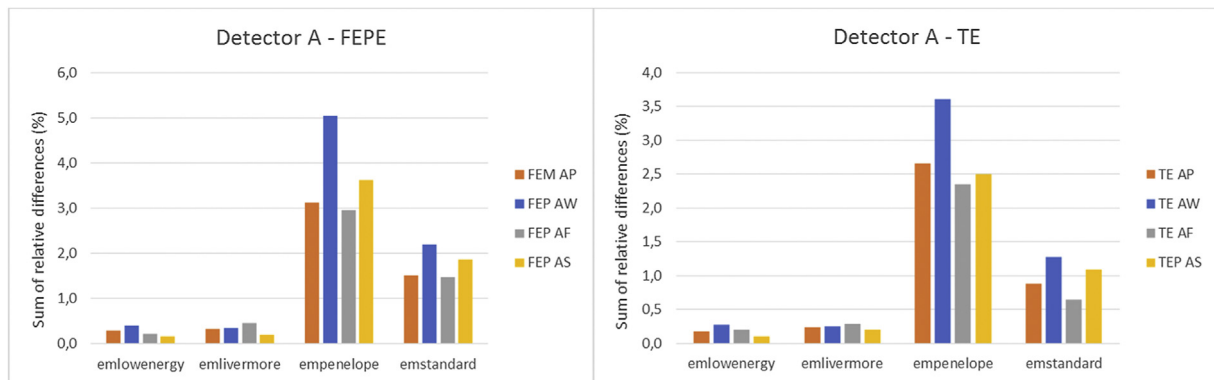
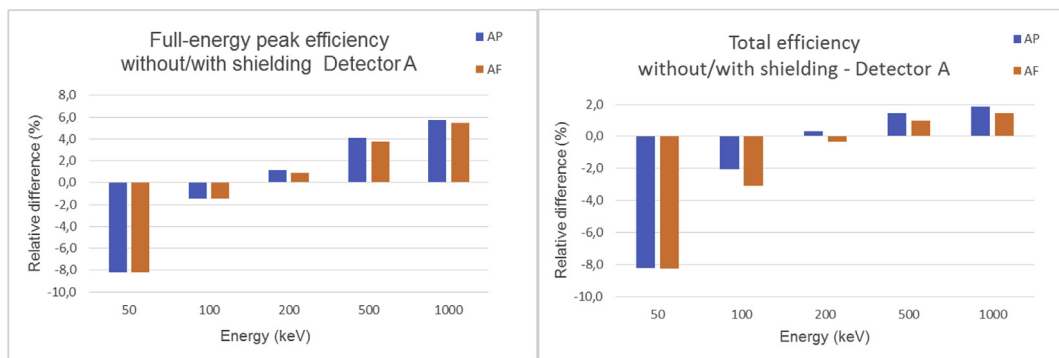
Table 5
Mean value and standard deviation of the MCNP participants results for the eight study cases.

MCNP																
E (keV)	AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)
Full-energy peak efficiency																
50	0.0241	3.08	0.3176	1.54	0.0056	3.31	0.0641	2.66	0.0125	2.80	0.1798	0.62	0.0113	2.28	0.1126	1.85
100	0.1979	0.32	0.3244	1.91	0.0407	0.86	0.0675	0.69	0.1008	0.38	0.1793	0.26	0.0833	0.68	0.1298	0.54
200	0.1898	0.68	0.2302	2.38	0.0408	0.33	0.0508	0.13	0.0994	0.42	0.1268	0.65	0.0783	0.14	0.0942	0.14
500	0.0864	2.03	0.1003	2.66	0.0209	0.04	0.0249	0.11	0.0474	1.67	0.0574	1.73	0.0377	0.14	0.0438	0.11
1000	0.0485	3.07	0.0560	2.84	0.0127	0.23	0.0149	0.13	0.0275	2.45	0.0329	2.59	0.0221	0.13	0.0256	0.22
Total efficiency																
50	0.0256	5.80	0.3445	0.07	0.0076	0.13	0.1013	0.10	0.0135	6.10	0.1997	0.05	0.0138	0.05	0.1502	0.05
100	0.2277	1.51	0.3649	0.75	0.0646	2.05	0.1140	2.59	0.1206	2.29	0.2086	1.51	0.1189	1.01	0.1918	1.42
200	0.2719	0.02	0.3136	0.56	0.0821	1.22	0.1005	1.97	0.1508	0.33	0.1811	0.47	0.1428	0.67	0.1673	1.12
500	0.2291	0.79	0.2500	0.50	0.0727	0.71	0.0817	0.93	0.1330	0.63	0.1494	0.54	0.1222	0.42	0.1339	0.56
1000	0.1948	0.85	0.2113	1.19	0.0631	0.63	0.0702	0.76	0.1160	1.01	0.1297	0.92	0.1046	0.36	0.1140	0.42

Table 6

Mean value and standard deviation of the PENELOPE participants results for the eight study cases.

PENELOPE																
E (keV)	AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)
Full-energy peak efficiency																
50	0.0244	0.87	0.3171	0.18	0.0056	0.85	0.0629	0.35	0.0127	0.40	0.1778	0.11	0.0110	0.72	0.1113	0.41
100	0.1979	0.13	0.3262	0.13	0.0406	0.30	0.0673	0.30	0.1009	0.24	0.1786	0.16	0.0810	0.19	0.1293	0.19
200	0.1887	0.36	0.2315	0.22	0.0407	0.37	0.0506	0.53	0.0991	0.05	0.1261	0.09	0.0763	0.34	0.0939	0.13
500	0.0849	0.72	0.1008	0.19	0.0208	0.56	0.0247	0.38	0.0469	0.33	0.0567	0.44	0.0367	0.21	0.0437	0.38
1000	0.0478	0.28	0.0563	0.14	0.0126	0.44	0.0149	0.65	0.0271	0.44	0.0323	0.30	0.0215	0.76	0.0254	0.44
Total efficiency																
50	0.0270	0.86	0.3451	0.21	0.0077	0.63	0.1015	0.37	0.0143	0.40	0.1999	0.06	0.0137	0.53	0.1509	0.17
100	0.2302	0.10	0.3665	0.19	0.0657	0.35	0.1164	0.32	0.1229	0.13	0.2107	0.26	0.1178	0.11	0.1941	0.17
200	0.2709	0.59	0.3138	0.46	0.0826	0.47	0.1015	0.70	0.1509	0.29	0.1813	0.48	0.1406	0.43	0.1684	0.44
500	0.2270	0.53	0.2502	0.28	0.0730	0.51	0.0822	0.30	0.1321	0.59	0.1484	0.50	0.1203	0.42	0.1343	0.36
1000	0.1939	0.28	0.2128	0.27	0.0633	0.19	0.0706	0.25	0.1151	0.12	0.1288	0.17	0.1031	0.14	0.1142	0.12

**Fig. 4.** Example of GEANT4 test for detector A and point source using 4 options: quadratic sum (of the 5 energies) of the relative differences (%) related to the mean value.**Fig. 5.** Relative difference between full-energy peak efficiencies for detector A with point and filter sources calculated by MCNP, with and without the lead shielding.

the region delimited at the left and right of the peak by the channels with the number of counts equal to 1/10 from the peak maximum. In this case the peak area is only a factor of 0.968 from the peak area obtained by fitting a Gaussian.

3. For MCNP which was used by four participants, rather large deviation for the TE calculations were stated, and only two results (from more experienced users) were used to calculate the final mean value for the total efficiency. It was checked that the selection of the energy bin width slightly influences the results, according to the comparison of runs carried out with 1 keV and 2 keV energy bin. In addition, one participant provided two series of results calculated

with and without shielding. The influence of the shielding is noticeable, especially for the low energy (50 keV) and the “light” sources (point and filter) as show in Fig. 5 in the case of the point and filter sources for detector A.

4. Six participants used PENELOPE, with versions 2011, 2014 and 2016. One participant ran the PENCYL option which simplifies the geometry description in the case of coaxial cylindrical geometry, while the others used PENMAIN. The results are fairly homogeneous: for both the TE and the FEP efficiencies, the relative standard deviation of individual results is less than 1% in all cases considered. This agreement was obtained after careful checking of

Table 7

Mean value and standard deviation of the participants final results for the eight study cases.

E (keV)	AP		BP		AW		BW		AF		BF		AS		BS	
	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)	Mean Value	Relative standard deviation (%)
Full-energy peak efficiency																
50	0.0244	2.03	0.3179	0.89	0.0057	3.06	0.0639	2.47	0.0127	2.10	0.1791	0.71	0.0112	2.06	0.1128	1.76
100	0.1979	0.22	0.3259	1.04	0.0408	0.76	0.0676	0.72	0.1009	0.32	0.1791	0.28	0.0820	1.29	0.1298	0.51
200	0.1893	0.50	0.2315	1.32	0.0408	0.42	0.0507	0.48	0.0993	0.31	0.1265	0.46	0.0772	1.18	0.0942	0.36
500	0.0856	1.27	0.1009	1.44	0.0208	0.45	0.0248	0.50	0.0471	1.02	0.0570	1.13	0.0370	1.31	0.0437	0.33
1000	0.0481	1.74	0.0563	1.54	0.0126	0.65	0.0149	0.56	0.0273	1.49	0.0326	1.66	0.0218	1.29	0.0255	0.50
Total efficiency																
50	0.0267	2.71	0.3449	0.17	0.0076	1.00	0.1015	0.28	0.0142	2.90	0.1998	0.07	0.0136	0.80	0.1506	0.24
100	0.2289	0.75	0.3650	0.55	0.0648	1.69	0.1145	1.96	0.1216	1.29	0.2088	1.14	0.1172	1.14	0.1922	1.20
200	0.2711	0.43	0.3134	0.40	0.0821	0.83	0.1006	1.31	0.1506	0.40	0.1806	0.64	0.1407	0.84	0.1674	0.82
500	0.2276	0.44	0.2502	0.25	0.0728	0.50	0.0818	0.56	0.1322	0.54	0.1485	0.50	0.1205	0.74	0.1339	0.48
1000	0.1938	0.45	0.2125	0.49	0.0632	0.40	0.0702	0.62	0.1151	0.55	0.1288	0.48	0.1031	0.75	0.1140	0.29

the input files: indeed, it was found that the geometry of the volume source, that must be included in a “box”, can provided dramatically erroneous results, if the dimensions of “box” are not well adapted.

5. Summary and conclusion

Finally, to summarize, Table 7 shows the mean values obtained after checking of the results and rejection of a few discrepant data. Comparing the results of the different codes, one can notice some discrepancies, especially for the 50-keV incident photons. As already highlighted in a previous exercise conducted in the frame of the ICRM GSWG (Vidmar et al., 2008), there are different approaches either in the implementation of the physical interaction processes or in the practical definition of the efficiencies which prevent from achieving full comparison between the Monte Carlo codes. However, in most of the study cases presented here, the relative standard deviation is less than 1%.

The goal of the present exercise was to provide some practical examples for new users, what was effectively achieved. The input files for each code and the eight study cases were prepared and agreed by different users. In the same way, the calculation results, including the mean value and associated standard deviation are available. In addition, specific advices and warning to properly run the codes were derived from the experience of the users. Finally, this practical material will be distributed through the ICRM GSWG web page, so that new users may train themselves.

References

Agostinelli, S., et al., 2003. GEANT4-a simulation toolkit. *Nucl. Instrum. Methods* 506, 250–303.

Allison, J., et al., 2006. Geant4 developments and applications. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 53, 270–278.

Allison, J., et al., 2016. Recent developments in Geant4. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* A835, 186–225. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.06.125>.

Briesmeister, J.C. (Ed.), 2000. MCNP-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 4C. Los Alamos National Laboratory Report LA-13709-M, Los Alamos.

Chirosca, A., Suvaïla, R., Sima, O., 2013. Monte Carlo simulation by GEANT 4 and GESPECOR in situ gamma-ray spectrometry measurements. *Appl. Radiat. Isot.* 81, 87–91.

Cook, A.J., 1983. Mortran3 User's Guide. SLAC Computation Research Group Report CGTM-209.

Cornejo Díaz, N., Jurado Vargas, M., 2008. DETEFF: an improved Monte Carlo computer program for evaluating the efficiency in coaxial gamma-ray detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 586, 204–210.

EGS, 2019. <http://nrc-cnrc.github.io/EGSnrc/>.

García-Toraño, E., Pozuelo, M., Salvat, F., 2005. Monte Carlo calculations of coincidence-summing corrections for volume sources in gamma-ray spectrometry with Ge detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* A544, 577–583.

GEANT4, 2019. <http://geant4.web.cern.ch/>.

Goorley, T., et al., 2012. Initial MCNP6 Release Overview. *Nucl. Technol.* 180, 298–315.

Helmer, R.G., Nica, N., Hardy, J.C., Jacob, V.E., 2004. Precise efficiency calibration of an HPGe detector up to 3.5 MeV, with measurements and Monte Carlo calculations. *Appl. Radiat. Isot.* 60, 173–177.

Hurtado, S., García-Leon, M., García-Tenorio, R., 2004. GEANT4 code for simulation of a germanium gamma-ray detector and its application to efficiency calibration. *Nucl. Instrum. Methods* 518, 764–774.

Karfolopoulos, K.L., Anagnostakis, M.J., 2010. Parameters affecting full energy peak efficiency determination during Monte Carlo simulation. *Appl. Radiat. Isot.* 68, 1435–1437.

Kawrakow, I., 2000. Accurate condensed history Monte Carlo simulation of electron transport. I. EGSnrc, the new EGS4 version. *Med. Phys.* 27, 485–498.

MCNP, 2019. <https://mcnp.lanl.gov/>.

Nelson, W.R., Hirayama, H., Rogers, D.W.O., 1985. The EGS4 Code System. Report SLAC-265.

Peyres, V., García-Toraño, E., 2007. Efficiency calibration of an extended-range Ge detector by a detailed Monte Carlo simulation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* A580, 296–298.

Salvat, F., 2015. PENELOPE-2014: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport. OECD/NEA Data Bank NEA/NSC/DOC(2015)3. Issy-les-Moulineaux, France. Available from: <http://www.nea.fr/lists/penelope.html>.

Salvat, F., Fernández-Varea, J.M., 2009. Overview of physical interaction models for photon and electron transport used in Monte Carlo codes. *Metrologia* 46, S112–S138.

Sima, O., 2012. Efficiency calculation of gamma detectors by Monte Carlo methods. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Online. Wiley.

Sima, O., Arnold, D., Dovlete, C., 2001. GESPECOR – a versatile tool in gamma-ray spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248, 359–364.

Vidmar, T., Aubineau-Lanièce, I., Anagnostakis, M., Arnold, D., Brettner-Messler, R., Budjas, D., Capogni, M., Dias, M.S., De-Geer, L.-E., Fazio, A., Gasparro, J., Hult, M., Hurtado, S., Jurado Vargas, M., Laubenstein, M., Lee, K.B., Lee, Y.-K., Lépy, M.-C., Maringer, F.-J., Medina Peyres, V., Mille, M., Morales, M., Nour, S., Plenteda, R., Rubio Montera, M.P., Sima, O., Tomei, C., Vidmar, G., 2008. An intercomparison of Monte Carlo codes used in gamma-ray spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* 66, 764–768.

Vidmar, T., Capogni, M., Hult, M., Hurtado, S., Kastlander, J., Lutter, G., Lépy, M.-C., Martinkovič, J., Ramebäck, H., Sima, O., Tzika, F., Vidmar, G., 2014. Equivalence of computer codes for calculation of coincidence summing correction factors. *Appl. Radiat. Isot.* 87, 336–341.

Article

Effect of Chlorine-Containing VOCs on Silver Migration and Sintering in ZSM-5 Used in a TSA Process

Arnaud Monpezat ¹, Gabriel Couchaux ¹, Vincent Thomas ¹, Antoine Artheix ¹, Ludovic Deliere ¹, Claire Gréau ¹, Sylvain Topin ^{1,*}, Benoit Coasne ², Lucian Roiban ³, Luis Cardenas ⁴ and David Farrusseng ^{4,*}

¹ Commissariat à l’Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), DAM, DIF, F-91297 Arpajon CEDEX, France

² LIPhy, Université Grenoble Alpes, UMR 5588 CNRS, 38058 Grenoble CEDEX 9, 140 rue de la physique, France

³ MATEIS, University Lyon, INSA-Lyon, Université Claude Bernard Lyon I, UMR5510 CNRS, F-69621 Villeurbanne CEDEX, France

⁴ IRCELYON, University Lyon, Université Claude Bernard Lyon I, UMR 5256 CNRS, F-69626 Villeurbanne CEDEX, France

* Correspondence: sylvain.topin@cea.fr (S.T.); david.farrusseng@ircelyon.univ-lyon1.fr (D.F.); Tel.: +33-169-265-452 (S.T.); +33-472-445-365 (D.F.)

Received: 25 July 2019; Accepted: 10 August 2019; Published: 14 August 2019



Abstract: Silver nanoparticles are currently one of the most studied nanostructured nanomaterials. Because nanoparticle size and dispersion act together in determining a material’s physical and chemical properties, there is a continuous quest to develop size-controlled synthesis methods. Nonetheless, the instability of the nanometer-sized particles, which is caused by their tendency to aggregate irreversibly into larger particles, remains a recurrent problem. The use of confining scaffolds, such as the regular system of cages in a crystalline zeolite-type material, is often reported in the literature as an efficient solution to overcome particle migration at the surface. Silver nanoparticles encapsulated in ZSM-5 (Ag@ZSM-5) represent a new generation of adsorbent for Xe enrichment from the atmosphere that is currently being developed at the pilot scale in a Temperature Swing Adsorption (TSA) process. In this study, we have found that the presence of Cl-containing compounds in the air (VOCs) leads to a poisoning of the active silver phase by the formation of silver chloride. By a careful study of process parameters, we have found that most of the chlorine can be removed by heat treatment above 573 K so that the adsorption properties of silver are regenerated. That said, when applying 573 K temperature regeneration at the pilot scale, we observe a very minor but observable decay of xenon adsorption capacity that continues cycle after cycle. The mechanism of capacity decay is discussed in terms of (i) the residual presence of Cl at the surface of silver nanoparticles, (ii) the aggregation of silver nanoparticles into larger particles (sintering mechanism), and (iii) the acceleration of silver particle migration to the surface and sintering.

Keywords: zeolite; silver nanoparticles; sintering; poisoning; adsorption

1. Introduction

Among the noble gases, xenon is of the utmost economic importance, with numerous applications such as energy-efficient lightning [1], medicine [2], and chemical analysis [3]. Xenon radioisotopes are also used to monitor worldwide nuclear activities [4–7]. Nonetheless, the production cost of xenon (\$25/L according to Airgas® pricing in March 2013 for 99.995% research grade Xe) [8] and its very low

concentration in the air (87 ppbv) both contribute to limiting its use [9]. Xenon and krypton, which are produced industrially as byproducts of oxygen after cryogenic distillation, are enriched using adsorption processes and then separated by cryogenic distillation [10]. The development of alternative enrichment and separation processes that are more cost-efficient should facilitate the use of xenon by decreasing its price and allowing the expansion of its market. On the other hand, the enrichment and separation of Xe and Kr is also relevant for radioactivity release monitoring. In this context, the CEA in France has developed the SPALAX process [6,7,11] (Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse du Xénon), which concentrates and purifies xenon from air samples prior to analytical measurement. In the concentration and separation process, permeation membranes are first used to eliminate H₂O, O₂, and CO₂. Then a Xe/Kr/N₂ separation is carried out in columns filled with active carbons in a Temperature Swing Adsorption (TSA) process, resulting in a xenon-enriched fraction.

Inspired by original works of Munakata et al. [12] and Kuznicki et al. [13] dealing with noble gas separation, we have investigated and developed silver-loaded zeolite for selective Xe/Kr/N₂ separation with the aim to replace the current technology based on active carbons, which exhibits only moderate capacity and selectivity. Among various zeolites, we have reported that highly-loaded silver faujasite and ZSM-5 (Ag@ZSM-5) are very efficient adsorbents for xenon at the ppm level [14,15]. At the pilot scale in relevant process conditions, we found that silver nanoparticles of 1–3 nm diameter in ZSM-5 zeolite at 9 wt.% loading show a 43-fold increase in capacity and a 45-fold increase in selectivity for Xe/Kr separation [15,16] with respect to the active carbon adsorbent used commercially in the SPALAX system. With the support of GCMC simulations and experimental modeling, we showed that xenon is adsorbed at the surface of silver nanoparticles in the zeolite [15]. The amount of silver and the particle size (and conversely, the dispersion) are key parameters that directly determine the number of adsorption sites and thus the capacity of the adsorbent in the presence of a ppm-level concentration of xenon.

Active carbons will no doubt be replaced by silver-containing zeolites in the next generation of xenon air concentrator devices regardless of the type of zeolite (Ag-mordenite [17], Ag-ETS-10 [13], or Ag-chabazite). The instability of the nanometer-sized silver particles due to their tendency to migrate and aggregate irreversibly into larger nanoparticles is, however, a recurrent problem. The use of confining scaffolds, such as zeolite-type material, is often reported in the literature as an efficient solution to overcome particle migration at the surface and eventually grows, leading to a loss of performances [18,19]. Nevertheless, over the course of a pilot-scale study of the TSA process on site, we observed a drop in adsorption capacity that was concomitant with the appearance of AgCl and an apparent growth of silver nanoparticles at the zeolite surface.

The objectives of this study are (i) to determine why xenon adsorption capacity decreases, with a special focus on understanding the origin and role of Cl; (ii) to study regeneration parameters that can restore the adsorption capacity; and (iii) to validate the regeneration process in the context of a cyclic TSA process in relevant conditions. For this purpose, a careful, systematic parameter study has been carried out using fresh and Cl-contaminated Ag@ZSM-5 for quantitative comparison under representative static and dynamic conditions. Beyond this particular xenon separation application, we highlight here the possible role of Cl in the acceleration/enabling of silver migration and/or aggregation into larger particles.

2. Results and Discussion

2.1. Deactivation Mechanisms of Ag@ZSM-5 Zeolite

2.1.1. Loss of Adsorption Capacities

When used in SPALAX process conditions, after permeation membranes where the Xe concentration is approximately 5 ppm, the adsorption capacities of the Ag@ZSM-5 zeolite tend to decrease after several TSA cycles. At this xenon partial pressure, the work of Deliere et al. has shown that the adsorption capacities of Ag@ZSM-5 are directly linked to the dispersion of the silver

nanoparticles with a size distribution around 2 nm [20]. In that respect, the 5 ppm xenon partial pressure was chosen as a reference in this study for following the behavior of the silver nanoparticles and the capacity of the adsorbent.

Adsorption isotherms were carried out on Ag@ZSM-5 positioned after the permeation membrane, and the results were compared with the fresh Ag@ZSM-5 sample and Na-ZSM-5 (prior to exchange with silver). Figure 1 presents the log-scale adsorption capacities of the three samples at 5 ppm of xenon.

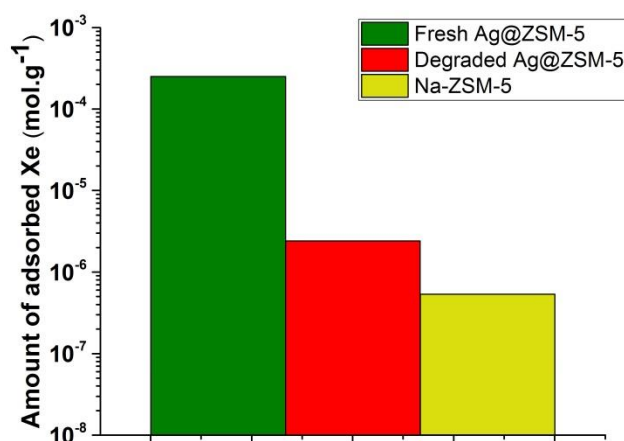


Figure 1. Xenon adsorption capacity at 5 ppm (298 K) for the fresh (green) and degraded (red) Ag@ZSM-5 and for Na-ZSM-5 (yellow). Y-scale in Log.

The “fresh” Ag@ZSM-5 provides the reference value for xenon adsorption for the present study: $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. In comparison, the degraded sample presents a xenon adsorption capacity of only $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$, which corresponds to a loss of more than 99% of the initial xenon adsorption capacity. The capacity of this sample approaches that of Na-ZSM-5, which means that the adsorption property of the silver nanoparticles has essentially disappeared.

2.1.2. Identification of the AgCl Phase upon the Adsorption Step

In order to determine the origin of this loss of adsorption capacity, XRD measurements were performed on the fresh and degraded samples to determine whether structural changes have occurred (Figure 2).

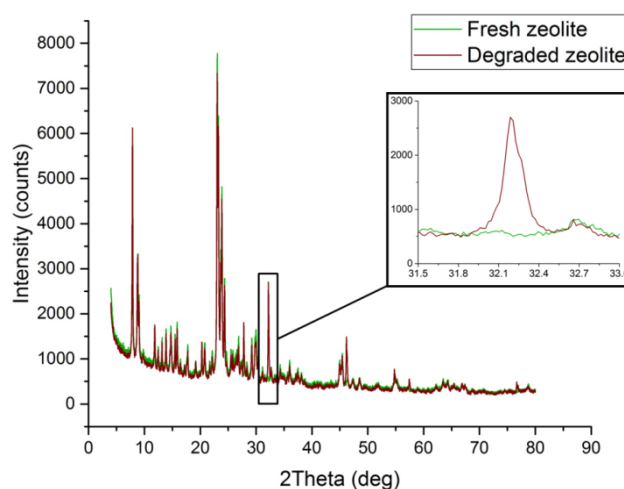


Figure 2. XRD patterns of fresh (green) and degraded (red) zeolite samples; (insert) zoom on the 31.5–33° range to highlight one peak of the AgCl Chlorargyrite CFC (PDF 85-1355).

At first glance, the XRD patterns are very similar for the two samples, corresponding mostly to ZSM-5 zeolite with additional silver FCC peaks at 38° , 46° , and 64° . For the degraded Ag@ZSM-5, however, additional peaks appear at 27.8° and 32.3° . These peaks correspond to the presence of a face-centered cubic AgCl phase (ICDD patterns ref: 00-031-1238). This clearly indicates the conversion of silver nanoparticles with chlorinated compounds present in the gas phase (outlet of the permeation membranes). This observation is confirmed by the XPS analysis with the apparition of an AgCl phase after contamination (Supporting Information Figure S1) and by the elemental analysis of chlorine in the samples presented in Table 1. While the Cl concentration is lower than the detection limit (5 ppm) in the fresh zeolite, it rises to reach 0.40 wt.% in the degraded sample.

Table 1. Elemental analyses of chlorine in fresh and degraded samples.

Sample	Cl
Fresh Ag@ZSM-5	<5 ppmw *
Degraded Ag@ZSM-5	0.40 wt.%

* detection limit (5 ppmw).

Based on the work of Deliere et al. (saturation of strong adsorption sites at around 10^{-1} kPa Xe), the silver nanoparticles can adsorb 5×10^{-4} mol_{Xe}/g_{Ag}, requiring approximately two silver atoms per xenon atom. Consequently, we can estimate that there is about 10^{-3} mol_{Ag}/g_{Ag} at the surface of the silver nanoparticles. This dispersion value is consistent with a theoretical size distribution of silver nanoparticles between 0 and 20 nm, as shown in Figure S2 (supporting information).

Considering silver and chlorine contents of 9 wt.% and 0.40 wt.%, respectively, the ratio corresponds to 1.2×10^{-3} mol_{Cl}/g_{Ag}. This amount is slightly higher than the amount of silver at the surface of the nanoparticles (10^{-3} mol_{Ag}/g_{Ag}), which means that (i) chlorine entirely covers the surface of the particles in a 1:1 stoichiometric amount, and (ii) the excess of Cl can form AgCl particles (bulk). Although it cannot be quantified, the formation of an AgCl phase is visible in XRD. In order to determine whether the formation of AgCl (whether at the surface or in the bulk) is at the origin of the drop in adsorption capacity, a molecular modeling study was carried out.

Simulations were performed to study and compare the adsorption capacities of 2-nm silver chloride nanoparticles with respect to pure silver nanoparticles.

2.1.3. Simulation of AgCl Nanoparticle Adsorption

The results of the molecular simulation of xenon adsorption on a 2-nm silver chloride nanoparticle are shown in Figure 3. We also report the results obtained with a silver nanoparticle of the same size (Deliere et al.) [15,20]. The adsorption of xenon on AgCl nanoparticles is extremely low and even negligible with respect to adsorption on silver nanoparticles. At 5×10^{-4} kPa (corresponding to 5 ppm Xe), the adsorption capacity on the silver nanoparticle is 1.2×10^{-3} mol_{Xe}/g_{Ag}, while it is 2.4×10^{-12} mol_{Xe}/g_{AgCl} for silver chloride. These simulations show qualitatively that xenon adsorption is much degraded by the presence of silver chloride at the surface of the nanoparticles. This is fully consistent with the experimental results reported in the present work. After contamination, Xe adsorption is probably performed mainly within the zeolite network and on the residual pure silver particles.

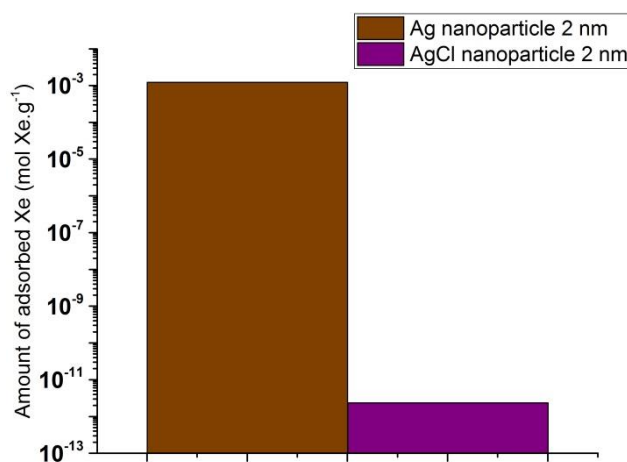


Figure 3. Simulation of the xenon adsorption capacity at 5 ppm (298 K) on silver (brown) and silver chloride (purple) nanoparticles. Plot is indicated in a log scale.

From a physical viewpoint, this drastic difference between silver and silver chloride particles can be explained by the change in the polarizability of the system. While Ag^0 has a very large polarizability (large number of electrons), both Ag^+ and Cl^- possess a much smaller polarizability (because Ag^+ is a cation and Cl^- has a much smaller number of electrons compared to Ag). As a result, because Xe interacts only through the dispersion interactions (with a constant linked to the polarizability of Xe and the atoms forming the nanoparticles), this drop in adsorption capacity between silver and silver chloride nanoparticles was expected. Xenon adsorption on AgCl nanoparticles is negligible, which explains the drop in adsorption performance at low xenon partial pressures. In this situation, the adsorption of xenon is achieved mainly by the zeolite network. Finally, the loss of xenon adsorption capacity can be explained by the loss of the available silver metal surface due to the formation of AgCl.

2.2. Identification of the Chlorine-Containing VOCs

We identified four chlorine-containing VOCs in the air processed by the permeation membrane, namely trichloromonofluoromethane, trichloroethane, tetrachloromethane, and tetrachloroethylene (see Figure S3 in supporting information). In order to elucidate whether these chlorine-containing organics could be at the origin of the surface poisoning and/or the formation of the AgCl phase, a series of sample collections before and after Ag@ZSM-5 zeolite were carried out and analyzed. For each experiment, the sample collection was performed at 30 NL h^{-1} for 2 h on a Tenax tube at room temperature:

- Tenax T1 was placed directly behind the nitrogen membranes to identify the compounds in the gas flow.
- Tenax tube T2 was placed after a column containing 3 g of Ag@ZSM-5.
- Tenax tube T3 was placed after a column containing 3 g of Ag@ZSM-5, which was then eluted at 623 K with a nitrogen flow, in order to determine if the compounds are only physisorbed or if they react with the silver particles.

Figure S4 (supporting information) schematizes these experiments and the operating conditions. From the difference between the Tenax tubes, we can easily observe that the four organic chlorides are adsorbed onto the Ag@ZSM-5 and do not desorb even at 623 K. We can thus conclude that they all react with silver nanoparticles and should form strongly adsorbed species, which are likely chemically bonded, as well as an AgCl phase. At this stage, we cannot rule out the possibility that other Cl-VOCs, such as inorganic Cl-containing compounds (Cl_2 , HCl), may be present in the feed and may also react with the silver nanoparticles.

Based on these results, a synthetic gas containing 5 ppm of Xe, and 10 ppb each of 1,1,1-trichloroethane, tetrachloromethane, and tetrachloroethylene in nitrogen was prepared and used hereafter as a model contaminated feed to permit a reproducible aging study in representative conditions.

2.3. Regeneration Temperature of Ag@ZSM-5

In order to use the Ag@ZSM-5 in process conditions and to prevent the loss of adsorption capacity observed in the previous section, we studied different temperatures of regeneration over the course of the TSA process and desorption step.

2.3.1. Heat Treatment Effect

We assumed that a heat treatment at high temperature might degrade the adsorbent regardless of the presence or absence of Cl-VOCs. Before considering the regeneration of a degraded sample, the effect of a heat treatment alone on the Ag@ZSM-5 adsorption capacity was studied (in the absence of Cl-VOCs) (Figure 4).

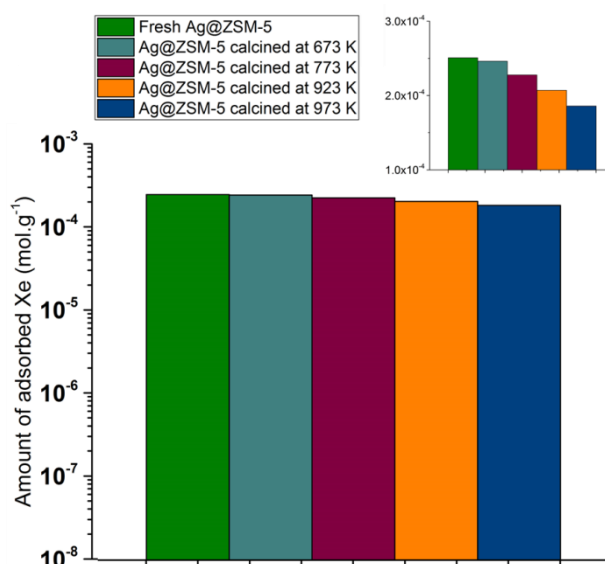


Figure 4. Xenon adsorption capacity at 5 ppm (298 K) on Ag@ZSM-5 calcined at several temperatures (from 623 K to 973 K). Y-axis in a log scale; (insert) zoom with linear scale.

Figure 4 highlights a slight but significant loss of adsorption capacity from 298 K (no heating) to 973 K. Indeed, for a xenon pressure of 5×10^{-4} kPa (corresponding to 5 ppm), the difference in adsorption capacity is equal to 25.6%, and only 1.4% between the fresh sample and the one calcined again at 673 K.

The melting point of silver is 1235 K [21], but we observe a change in adsorption performance for temperatures above 673 K. This agrees with the observations made by Tammann [22], which indicates that a solid-state compound becomes reactive when its temperature exceeds half of its melting temperature ($1235/2$ in K). Based on this conclusion, the main hypothesis is that heat energy enables silver nanoparticles to migrate and grow at temperatures above 673 K. Above this temperature, the active surface of the silver nanoparticles decreases by sintering, which explains this capacity loss. This sintering phenomenon could be due to Ostwald ripening and/or particle migration and coalescence [23,24]. While the migration of nanoparticles in the zeolite porous network can hardly be monitored, we can confirm a sintering phenomenon occurring at the surface of a zeolite crystal by means of STEM observations (Figure 5). Starting from room temperature with many small nanoparticles

at the surface, the silver sintered to form large particles at 623 K. This sintering phenomenon can be observed below 673 K.

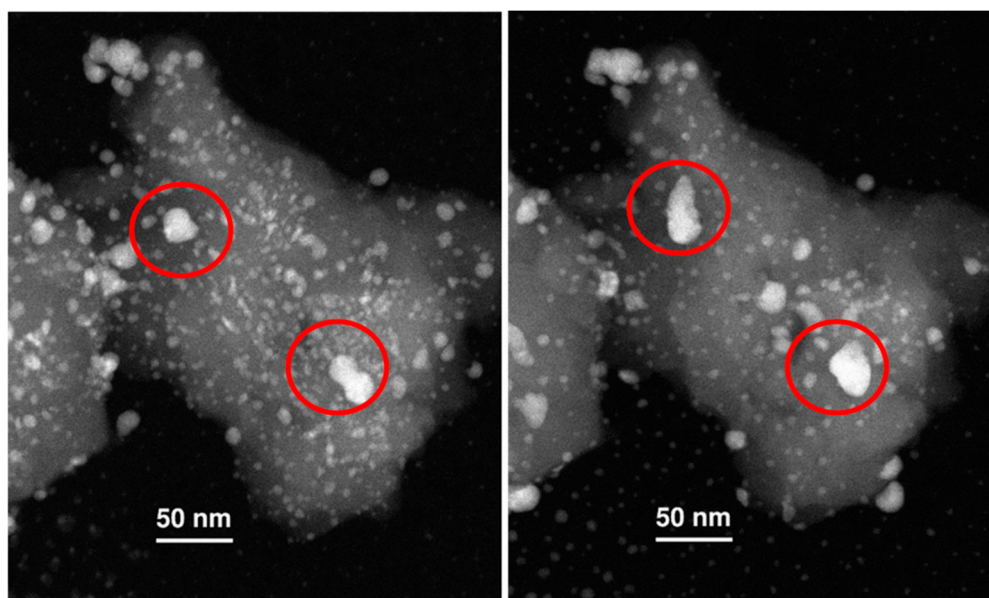


Figure 5. Scanning Transmission Electron Microscopy—High Angle Annular Dark Field (STEM-HAADF) images showing the sintering mechanism suffered by the fresh Ag@ZSM-5 sample under 1 mbar of N₂ with a 4 K/min temperature ramp from room temperature (**left**) to 623 K (**right**).

To limit silver nanoparticle migration and sintering, the temperature of 623 K was selected for the regeneration step.

2.3.2. Study of the Regeneration of Ag@ZSM-5 at 623 K

The degraded sample (by aging with the model CI-VOCs stream) presented in the previous section was heated under nitrogen at 623 K. The adsorption isotherms performed on this sample before and after the heat treatment are represented on Figure 6.

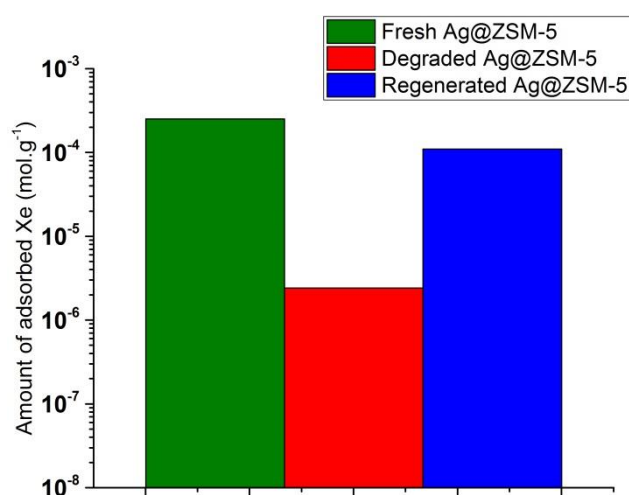


Figure 6. Xenon adsorption capacity at 5 ppm for the fresh (**green**), degraded (**red**), and regenerated (**blue**) Ag@ZSM-5. Plot is indicated in a log scale.

Starting from the degraded zeolite with a xenon adsorption capacity of $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$, the heat treatment allowed the recovery of most of its capacity: $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$. This regenerated sample is

close to the fresh zeolite with xenon capacities higher than 10^{-4} mol·g⁻¹. We assumed that the heat treatment under N₂ would evacuate most of the chloride and clean the surface of the nanoparticles. After the heat treatment under nitrogen at 623 K, the chloride content decreased from 0.40 wt.% to 62 ppmw (Table 2).

Table 2. Elemental analyses of chloride in fresh, degraded, and regenerated Ag@ZSM-5 samples.

Sample	Cl
Fresh Ag@ZSM-5	<5 ppmw
Degraded Ag@ZSM-5	0.40 wt.%
Regenerated Ag@ZSM-5	62 ppmw

The XRD analyses, represented in Figure 7, are consistent with this evacuation of chloride compounds upon the heat treatment under nitrogen. The peak at 32° that corresponds to AgCl is hardly visible.

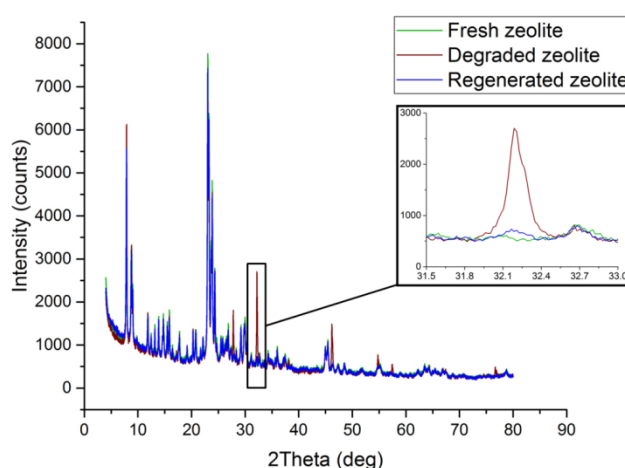


Figure 7. XRD patterns of fresh (green), degraded (red), and regenerated (blue) zeolite samples; (insert) zoom on the range 31.5–33° to highlight one peak of the AgCl Chlorargyrite CFC (PDF 85-1355).

Following the same logic as in Section 2.1.2, 62 ppm corresponds to 1.9×10^{-5} mol_{Cl}/g_{Ag} (with a silver content of 9 wt.% in Ag@ZSM-5), and is therefore very inferior to the amount of silver at the surface of the particles (1×10^{-3} mol_{Ag}/g_{Ag}). This result means that a considerable part of the active surface of the silver nanoparticles is available for xenon adsorption. Indeed, this amount of chloride is insufficient to cover the surface of all the silver nanoparticles: it can occupy only around 2% of the silver adsorption sites. As a first approximation, it is possible to consider that the presence of a chloride will disturb not only the silver atom with which it is linked, but also the four direct neighbors (Face Centered Cubic FCC network). Thus, considering that 10% ((4 + 1) × 2 %) of the silver sites are incapable of adsorbing xenon, this corresponds to an adsorption capacity of 2.3×10^{-4} mol·g⁻¹ (90% of the fresh zeolite adsorption capacity). This capacity being much higher than that obtained experimentally (1.1×10^{-4} mol·g⁻¹); this means either that the presence of a chloride disrupts much more than the four direct neighbors, or that another phenomenon such as sintering also explains the loss of capacities (or a combination thereof).

It is therefore possible to regenerate most of the xenon adsorption capacities by using a heat treatment under nitrogen flow. With a temperature of 623 K, there is still a slight amount of chloride in the zeolite that could be accumulated over a number of cycles, but a higher temperature would also reduce the performances by promoting sintering mechanisms.

2.4. Validation of Regeneration Process under TSA Cycles

The deactivation mechanisms and the identification of the chlorinated compounds responsible for this deactivation were verified using a bench test with breakthrough curves in a TSA cycling process.

The adsorption capacity equilibrium is determined for a given gas from the breakthrough curve by integrating the time-resolved signal until the time at which the gas mole fraction at the outlet reaches the inlet mole fraction. Different breakthrough curves are represented in Figure 8 to highlight the shift of the curves over the course of the cycles for the sample exposed to chlorinated compounds.

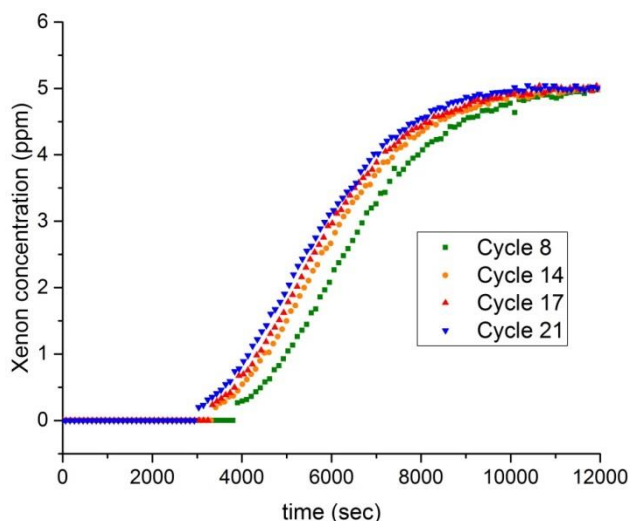


Figure 8. Breakthrough curves obtained at different cycles (room temperature) for a gas mixture containing 5 ppm of xenon in nitrogen with 10 ppb each of 1,1,1-trichloroethane, tetrachloromethane, and tetrachloroethylene. The flow rate is 80 mL/min, while the adsorbent mass is around 0.3 g.

For each breakthrough curve, the uncertainty was evaluated and corresponds to the usual propagation error law with the relevant parameters: the time resolution of the gas chromatography device and its measurement, the flow rate, the dead volumes, and the mass of adsorbent. The uncertainty bar was then slightly increased and fixed at 4%. The results of the two aging processes performed with or without the chlorinated compounds are presented in Figure 9.

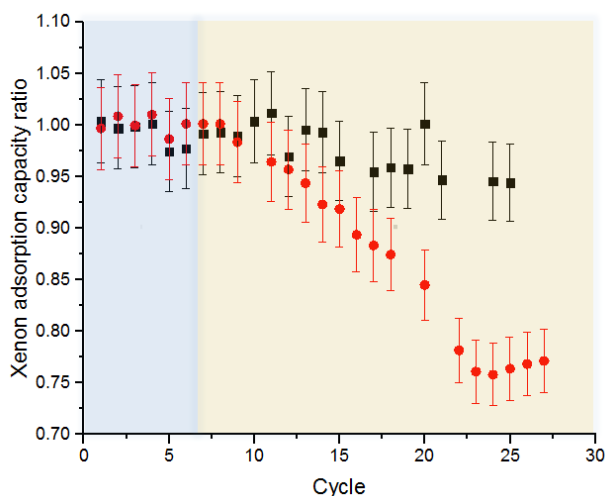


Figure 9. Aging of two Ag@ZSM-5 columns with and without chlorinated organic compounds. The blue background corresponds to the first phase with a contact time of 4 hours and a flow rate of 80 mL/min; the red background corresponds to a contact time of 19 h and a flow rate of 160 mL/min.

While the xenon adsorption capacities remain almost stable over the different cycles for the mixture containing only xenon and nitrogen, the performance of the zeolite decreases in the presence of chlorinated compounds. Initially, the chlorinated compounds were brought to contact only during the xenon breakthrough—which means a contact time of 4 hours at 80 mL/min. However, because the concentration of the chlorides was very low, their amount was insufficient to initiate a clear degradation. Moreover, the elemental analyses and the heat treatment impact show that a large proportion of the chlorinated compounds are evacuated upon each regeneration step. Starting from cycle 6, therefore, the flow rate and the duration were progressively increased (after the breakthrough) to reach a contact time of 19 h and a flow rate of 160 mL/min, and quickly the xenon adsorption capacities started to decrease. This experiment thus highlights the impact of the identified chlorinated compounds on the Ag@ZSM-5 zeolite. It seems that there is a mixture of two contributions: the reaction of gas with solid to produce an inactive phase (AgCl) and the sintering of silver nanoparticles promoted by the chlorinated compounds. These two contributions cannot be distinguished in this study, because regeneration at a high temperature is needed to perform a breakthrough experiment. It is possible to describe the degradation on the basis of the duration of contamination and the flow rate (amount of chlorinated compounds passed through the column) or the sintering with the number of regeneration steps. Moreover, even if the regeneration step makes it possible to reduce the amount of chlorine in the zeolite, part of the chlorine may be accumulated over the course of the cycles. This experiment can indeed be paralleled with the results of Sections 2.1 and 2.3: A slight accumulation of Cl, as revealed by elemental analyses, could be responsible for the decrease in xenon adsorption capacity.

All of these results suggest the following deactivation mechanism: During the contamination step, chloride compounds react with silver and form silver chloride according to a vapor-solid type reaction as described by Bartholomew [23]. Then, during the regeneration step, silver chloride is regenerated into silver. The regeneration enables the adsorbent to recover its performance in terms of xenon uptake, but a small amount of silver chloride is accumulated over the cycles and leads to a progressive deactivation of the silver nanoparticles. In addition to this vapor-solid reaction, a sintering effect promoted by the formation of AgCl could explain the coarsening observed. Indeed, with the melting point of silver chloride being lower than that of silver (728 K for AgCl versus 1235 K for silver), we can assume that the sintering of AgCl nanoparticles would be facilitated.

3. Materials and Methods

3.1. Sample Preparation

3.1.1. Adsorbent Synthesis

The Ag@ZSM-5 adsorbent was prepared according to the method previously described in Deliere et al. [15,20]. In brief, the preparation of Ag@ZSM-5 consisted of an ionic exchange between a suspension of Na-ZSM-5 zeolite (Tosoh ©, Tokyo, Japan; Si/Al = 14.5) and an aqueous solution of silver nitrate (Alfa Aesar ©, Ward Hill, MA, USA), followed by a drying step and a heat-treatment step under N₂ at 673 K for 4 hours in order to generate silver nanoparticles. The resulting Ag@ZSM-5 was pressed into pellets, ground, sieved to a 315–500 µm fraction, and used as such in the separation columns.

3.1.2. Degradation and Regeneration Steps

In order to study the influence of Cl-based contaminants present in the air, two samples were aged in the column using different gas mixtures and temperature conditions, and were then compared with a fresh sample.

- The “fresh sample” corresponds to the Ag@ZSM-5 zeolite after heat treatment at 673 K in N₂ as reported above.
- The “degraded sample” corresponds to Ag@ZSM-5 exposed to Cl-containing VOCs. The degradation protocol consists in feeding a column of fresh zeolite with a Cl-VOC concentrated

stream. In order to concentrate the airstream with relevant VOCs encountered in the SPALAX system, atmospheric air was treated by six nitrogen generator membranes (UBE N₂ Separator, UBE©, Tokyo, Japan) [25]. The degradation protocol was applied for a column filled with 13 g of fresh Ag@ZSM-5 at room temperature under a flow of air treated by membranes at 300 NL.h⁻¹ for 168 h.

- The “regenerated sample” corresponds to the degraded sample mentioned above, which is then regenerated in a column by means of heat treatment in N₂. The regeneration gas was nitrogen (BIP grade, Air Products©, Allentown, PA, USA) under a flow of 200 NL.h⁻¹ for 48 h. After a study of the temperature effect (detailed below), the temperature chosen for the validation using a cyclic TSA process was 573 K.

The specific times used for degradation (168 h) and regeneration (48 h) have been chosen so as to wean off the effects of kinetics. These times have not been optimized but are long enough to provide enough chlorinated compounds or to evacuate them respectively.

3.1.3. Heat Treatments

Starting from a fresh sample of Ag@ZSM-5, various samples were prepared by inflicting an additional heat treatment for 6 hours, in order to study the influence of temperature regeneration on this adsorbent. After the heat treatment at 673 K for the preparation of the adsorbent, Ag@ZSM-5 was heated again from room temperature to a set temperature at 15 K min⁻¹ and then kept hot for 6 hours in a tubular oven under N₂ atmosphere (BIP grade, Air Products ©, Allentown, PA, USA). The tubular oven was then cooled to room temperature. This study was carried out at four different temperatures: 673, 773, 923, and 973 K.

3.2. Experimental Techniques

3.2.1. Isothermal Adsorption Experiments

Xenon isotherms were performed using a Belsorp-Max apparatus (Bel, Tokyo, Japan) with 5.0 grade xenon (Nexeco Air, Leersum, Netherlands). This apparatus is a Sievert-type system that is equipped with three staged pressure sensors (0.1 Torr, 10 Torr, and 1000 Torr) to measure the pressure down to 6×10^{-3} Pa, which corresponds to 0.06 ppm. The temperature was regulated by a thermal bath at 298 K. The typical sample mass was around 0.4 g. Prior to adsorption measurements, the samples were outgassed under vacuum: 10⁻² kPa at 623 K for 4 hours, and then 10⁻⁵ kPa at 623 K for 16 h. The set-up parameters used for the adsorption isotherm measurements (including equilibrium conditions) can be found in Daniel et al. [14]. The adsorption equilibrium was assumed to be reached when the pressure variation was less than 0.3% after 300 s.

3.2.2. XRD Analyses

X-ray diffraction (XRD) powder patterns were recorded at 2θ between 5 and 80° with Cu Kα1 (λ = 1.5406 Å), using a D8 Advance A25 device (Bruker ©, Billerica, MA, USA). They were used to identify the crystalline structure of the nanoparticles [26].

3.2.3. XPS Analyses

In order to confirm the observation of the XRD analysis, the fresh and degraded samples were characterized with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A monochromatic, Al Kα (1486.6 eV) x-ray source was used in the XPS measurements (15 kV × 15 mA = 225 W) using an AXIS ULTRA DLD (Kratos Analytical ©, New York, NY, USA).

3.2.4. Elemental Analyses

Chlorine was quantified by subjecting samples prepared in a Schöniger flask to an ionic chromatography analysis (experimental uncertainty $\pm 5\%$). The silver loading was measured by ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry; uncertainty $\pm 3\%$). The results of the elemental analyses are given in mass units.

In order to identify and quantify the concentration of organochlorine compounds in the air used herein, air samples were adsorbed in Tenax concentrator tubes. The compounds were then detected with a quadrupole mass spectrometer upon thermal desorption.

3.2.5. STEM Analyses

The HAADF-STEM observations (environmental mode) were performed on an FEI TITAN environmental microscope (ETEM 80–300 keV) equipped with a spherical aberration corrector for the objective lens. In order to analyze the samples in relevant conditions, each sample was placed in the microscope, and then the temperature was increased from room temperature to 623 K with a ramp of 4 K/min while maintaining a constant pressure of 1 mbar of N_2 .

3.3. Bench Test for Aging of Ag@ZSM-5

To verify the influence of the chlorinated VOCs identified in the air on the aging of Ag@ZSM-5, dynamic chromatographic separations, hereinafter referred to as breakthroughs, were performed. The experimental set-up used in the present work to obtain breakthrough curves for Xe is illustrated in Figure S5 (supporting information). The breakthrough curves were carried out at ambient temperature in a column (6.28 mm internal diameter \times 50 mm height) containing about 0.3 g of adsorbent. Three gases were used for this test: nitrogen (BIP grade, Air Products©, Allentown, PA, USA) for the regeneration step; a mixture of 5 ppm of xenon in nitrogen (blank); and a bottle of 5 ppm of xenon in nitrogen with 10 ppb each of 1,1,1-trichloroethane, tetrachloromethane, and tetrachloroethylene (both prepared by Air Products ©).

First, the column was activated with N_2 at 573 K for 2 hours and cooled at 300 K for 1 hour. Then the gas mixtures containing xenon (with or without the presence of Cl-VOCs) were used at 300 K to perform the breakthrough until the saturation zone was reached (around four hours). Initially, the column was closed after the breakthrough until the next cycle, but then, in order to accelerate the deactivation phenomenon with chlorinated compounds, the duration and flow rate of gas circulation after the breakthrough were modified (from zero to 15 h, and from 80 mL/min to 160 mL/min). In order to unravel the origin of the decay in capacity over the course of the cycles, the same process conditions were applied in parallel on two columns of Ag@ZSM-5. Twenty-five breakthroughs with a xenon-in-nitrogen mixture were performed on the first column, while 27 breakthroughs were performed on the second column with a mixture of xenon and chlorinated organic compounds in nitrogen. For the regeneration and breakthrough steps, the gas mixtures were passed through the column at a flow rate of 80 mL/min. The xenon concentrations at the column outlet were determined by using gas chromatography coupled with a thermal conductivity detector (VARIAN, 490-GC).

3.4. Molecular Simulation

In order to compare the adsorption of xenon on silver nanoparticles and silver chloride nanoparticles, molecular simulation—namely the Grand Canonical Monte Carlo method—was performed following the same conditions as those presented in Deliere et al. [15,20].

3.4.1. Preparation of AgCl Nanoparticles for Simulation

First, silver chloride nanoparticles were built from a large face-centered cubic (FCC) structure of crystalline silver chloride with a lattice parameter equal to 5.622 Å. Silver chloride nanoparticles with a

diameter of 2, 3, 4, and 5 nm were simulated, and each one was placed in a cubic simulation box at least twice as large as the nanoparticle. The nanoparticles were then thermally relaxed at 500 K.

3.4.2. Grand Canonical Monte Carlo Simulations

Xenon adsorption was simulated by means of Monte Carlo simulations in the Grand Canonical ensemble (GCMC). This stochastic method simulates a system with a constant volume V in equilibrium with an infinite reservoir of gas molecules—Xe in this case—imposing its temperature and chemical potential (so that the gas pressure is also imposed). The Lennard-Jones potentials used to model the interaction between the xenon atoms and the atoms of the silver chloride nanoparticles are gathered in Table 3. While some coefficients were found in the literature, the others were obtained using the Lorentz combination rules from like-atom parameters. Xenon adsorption on the silver chloride nanoparticles was studied in the pressure range from 10^{-6} to 100 kPa and compared with the results obtained by Deliere et al. for silver nanoparticles [15].

Table 3. Lennard-Jones parameters used in this work ^a.

		σ (Å)	ϵ (K)	Ref
Ag ⁺	Ag ⁺	2.186	54.34519	LB
Cl ⁻	Cl ⁻	3.934	419.3958	LB
H ₂ O (SPCE)	H ₂ O (SPCE)	3.166	78.17659	[27]
Xe	Xe	3.849	281	[28]
Ag ⁺	H ₂ O (SPCE)	2.676	65.18068	[29]
Cl ⁻	H ₂ O (SPCE)	3.55	181.0716	[29]
Ag ⁺	Xe	3.0175	123.5759	LB
Cl ⁻	H ₂ O (SPCE)	3.8915	343.2932	LB

^a LB indicates that the Lennard-Jones parameters were obtained using the Lorentz-Berthelot combining rules.

4. Conclusions

We studied the effects of temperature and the presence of chloride compounds on the xenon adsorption capacity of Ag@ZSM-5. It was shown that some chlorides present in the air react with the silver Ag⁰ nanoparticles at room temperature (vapor-solid reaction), which deactivates the strong adsorption sites (silver nanoparticles) and favors their sintering during the regeneration phase at 573–623 K. This study has shown by experimental and simulation methods that the formation of a silver chloride phase is critical for xenon adsorption, and a priori for noble gases more generally. Regarding the effect of the temperature, the isotherms show that there is no critical loss of adsorption capacity below 973 K, but the performances slightly decrease due to crystallite growth via a sintering mechanism. This result inspired a heat treatment study in the aim of recovering the xenon adsorption capacities of the material. This work revealed that a regeneration temperature at 623 K under nitrogen is able to evacuate most of the chlorides, but a small part is still accumulated over the course of the cycles. Finally, the use of a cyclic TSA process in the presence or absence of Cl-containing compounds demonstrated a slow loss of xenon adsorption capacities. It seems that there is a mixture of two contributions: the reaction of gas with solid to produce an inactive phase (AgCl) and the sintering of silver nanoparticles promoted by the chlorinated compounds.

Since Ag@ZSM-5 is a very promising material for xenon adsorption, this study could help to develop a process that would decrease the production cost of this rare gas and in turn encourage its more widespread use. The results of this study may also be relevant to any silver-doped material, whether zeolite-supported or not, since the reactive phase in our case is composed of nanoparticles. Thus, important catalytic reactions such as epoxidation [30] or DeNO_x [31] that use this kind of material may encounter similar complications, since air is involved in these processes.

A detailed study on silver particle migration and sintering fostered by Cl will be published elsewhere [32,33].

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4344/9/8/686/s1>. Figure S1: X-ray photoelectron (XPS) measurement results recorded for the fresh (A) and degraded (B) Ag@ZSM-5 samples. While peak 1 and 2 correspond to silver, peak 3 and 4 are characteristic of an AgCl phase, Figure S2: Amount of silver (mol) at the surface of the nanoparticles per gram of silver and according to the particle size, Figure S3: Analysis at the membrane gas outlet of the organic chlorinated compounds. Gas analysis screening consisting of the adsorption of compounds for 2 h onto Tenax tube followed by thermodesorption and gas chromatography coupled to mass spectrometry, Figure S4: Schematic representation of the Tenax tubes preparation for the identification of Cl-COV in the process gas, Figure S5: Schematic representation of the breakthrough experiments on adsorptive materials. (a) The column (50 mm long × 6 mm inner diameter) used for the breakthrough experiments is filled with the adsorbent (Ag@ZSM-5) and plugged with cotton and a steel mesh at each end. The steel tube is shown in grey while the steel mesh is in darker grey, the cotton in white and the adsorbent in speckled orange. (b) The experimental set-up is composed of the adsorption column as the central element positioned in a chromatographic oven used to precisely control the temperature during the breakthrough experiments. The gas is injected at a given pressure (air liquid valve) and flow (Bronkhorst controller El Flow: 80 mL/min) in the column by the head and exits at the bottom. The flow is then sent towards the gas chromatograph (VARIAN, 490-GC). This device is connected to a computer for signal acquisition and processing.

Author Contributions: All authors contributed to the preparation of the manuscript. The final version of the manuscript was approved by all authors. Conceptualization, A.M., G.C. and L.D.; Validation, S.T., B.C. and D.F.; Investigation, A.M., A.A., C.G., G.C. and B.C.; Resources, V.T., G.C., L.R. and L.C.; Writing—review and editing, A.M. and D.F.; Supervision, D.F.; Project administration, A.M., S.T. and D.F.

Funding: This research received no external funding.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Dubasov, Y.V.; Popov, Y.S.; Prelovskii, V.V.; Donets, A.Y.; Kazarinov, N.M.; Mishurinskii, V.V.; Popov, V.Y.; Rykov, Y.M.; Skirda, N.V. The APIKC-01 Automatic Facility for Measuring Concentrations of Radioactive Xenon Isotopes in the Atmosphere. *Instrum. Exp. Tech.* **2005**, *48*, 373–379. [[CrossRef](#)]
2. Cullen, S.C.; Gross, E.G. The Anesthetic Properties of Xenon in Animals and Human Beings, with Additional Observations on Krypton. *Science* **1951**, *113*, 580–582. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Fraissard, J.; Ito, T. ¹²⁹Xe n.m.r. study of adsorbed xenon: A new method for studying zeolites and metal-zeolites. *Zeolites* **1988**, *8*, 350–361. [[CrossRef](#)]
4. Le Petit, G.; Douysset, G.; Ducros, G.; Gross, P.; Achim, P.; Monfort, M.; Raymond, P.; Pontillon, Y.; Jutier, C.; Blanchard, X.; et al. Analysis of Radionuclide Releases from the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident Part I. *Pure Appl. Geophys.* **2014**, *171*, 629–644. [[CrossRef](#)]
5. Achim, P.; Monfort, M.; Le Petit, G.; Gross, P.; Douysset, G.; Taffary, T.; Blanchard, X.; Moulin, C. Analysis of Radionuclide Releases from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident Part II. *Pure Appl. Geophys.* **2014**, *171*, 645–667. [[CrossRef](#)]
6. Topin, S.; Greau, C.; Deliere, L.; Hovesepian, A.; Taffary, T.; Le Petit, G.; Douysset, G.; Moulin, C. SPALAX new generation: New process design for a more efficient xenon production system for the CTBT noble gas network. *J. Environ. Radioact.* **2015**, *149*, 43–50. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Le Petit, G.; Cagniant, A.; Gross, P.; Douysset, G.; Topin, S.; Fontaine, J.P.; Taffary, T.; Moulin, C. SpalaxTM new generation: A sensitive and selective noble gas system for nuclear explosion monitoring. *Appl. Radiat. Isot.* **2015**, *103*, 102–114. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Crawford, P.G. Zeolite Membranes for the Separation of Krypton and Xenon from Spent Nuclear Fuel Reprocessing Off-Gas. Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, USA, 2013.
9. Häussinger, P.; Glatthaar, R.; Rhode, W.; Kick, H.; Benkmann, C.; Weber, J.; Wunschel, H.-J.; Stenke, V.; Leicht, E.; Stenger, H. Noble Gases. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2000; ISBN 978-3-527-30673-2.
10. Kerry, F.G. *Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007; ISBN 978-1-4200-0826-5.

11. Fontaine, J.P.; Pointurier, F.; Blanchard, X.; Taffary, T. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring. *J. Environ. Radioact.* **2004**, *72*, 129–135. [CrossRef]
12. Munakata, K.; Kanjo, S.; Yamatsuki, S.; Koga, A.; Ianovski, D. Adsorption of Noble Gases on Silver-mordenite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2003**, *40*, 695–697. [CrossRef]
13. Kuznicki, S.M.; Ansón, A.; Koenig, A.; Kuznicki, T.M.; Hastrup, T.; Eyring, E.M.; Hunter, D. Xenon Adsorption on Modified ETS-10. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1560–1562. [CrossRef]
14. Daniel, C.; Elbaraoui, A.; Aguado, S.; Springuel-Huet, M.A.; Nossov, A.; Fontaine, J.P.; Topin, S.; Taffary, T.; Deliere, L.; Schuurman, Y.; et al. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites: Characterization of Very Strong Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15122–15129. [CrossRef]
15. Deliere, L.; Topin, S.; Coasne, B.; Fontaine, J.P.; De Vito, S.; Den Auwer, C.; Solari, P.L.; Daniel, C.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. Role of Silver Nanoparticles in Enhanced Xenon Adsorption Using Silver-Loaded Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25032–25040. [CrossRef]
16. Monpezat, A.; Topin, S.; Deliere, L.; Farrusseng, D.; Coasne, B. Evaluation Methods of Adsorbents for Air Purification and Gas Separation at Low Concentration: Case Studies on Xenon and Krypton. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 4560–4571. [CrossRef]
17. Munakata, K.; Fukumatsu, T.; Yamatsuki, S.; Tanaka, K.; Nishikawa, M. Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon, Nitrogen and Their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1999**, *36*, 818–829. [CrossRef]
18. El-Roz, M.; Telegeiev, I.; Mordvinova, N.E.; Lebedev, O.I.; Barrier, N.; Behilil, A.; Zaarour, M.; Lakiss, L.; Valtchev, V. Uniform Generation of Sub-Nanometer Silver Clusters in Zeolite Cages Exhibiting High Photocatalytic Activity under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28702–28708. [CrossRef]
19. Severance, M.; Dutta, P.K. Evolution of Silver Nanoparticles within an Aqueous Dispersion of Nanosized Zeolite Y: Mechanism and Applications. Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp5074957> (accessed on 23 April 2019).
20. Deliere, L. Adsorption et Séparation des Gaz Rares sur des Adsorbants Dopés à L'argent. Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard–Lyon, Lyon, France, 2015.
21. Johnstone, A.H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed.; Chief, R.C., Weast, C.R.C., Eds.; CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, USA, 1988; p. 2400, ISBN 0-8493-0369-5. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, *50*, 294–295. [CrossRef]
22. Tammann, G. *Lehrbuch der Metallkunde*, 4th ed.; Verlag Voss: Berlin, Germany, 1929.
23. Bartholomew, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *212*, 17–60. [CrossRef]
24. Hansen, T.W.; DeLaRiva, A.T.; Challa, S.R.; Datye, A.K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730. [CrossRef]
25. Koros, W.J.; Paul, D.R. *Current Aspects of Membranes-Based Separation of Gases*; Chenoweth, M.B., Ed.; Hardwood Academic Publishers: New York, NY, USA, 1984; Volume 5.
26. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Von Der Ges. der Wiss. Zu Göttingen Math. Phys. Kl.* **1918**, *2*, 98–100.
27. Berendsen, H.J.C.; Grigera, J.R.; Straatsma, T.P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269–6271. [CrossRef]
28. Pellenq, R.J.M.; Nicholson, D. Grand Ensemble Monte Carlo Simulation of Simple Molecules Adsorbed in Silicalite-1 Zeolite. *Langmuir* **1995**, *11*, 1626–1635. [CrossRef]
29. Zarzycki, P.; Kerisit, S.; Rosso, K.M. Molecular Dynamics Study of the Electrical Double Layer at Silver Chloride–Electrolyte Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8905–8916. [CrossRef]
30. Cheng, L.; Yin, C.; Mehmood, F.; Liu, B.; Greeley, J.; Lee, S.; Lee, B.; Seifert, S.; Winans, R.E.; Teschner, D.; et al. Reaction Mechanism for Direct Propylene Epoxidation by Alumina-Supported Silver Aggregates: The Role of the Particle/Support Interface. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 32–39. [CrossRef]
31. Liu, Z.; Ihl Woo, S. Recent Advances in Catalytic DeNOX Science and Technology. *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 43–89. [CrossRef]

32. Ouyang, R.; Liu, J.-X.; Li, W.-X. Atomistic Theory of Ostwald Ripening and Disintegration of Supported Metal Particles under Reaction Conditions. Available online: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja3087054> (accessed on 11 March 2019).
33. Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J. Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms, and Treatment. In *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; pp. 260–336, ISBN 978-0-471-73007-1.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Migration and Growth of Silver Nanoparticles in Zeolite Socony Mobil 5 (ZSM-5) Observed by Environmental Electron Microscopy: Implications for Heterogeneous Catalysis

Arnaud Monpezat,[†] Sylvain Topin,[†] Vincent Thomas,[†] Céline Pagis,[‡] Mimoun Aouine,[‡] Laurence Burel,[‡] Luis Cardenas,[‡] Alain Tuel,[‡] Annie Malchère,[§] Thierry Epicier,[§] David Farrusseng,[‡] and Lucian Roiban^{*,§}

[†]CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, Cedex, France

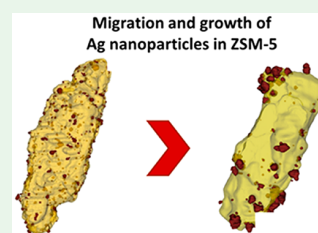
[‡]Université Lyon, IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon I, UMR 5256, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne, France

[§]Université Lyon, INSA-Lyon, Université Claude Bernard Lyon I, MATEIS, UMR 5510, CNRS, 7 Avenue Jean Capelle, F-69621 Villeurbanne, Cedex, France

Supporting Information

ABSTRACT: Silver metal nanoparticles are among the most widely studied nanoparticles. They are widely used heterogeneous catalysts used for many purposes such as antiseptics, hydrogenation, and carboxylation but also for the trapping of xenon in nuclear test and detection facilities. The catalytic activity and adsorption capacity of silver nanoparticles, which depend on their size distribution and dispersion on the support, generally decrease with time because of agglomeration of the metal into larger particles. In this study, we quantified the sintering process of silver nanoparticles supported on Zeolite Socony Mobil 5 (ZSM-5) zeolite. It was found that 85% of the sintering process of the silver nanoparticles was driven by Ostwald ripening. We found that silver nanoparticles are trapped in porous cavities that are meso- or macroporous defects in the zeolite. Although this phenomenon limits the amount of silver that diffuses to the zeolite external surface, it does not prevent the formation of large particles by atom migration. The presence of chloride reactants facilitates the sintering phenomenon by lowering the energy barrier. This finding provides a rational basis for the design of silver-containing zeolite-based heterogeneous catalysts.

KEYWORDS: silver particles supported on ZSM-5 zeolite, sintering mechanisms, Ostwald ripening, impact of contaminants, environmental transmission electron microscopy, fast electron tomography



1. INTRODUCTION

Silver nanoparticles are currently some of the most studied nanostructured materials. Nanometer-sized noble-metal particles are indeed very efficient for catalyzing numerous organic reactions.^{1–5} The metallic particles constitute the active sites of the heterogeneous catalysis and adsorption processes.^{6–8} In addition, silver nanoparticles are investigated for surface-enhanced Raman scattering and as luminescent materials⁹ and antibacterial agents.^{10,11}

Because the nanoparticle size and dispersion (i.e., the percentage of silver atoms at the surface of the nanoparticle) are the key criteria for determining the physical and chemical properties, there is a continuous quest to develop highly efficient methods for size-controlled silver cluster synthesis. That said, the instability of the nanometer-sized particles due to their tendency to aggregate irreversibly into larger nanoparticles is a recurrent problem. The use of confining scaffolds, such as the regular system of cages in a crystalline zeolite-type material, is often reported in the literature as an efficient solution for overcoming particle growth and migration at the surface, leading to losses of performance.^{12,13}

As a striking example, we have reported in a series of articles in which silver nanoparticles encapsulated in zeolites are very efficient adsorbents for xenon at the parts per million level for the application of atmospheric xenon concentration monitoring in the framework of the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons.¹⁴ We found that silver clusters and/or nanoparticles of 1–3 nm diameter in Zeolite Socony Mobil 5 (ZSM-5) zeolite at 9 wt % loading show a 43-fold increase in capacity and a 45-fold increase in selectivity for xenon/krypton separation¹⁵ with respect to the state-of-the-art adsorbent used commercially in the SPALAX process. Grand canonical Monte Carlo simulations showed that xenon is adsorbed at the surface of the silver clusters/nanoparticles supported by the zeolite. We found a strong correlation between the number of surface silver atoms and the number of adsorption sites at very low partial pressures of xenon.¹⁴ The smaller the silver particles, the higher the adsorption capacity at the parts per million level.

Received: July 26, 2019

Accepted: September 11, 2019

Published: September 11, 2019

While Ag^+ counteranions are “atomically” dispersed after Na^+ exchange in the starting Na-ZSM-5, consecutive heat treatments lead to a series of migration, clustering, reduction, and coalescence phenomena of metallic nanoparticles at the external surface of the zeolite or in extraframework porous defects.

For noble-gas separation in low concentration ranges, silver-loaded materials are currently the most efficient adsorbent reported in the literature. After several cycles of adsorption at room temperature and desorption at 300 °C, however, we have observed a slight decrease in the adsorption capacity that is concomitant with (1) the presence of chlorine on silver that arises from chlorine-containing volatile organic compounds (VOCs) and (2) an apparent growth of silver nanoparticles at the surface of the zeolite. This latter phenomenon is generally known as sintering.^{16–19} Because long-term stability is a critical parameter for a commercial product, it is of great importance to understand which mechanisms are responsible for deactivation of the catalytic materials in order to provide appropriate solutions.

Lately, environmental transmission electron microscopy (E-TEM)²⁰ has become a decisive tool for understanding the chemical activity of catalysts.^{21–23} Recent developments made it possible to achieve atomic resolution in environmental conditions,^{24,25} both in a dedicated E-TEM^{26,27} and in an environmental cell.²⁸ Environmental electron microscopy has been combined with electron tomography (ET),^{29–31} enabling the 3D study of materials under specific conditions through the development of fast ET.^{32,33} This last technique allows the reconstruction of the sample volume using tilt images recorded in 2–4 min with fast step-by-step tilting electron tomography (SBSET) or in several seconds with continuous rotation and recording electron tomography.^{33,34}

This study aims to provide a detailed examination of the sintering mechanisms responsible for the growth of silver nanoparticles in ZSM-5 zeolite under process conditions. In addition, we have quantified the amount of silver ions or small silver clusters that diffuse from the core to the surface of the zeolite crystals upon thermal treatment and determined whether the presence of chlorine facilitates the migration and/or sintering of silver nanoparticles to the surface. To this end, environmental high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (E-HAADF-STEM) combined with fast ET was used to quantify the amount of silver present at the surface (i.e., the migration of silver to the surface) as a function of the temperature.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Sample Preparation. To study the sintering mechanisms of the silver particles supported on ZSM-5 zeolite and the steps of the degradation phenomenon observed in a thermal-swing-adsorption (TSA) process, three samples were prepared. All Ag@ZSM-5 samples came from the same production batch. The ZSM-5 zeolite was purchased from Tosoh (Si/Al = 15). Starting from the sodium form of the ZSM-5 zeolite, a classic ion-exchange process was carried out using an aqueous solution of AgNO_3 . After stirring for 4 h at 353 K, the mixture was filtered, washed several times with deionized water, and then dried at room temperature. After the cationic exchange, the powder, which contained approximately 9 wt % silver, was treated at 673 K under a N_2 gas flow in order to generate encapsulated silver nanoparticles. Finally, the silver-containing zeolite powder was pressed, crushed, and sieved in order to obtain a granular fraction of diameter 315–500 μm . The preparation procedure is detailed in

previous publications.^{14,35} Two samples were aged and compared with an untreated adsorbent (Figure 1).

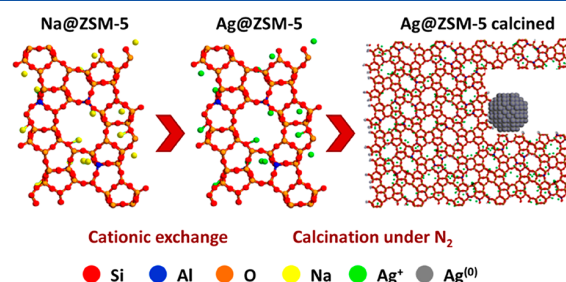


Figure 1. Synthesis method of the samples: the sodium ions (yellow) contained in the Na@ZSM-5 zeolite are exchanged with silver ions (green) during a cationic exchange. A calcination under N_2 at 673 K is then performed to generate encapsulated metallic silver nanoparticles (gray).

(a) The “fresh sample” was the silver-containing zeolite prepared as mentioned above. This sample was not placed in contact with chlorinated compounds.

(b) The “contaminated sample” was prepared by flowing air enriched with chlorinated compounds through a column of silver-containing zeolite for a period of 7 days. We identified four chlorine-containing VOCs in the air processed by a permeation membrane, namely, trichloromonofluoromethane, trichloroethane, tetrachloromethane, and tetrachloroethylene. The contaminated sample was neither heated nor regenerated. It contains an AgCl phase [X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron microscopy (XPS)] attributable to the reaction of chlorine compounds with the silver nanoparticles.

(c) The “degraded sample” was used for more than 10 weeks in a TSA process with adsorption steps at room temperature using the gas mixture containing chlorinated compounds, followed by desorption steps at 623 K. It was subjected to more than 70 adsorption–desorption cycles totaling more than 100 h at 623 K.

2.2. TEM Investigations. During the (E-)TEM experiments, particular attention has been paid to minimizing the electron beam influence of the different techniques in order to clearly identify the influence of the chlorinated reactants on silver particle sintering (see SI-1). Prior to TEM analysis, samples were ground in a mortar and pestle and diluted in alcohol. The solution was placed in an ultrasonic bath for 5 min, and droplets were deposited on a microscopy grid appropriate for the study (a MEMS SiN_x chip adapted for a DensSolutions heating holder or a 200-mesh holey-carbon copper grid adapted to the high-tilt Fischione 2020 holder). Before the experiments were started, any carbonaceous contamination was removed using 30 s of plasma cleaning in argon.

Conventional high-resolution HAADF-STEM observations, as well as the environmental mode and fast ET analyses, were performed on an FEI TITAN environmental microscope (80–300 keV) equipped with a spherical aberration corrector for the objective lens.

Fast ET was performed postmortem³⁶ under vacuum at room temperature on the fresh and degraded samples, using SBSET in bright-field TEM mode in order to differentiate between the original and final states of the sample. More details are presented in SI-2.

E-HAADF-STEM analyses were performed on the fresh and contaminated samples in order to determine the mechanisms responsible for nanoparticle growth and to evaluate the temperature beyond which the sintering process took place. Indeed, an image was recorded periodically in order to form a movie of the sintering mechanism. To reproduce the experimental process conditions *in situ*, the sample was placed under 1 mbar of N_2 , and the temperature was increased from room temperature to 623 K (350 °C) with a ramp of 4 K/min. The exact temperature ramp for the fresh and contaminated samples is presented in SI-3. Time lapse was performed by recording an image every 30 s on two different areas of each sample for 4 h for

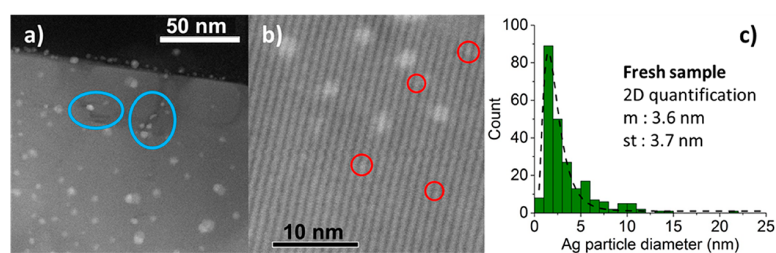


Figure 2. STEM images of the fresh Ag@ZSM-5 sample and the corresponding silver nanoparticle size distribution. The white dots represent the silver nanoparticles, and the gray background corresponds to the zeolite. (a) STEM image of an ultramicrotome slice with silver nanoparticles at the surface and in the zeolite bulk and crystallization defects surrounded with blue circles. (b) STEM image of an ultrathin slice with zeolite channels, nanoparticles, and silver species with a size below 1 nm (clusters) surrounded with red circles. (c) Size distribution of silver particles from about 1 to 25 nm for the fresh sample measured on the ultrathin sections.

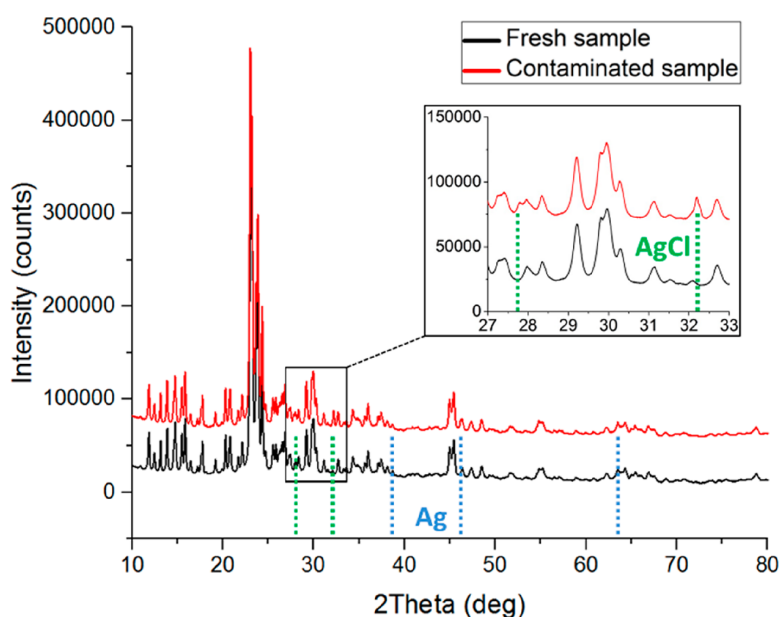


Figure 3. XRD patterns of the fresh Ag@ZSM-5 zeolite (black) and the contaminated sample (red), with the spectra of the contaminated sample shifted by 50000 counts for ease of viewing. Inset: zoom on the 27–33° range to highlight two peaks (green) of face-centered cubic (FCC) AgCl chlorargyrite (PDF 85-1355). The silver and AgCl peaks were indexed, while the others correspond to the ZSM-5 zeolite.

the contaminated sample and 3 h for the fresh one. The time difference between the two samples is explained by the fact that, after 3 h, the silver particles supported on the fresh sample had already sintered.

Several STEM images were also recorded beforehand in order to visualize the location, shape, and size of the silver nanoparticles on the different samples. These images made it possible to obtain a particle size distribution for the three samples, with the same resolution. In addition, in order to visualize smaller particles (which cannot be detected by SBSET because of the limited spatial resolution in 3D) and their dispersion within the zeolite volume, the samples were embedded in a resin, and then slices of 50 nm thickness were prepared with a LEICA ultramicrotome and analyzed in the STEM mode.

2.3. XRD Analyses. XRD measurements were performed on the fresh, contaminated, and degraded samples in order to highlight the formation of an AgCl phase during the contamination step and its elimination during the heating step. Powder XRD patterns were recorded between 10 and 80° (2θ) with Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), using a D8 Advance A25 device (Bruker). In order to reduce the noise and detect traces, the analysis time was extended to 40 h.

2.4. XPS. XPS was carried out on a Ag–Cl bond at the surface for both samples. High-resolution core levels of Ag 3d and Cl 2p were

recorded using the commercial instrument KRATOS DLD with a detection limit close to 0.1% atomic.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of Encapsulated Silver Nanoparticles in the Fresh Zeolite Sample. As a first step, it is important to underline the structure of the ZSM-5 zeolite exchanged with silver. This zeolite contains two sets of perpendicular channels of $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ and $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$. These intersecting channels constitute the microporosity of the material. For the commercial ZSM-5 zeolite used here, the zeolite grains contain defects that are associated with the formation of cavities of various sizes (from nanometer to micrometer). In this way, the crystallization defaults generate extra porosities that can be meso- and macroporous.

At the ion-exchange step, Na^+ ions are quantitatively replaced by Ag^+ ions, which are supported by elemental analysis (before 2.3 wt % sodium and after 9.0 wt % silver).³⁵ Then, during heat treatment at 673 K under N_2 , the migration of silver atoms/clusters and the reduction process occur.

High-resolution STEM was used to observe and characterize the silver species distributed in the fresh Ag@ZSM-5 sample.

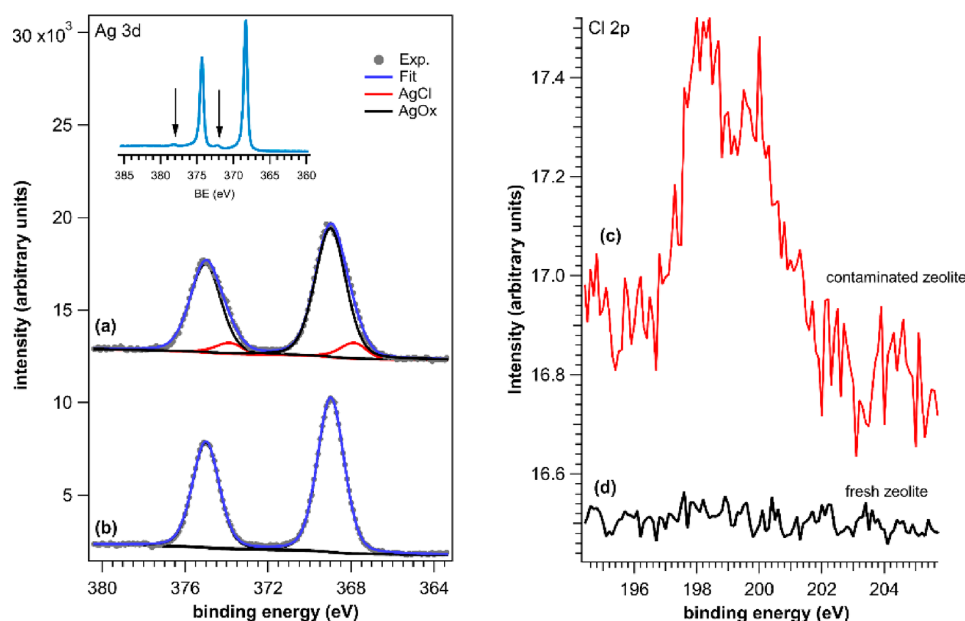


Figure 4. XPS spectra of Ag 3d and Cl 2p obtained for fresh (b and d) and contaminated (a and c) zeolites. Inset: Ag 3d level from silver foil treated by sputtering cycles of Ar⁺, in which the arrows indicate the presence of plasmon features. Parts a and b were adapted with permission from ref 40. Copyright 2019 MDPI AG.

The images obtained on an ultrathin section (ultramicrotomy) are displayed in Figure 2.

The resolution chosen for these images enables observation of the silver nanoparticles of 1–2 nm diameter at the surface of the zeolite grain but also in the volume of the zeolite (enclosed within the mesoporosity). Figure 2a shows an Ag@ZSM-5 grain supporting small silver nanoparticles. While some nanoparticles are at the surface, a large amount is trapped in the mesoporosity or in the zeolite bulk. Using an ultramicrotome slice of 50 nm thickness (Figure 2a,b), it is possible to observe many small nanoparticles (under 10 nm) trapped in the mesoporosity of the zeolite. Some large particles (bigger than 20 nm) at the surface are likely due to silver migration and sintering at the surface that occurred when the solid was treated at 673 K (calcination during preparation). Figure 2c shows the size distribution corresponding to the ultramicrotomy observations (fresh zeolite), with more than 200 particles measured manually. The mean size is 3.6 nm with a maximum between 1 and 2 nm, which is very consistent with the results of Deliere et al.³⁵ These STEM observations have also revealed the presence of small silver clusters (several atoms). Because these clusters have sizes at the limit of the STEM resolution, it is difficult to quantify them properly. Finally, these nanoparticles positioned at the surface and in the mesoporosity of the zeolite are responsible for the unmatched xenon adsorption capacities of this material. On the basis of this assessment, the following experiments were performed to monitor any modifications in the nature or form of the silver occurring during the adsorption or thermal desorption steps. It is interesting to study the sintering phenomena in order to understand whether these nanoparticles located in the crystal volume participate or not in the growth of the particles at the surface or whether the zeolite network definitely traps them and prevents their migration.

3.2. Characterization of the Silver Phase in the Contaminated Zeolite Sample. As mentioned in the

Material and Methods section, the contaminated sample was prepared by flowing air enriched with chlorinated compounds through the fresh zeolite for a period of 7 days. This sample was neither heated nor regenerated and therefore must contain the same nanometer-sized noble-metal particles at the surface and in the mesoporosity as the fresh zeolite. Nonetheless, a change in the nature of the silver was detected. Indeed, XRD patterns (reported in Figure 3) highlight the presence of face-centered cubic (FCC) metallic silver in the fresh Ag@ZSM-5 sample, whereas some new peaks corresponding to FCC AgCl chlorargyrite appear in the contaminated samples.

The observation of these phases remains consistent with the assumption that the chlorinated compounds are brought in during the adsorption step (contamination at room temperature) and are partly evacuated during the heating steps, leading to the return of clean and sintered silver particles. These results are also consistent with XPS and elemental analyses that have highlighted the presence of chlorinated compounds in the contaminated sample only (section 3.3 and SI-4).

Studying the sintering phenomenon on both a fresh sample and a contaminated sample is thus relevant because it can help to elucidate the influence of this contaminant on silver particle growth.

3.3. Surface Characterization of Silver Nanoparticles in the Fresh and Contaminated Zeolite Samples. XPS was carried out in order to gain insight about the presence of a Ag–Cl bond at the surface for both samples. The high-resolution core levels of Ag 3d and Cl 2p spectra were fitted into a combination of Voigt functions using as reference C 1s at 284.6 eV.

The XPS spectrum of Cl 2p shown in Figure 4d for encapsulated silver nanoparticles in the fresh zeolite sample has no detectable chloride complex. The Ag 3d level (Figure 4b) is symmetric with an overall full width at half-maximum (fwhm) of 1.52 eV for each spin-orbit located at 368.9 and 375 eV,

and each spin-orbit level can be fitted with only one component. The energy position at 368.9 eV for Ag 3d_{5/2} can be attributable to Ag⁰, although it is still higher with respect to bulk metallic Ag⁰ (368.3 eV; inset in Figure 4). However, this shift toward high energy (0.6 eV) can be explained by the low screening interaction and final-state effects induced by the different sizes of nanoparticles.^{37–39}

Parts a and c of Figure 4 reveal two well-resolved Ag 3d and Cl 2p levels recorded for the silver phase in the contaminated zeolite sample. From Cl 2p level (Figure 4c), the presence of chloride on the surface located at approximately 199.6 eV may be assigned to metallic chloride species. The Ag 3d level (Figure 4a) has an overall fwhm of 2.06 eV; therefore, two contributions are required to fit the spectrum. Two main contributions are detectable, and these features can be assigned to Ag⁰ at 369.0 eV and Ag–Cl located at 367.9 eV, where the last one is coherent with the presence of metallic chloride.

3.4. Study of Silver Sintering in Ag@ZSM-5 Zeolite. Identification of Sintering Mechanisms. The E-HAADF-STEM images recorded during the environmental (1 mbar of N₂ pressure and a temperature ramp) time lapse were assembled in stacks available in SI-5. By visual analysis of the stacks, it is possible to identify two well-known growth mechanisms described by Bartholomew (migration and coalescence) and Ostwald ripening.¹⁶ While Ostwald ripening involves the migration of atoms or molecular species from small particles to larger ones, the migration and coalescence mechanism involves particles diffusing on the surface of the support and meeting to form larger particles.^{16,17} These phenomena enable a reduction in free energy. While the movies are available in SI-5, some images have been extracted and are displayed as follows to show the migration and coalescence mechanism (Figure 5) and Ostwald ripening (Figure 6) of the silver particles supported by the contaminated sample. The images were extracted at different times with a zoom on the same area of the sample marked with a red ellipse.

By analyzing the movies showing the sintering process of silver on the fresh and contaminated samples, we quantified the sintering phenomena. On a projected surface area of 77035 nm² of the contaminated sample, around 165 sintering events were quantified, among which 25 (15%) were due to coalescence and 140 (85%) were due to Ostwald ripening. As mentioned above, because of the high silver loading (around 9 wt %), many silver particles are dispersed on the SiNx membrane. These silver particles dispersed on the SiNx membrane are sintered through coalescence.

On the fresh sample, the projected surface area was quantified (49917 nm²) and 176 sintering events were counted, among which 147 (84%) were due to Ostwald ripening and 29 (16%) were due to coalescence. In general, the same silver sintering behavior is observed for both samples. From direct observation, Ostwald ripening starts at around 373 K and becomes important around 473 K, while coalescence starts at around 473 K and is prominent at temperatures higher than 523 K.

Because the melting point (and thus the Tamman temperature) of the AgCl phase is known to be lower than that of silver, the presence of these chlorinated compounds can further shift sintering to lower temperature.⁴¹ Indeed, the work of Ouyang et al. highlights the promotion of Ostwald ripening by reactants when the total activation energy of the complexes is lower than that of the metal atoms alone.¹⁹ To verify that the

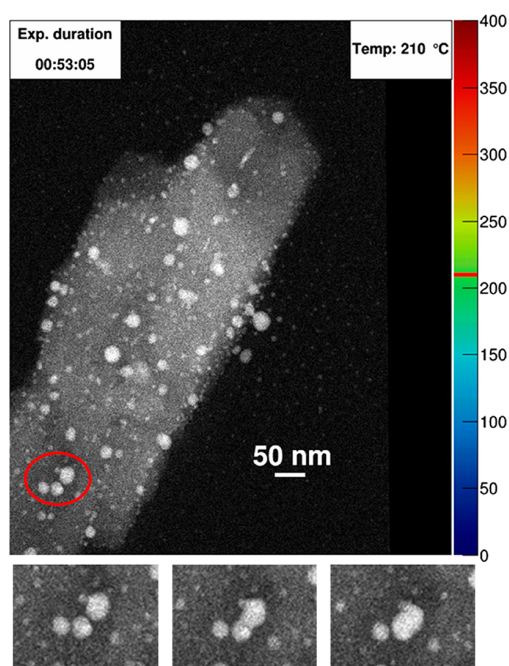


Figure 5. HAADF-STEM images extracted at times 00:53:05 (483 K), 01:21:39 (513 K), and 01:33:21 (556 K), showing the coalescence mechanism suffered by the contaminated Ag@ZSM-5 sample under 1 mbar of N₂ with a temperature gradient from room temperature to 623 K with a 4 K/min ramp (complete movies are given in SI-5).

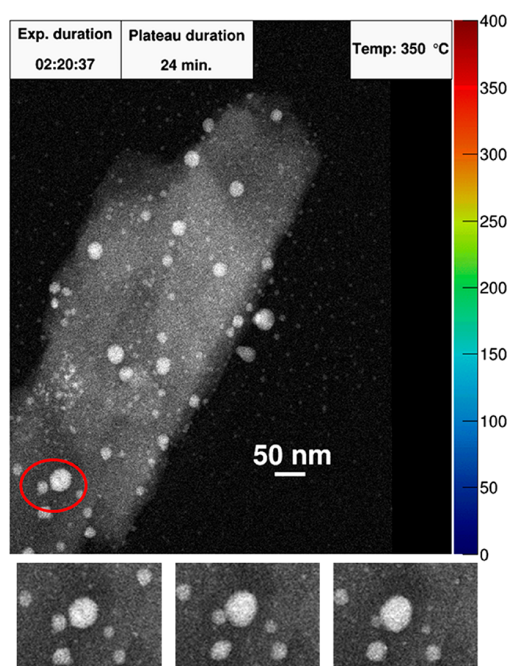


Figure 6. HAADF-STEM images extracted at times 02:20:37 (623 K), 02:49:41 (623 K), and 03:03:39 (648 K), showing the Ostwald ripening mechanism suffered by the contaminated Ag@ZSM-5 sample under 1 mbar of N₂ with a temperature gradient from room temperature to 623 K with a 4 K/min ramp (complete movies are given in SI-5).

electron beam was not significantly influencing this study, other areas were observed at the end of the temperature ramp: this demonstrated that the silver particles had sintered everywhere. During the time lapse recording, an image was acquired every 30 s on two different areas. Between two images, the beam was blank. Each 2048×2048 image was recorded in 12.5 s with a dwell time of $3 \mu\text{s}/\text{pixel}$. This means that each point of the sample received $140 e^-$ ($9.7 e^-/\text{\AA}^2$ at each scan). At this electron flux, the cumulative electron dose was lower than $1195 e^-/\text{\AA}$ during the entire experiment. It can therefore be considered that the electron beam had a minimal influence on particle growth.⁴² These conditions refute the hypothesis in which particle sintering is due only to the chlorinated compounds and is solely responsible for the losses in xenon adsorption capacity. In fact, the same silver sintering phenomenon also occurs in fresh zeolite.

Finally, this experiment confirms the impact of two sintering phenomena: Ostwald ripening, which is predominant and starts at lower temperature, and migration and coalescence. These conclusions come from direct observations of the time lapse generated, and a more detailed analysis of the silver volume is needed to more accurately assess the role of chlorides and of the zeolite network in the migration of silver particles.

Migration of Silver toward the Surface. To more precisely estimate the contribution of chlorides to the sintering phenomena, the amount of visible silver was determined at different times and temperatures by measuring the projected surface of the particles in the E-HAADF-STEM images and calculating the corresponding radii and volumes of equivalent spherical particles. It was already shown that small silver particles are entrapped in the zeolite pores, but the present quantification takes into account only the larger silver particles visible at the surface of the zeolite or trapped in the mesopores (defects). Starting from the amount of silver at t_0 and 293 K for the fresh and contaminated zeolite samples, it was considered that we have 0% extra silver at that moment. Over time, it was observed that the amount of visible silver is increasing. The ratio between the visible silver measured over time and the initial amount of silver was determined and is displayed in Figure 7. The error bars were estimated by determining the uncertainty of the particle surface measurements, with a standard error deviation ($k = 1$) and the usual propagation error law. Finally, an error of 21% was set for all results.

The volume of silver at the surface of the zeolite grew over the course of the experiment for both the fresh and contaminated samples, reaching around 25% after 180 min (at this time the temperature was around 623 K). Such an increase in the silver volume is explained by the migration of silver that was not visible at the beginning of the experiment (atoms, clusters, or nanoparticles smaller than 1–2 nm) at the surface or in the mesopores and coarsened with the silver already present and visible. The amount of silver coming at the surface or in the mesopores continued to rise, reaching around 45% after 260 min (a temperature of 648 K).

Monitoring the volume of the silver particles visible in the E-HAADF-STEM time lapse enabled the determination of two different sintering profiles. While the silver particle volume on the fresh zeolite started to rise at temperatures exceeding 500 K, the sintering phenomena seem to occur from the outset, at lower temperature. Even if the same amount of extra silver is measured after 180 min of experimentation for the fresh and contaminated samples, with an additional 25% of silver in the

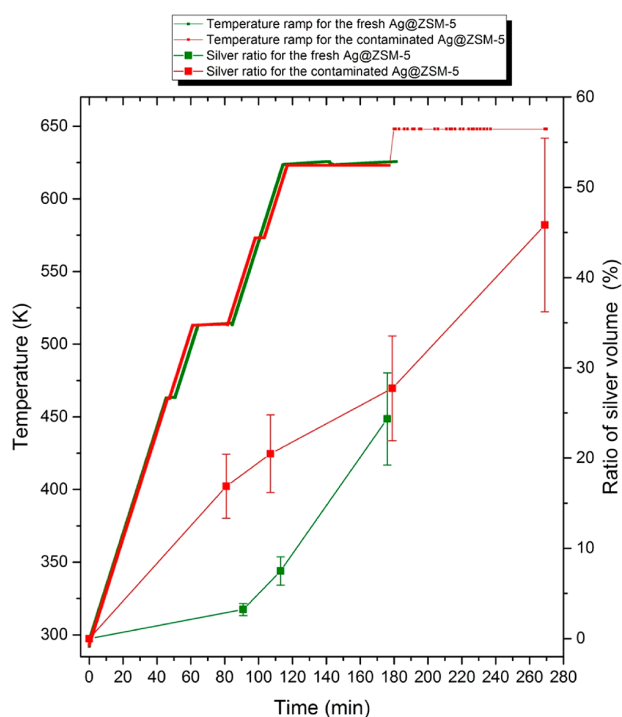


Figure 7. Evolution of the temperature and silver volume compared to the initial amount of visible silver on the fresh sample (in green) and the contaminated sample (in red). The temperature ramps are also shown. It can be seen that the amount of visible silver grows faster on the contaminated sample than on the fresh sample.

form of particles, the slopes are different. The chlorides therefore have a genuine influence on the sintering mechanism. These results are consistent with Bartholomew's observations: with the Tammann temperature of AgCl being lower than that of silver (the melting point of AgCl is 728 K as opposed to 1235 K for silver), the chlorinated reactants can activate the sintering mechanisms by decreasing the level of temperature instability. While this extra amount seemed to stabilize around 25% at 623 K, the further increase in the temperature made it possible to reach around 45% at 648 K.¹⁷

The origin of this additional silver was also investigated with E-TEM. Assuming that most of the large metal particles (diameter of greater than 5 nm) are located at the surface of the crystal, it is possible to estimate the size and distribution of the invisible silver particles needed to reach this extra 25% or 45%. Different scenarios were calculated and are gathered in Table 1.

The spatial resolution of the images recorded during the E-HAADF-STEM experiment barely makes it possible to distinguish nanoparticles of 1–2 nm diameter, which means that the invisible silver was in the form of nanoparticles smaller than 1 nm. The values calculated and shown in Table 1 (calculations detailed in SI-6) cannot, therefore, successfully explain the evolution of the visible silver particles. Indeed, even the addition of nanoparticles of 1 nm localized every 10 nm^2 of the crystal surface does not reach 25% of the initial silver content (visible). Finally, these results and the initial STEM observations on the ultramicrotome slices suggest that this additional silver comes partly from inside the zeolite. Because the diameter of the zeolite channels is smaller than 5.5 \AA (5.3×5.6 and $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$), the transition of silver atoms from

Table 1. Extra Silver Corresponding to Different Scenarios of the Particle Diameter and Distribution at the Surface of the Ag@ZSM-5^a

Particles diameter (nm)	Particles distributed on a surface (one every x nm ²)			
	5	10	50	100
0.25	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%
0.5	4%	2%	< 1%	< 1%
1	32%	16%	3%	2%

^aWe consider in this calculation that the silver added to the particles (in red) comes from particles of different diameter (in purple) that are homogeneously distributed at the surface (one particle every 5, 10, 50, or 100 nm²; in blue).

smaller particles to larger ones is consistent with the predominant mechanism observed: Ostwald ripening. The zeolite network prevents the direct coalescence of all silver nanoparticles but cannot prevent Ostwald ripening from bringing atoms from the inside of the network out to the surface of the crystals. In other words, the silver particles located on the surface of the crystal do not contain sufficient silver to reach the amount of silver measured during the time lapse. Silver added to the particles is provided by the trapped nanoparticles shown in Figure 2 through Ostwald ripening.

3.5. Fast ET. In order to corroborate these results, fast step-by-step ET in bright-field mode (SBSET) was used. It also allows the volume reconstruction of beam-sensitive samples, i.e., fresh and degraded zeolite samples. The goal was to depict the initial and final states of the degradation phenomenon in 3D. Contrary to the conventional STEM used previously that enabled one to conclude that numerous nanoparticles are localized inside the zeolite volume (microporosity and

mesoporosity; Figure 2), the volumes reconstructed using SBSET have a slightly lower spatial resolution (at which is added the diffraction contrast provided by the ZSM-5 that hides the small particle³³); therefore, only the largest silver particles are shown. For the fresh sample, silver particles are homogeneously distributed at the surface of the crystal. In Figure 8, a projection form of the fresh zeolite tilted series (a), a cross section through the volume of the sample parallel to the XY plane (b), and the 3D model where silver is in red and the support is in yellow (c) can be seen. It can be seen in the projection (Figure 8a) that, because of the important loading of silver, many particles are dispersed on the carbon membrane that is supporting the sample. After volume reconstruction and data segmentation, the cross section and 3D representation (Figure 8b,c) confirm that the biggest silver particles are located on the surface of the zeolite. For the degraded zeolite (Figure 9), SBSET shows that silver particles have coarsened to form several aggregates at the surface of the zeolite and on the carbon membrane. The degraded zeolite sample still contains a few small particles but also very big ones with diameters greater than 40 nm (Figure 9 b) that are located only at the surface of the grain.

ET was performed on two different zeolite grains “before and after” at a lower resolution than that of the E-TEM mode. The reconstruction and data segmentation of the Ag@ZSM-5 material show agglomeration of the silver at the surface of the support. Even though it is not possible to quantify the amount of silver before and after the heat treatments, the method clearly demonstrates the coalescence process of silver particles that occurs at the surface of the zeolite during the heat treatments.

E-TEM proves to be a valuable tool for visualizing the 3D morphology of beam-sensitive samples and for understanding not only the sintering mechanisms that are responsible for silver particle growth or the impact of the chlorinated compounds but also the exact role the zeolite network can play in preventing silver particles from growing during heat

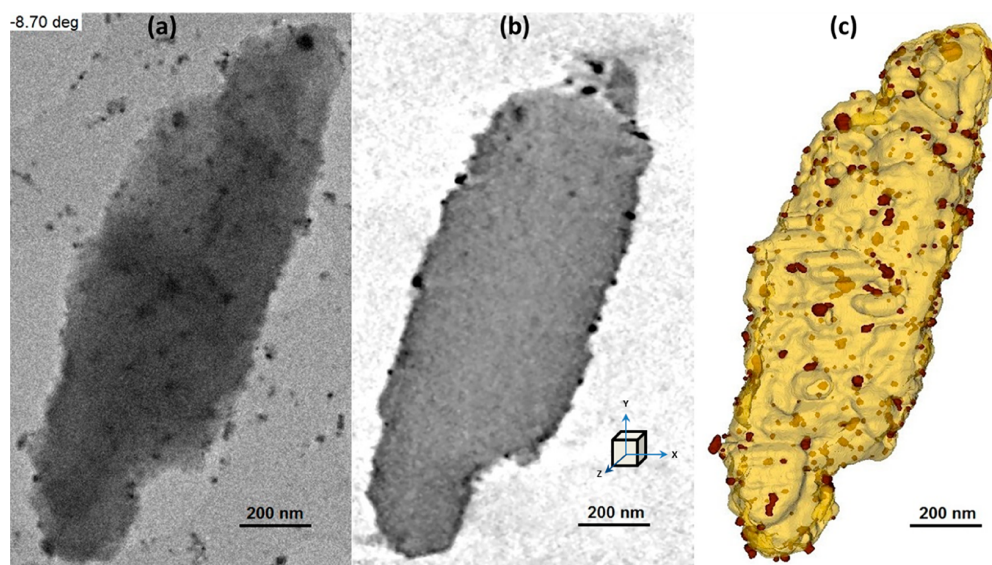


Figure 8. SBSET of the fresh Ag@ZSM-5 sample performed in 119 s in high vacuum at 293 K. (a) Typical projection of the tilt series used for the volume reconstruction recorded at a tilt of -8.70° . (b) Cross section extracted from the median part of the reconstructed volume parallel to the XY plane. The black dots represent the silver particles, and the dark-gray surface corresponds to the zeolite. (c) 3D model showing silver particles in red on the surface of the zeolite in yellow.

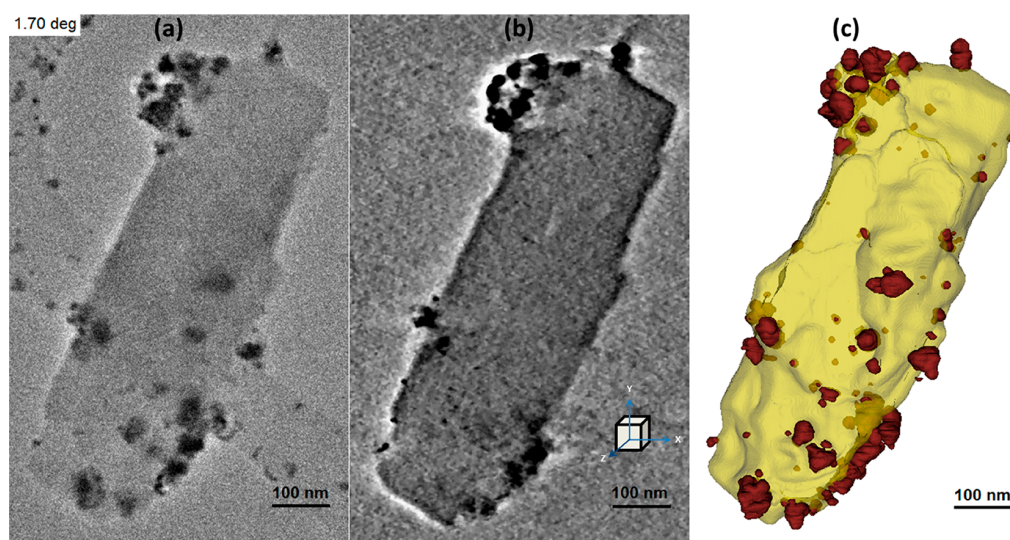


Figure 9. SBSET of the degraded Ag@ZSM-5 sample performed in 118 s in high vacuum at 293 K. (a) Typical projection recorded at 1.70°. (b) Cross section extracted from the reconstructed volume parallel to the XY plane. The black dots represent the silver particles, and the dark-gray background corresponds to the zeolite. (c) 3D model showing silver particles in red and the zeolite support in yellow.

treatment. More specifically, the porous zeolite network can prevent the silver nanoparticles from coalescing, but it cannot block the motion of the silver atoms, which will migrate one by one to the surface through Ostwald ripening. A solution to blocking the metal species migration through the zeolite porous network can be the use of exosolution synthesis^{43,44} where the zeolite seeds already contain metal nanoparticles, as suggested also by Zhang et al.⁴⁵

4. CONCLUSIONS

Environmental STEM imaging and fast ET were employed to study the sintering of silver particles supported on ZSM-5. As a general conclusion, it was revealed that large silver nanoparticles were located preferentially on the surface of the crystal and in the extraframework porosity of the zeolite.

E-HAADF-STEM experiments performed at 1 mbar of N₂, with a temperature ramp of about 4 K/min, were used to quantify the sintering process of the silver particles of two different samples: a fresh, i.e., unused sample and a sample contaminated with chloride compounds. The silver nanoparticles were found to sinter on both the fresh and contaminated samples, but the presence of chlorides facilitates the phenomenon by lowering the energy barrier. It was found that the sintering of silver particles occurs mainly through Ostwald ripening, a process that enables silver initially localized in the zeolite micropores and extraframework mesopores (i.e., porous defects from the parent zeolite) to reach the surface. Even though the micropores of the zeolite network can limit the coalescence phenomenon by preventing the motion of silver particles (>0.5 nm), a large fraction of silver can reach the surface of the grains by the Ostwald ripening process.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsnm.9b01407.

Electron-beam sensitivity of Ag@ZSM-5, ET details, temperature ramp, elemental analyses of the fresh and contaminated Ag@ZSM-5, environmental STEM time

lapse details, and calculation of extra silver added during sintering (PDF)

Irradiation test (AVI)

Environmental STEM time lapse (AVI)

Environmental STEM time lapse (AVI)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Lucian.roiban@insa-lyon.fr (L.R.).

ORCID

Arnaud Monpezat: 0000-0002-2288-384X

Céline Pagis: 0000-0002-5188-0648

Thierry Epicier: 0000-0001-5552-1418

David Farrusseng: 0000-0002-9093-4143

Lucian Roiban: 0000-0003-1989-7367

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Clym (clym.fr) for granting access to the ETEM Titan (80-300 keV) electron microscope and to the METSA network (FR3507 CNRS) for partial financial support. Thierry Epicier and Lucian Roiban are thankful to the INSA BQR program (Project Spee3D 2015-0020) and the 3Dclean ANR-15-CE09-0009 project granted by The French National Research Agency.

■ REFERENCES

- (1) Jiang, Z.-J.; Liu, C.-Y.; Sun, L.-W. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1730–1735.
- (2) Schauermaun, S.; Nilius, N.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H.-J. Nanoparticles for Heterogeneous Catalysis: New Mechanistic Insights. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1673–1681.

- (3) Mondloch, J. E.; Bayram, E.; Finke, R. G. A Review of the Kinetics and Mechanisms of Formation of Supported-Nanoparticle Heterogeneous Catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *355*, 1–38.
- (4) Huang, N.; Xu, Y.; Jiang, D. High-Performance Heterogeneous Catalysis with Surface-Exposed Stable Metal Nanoparticles. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 7228.
- (5) Dong, X.-Y.; Gao, Z.-W.; Yang, K.-F.; Zhang, W.-Q.; Xu, L.-W. Nanosilver as a New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2554–2574.
- (6) Grishin, M. V.; Gatin, A. K.; Dokhlikova, N. V.; Kirsankin, A. A.; Kharitonov, V. A.; Shub, B. R. Adsorption Properties of Nanoparticles. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62*, 1525–1532.
- (7) Lanin, S. N.; Vinogradova, A. N.; Vlasenko, E. V.; Kovaleva, N. V.; Lanina, K. S.; Khokhlova, T. D.; Zung, F. T. Adsorption Properties of Immobilized Metal Nanoparticles. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2011**, *47*, 738–742.
- (8) Brieger, C.; Melke, J.; Kaghazchi, P.; Roth, C. CO Adsorption on Platinum Nanoparticles - the Importance of Size Distribution Studied with in-Situ DRIFTS and DFT Calculations. *ECS Trans.* **2015**, *69*, 249–253.
- (9) Taiji, K.; Iso, Y.; Isobe, T. Fluorescent Ag⁺-Exchanged Zeolite Nanoparticles with Improved Photoluminescence Properties via X-Ray Irradiation. *J. Lumin.* **2018**, *196*, 214–220.
- (10) Horta-Fraijo, P.; Cortez-Valadez, M.; Flores-Lopez, N. S.; Britto Hurtado, R.; Vargas-Ortiz, R. A.; Perez-Rodriguez, A.; Flores-Acosta, M. Ultra-Small Ag Clusters in Zeolite A4: Antibacterial and Thermo-chromic Applications. *Phys. E* **2018**, *97*, 111–119.
- (11) Ferreira, L.; Fonseca, A. M.; Botelho, G.; Aguiar, C. A.; Neves, I. C. Antimicrobial Activity of Faujasite Zeolites Doped with Silver. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *160*, 126–132.
- (12) El-Roz, M.; Telegeiev, I.; Mordvinova, N. E.; Lebedev, O. I.; Barrier, N.; Behilil, A.; Zaarour, M.; Lakiss, L.; Valtchev, V. Uniform Generation of Sub-Nanometer Silver Clusters in Zeolite Cages Exhibiting High Photocatalytic Activity under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 28702–28708.
- (13) Severance, M.; Dutta, P. K. Evolution of Silver Nanoparticles within an Aqueous Dispersion of Nanosized Zeolite Y: Mechanism and Applications. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28580–28591.
- (14) Daniel, C.; Elbaraoui, A.; Aguado, S.; Springuel-Huet, M.-A.; Nossov, A.; Fontaine, J.-P.; Topin, S.; Taffary, T.; Deliere, L.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites: Characterization of Very Strong Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15122–15129.
- (15) Monpezat, A.; Topin, S.; Deliere, L.; Farrusseng, D.; Coasne, B. Evaluation Methods of Adsorbents for Air Purification and Gas Separation at Low Concentration: Case Studies on Xenon and Krypton. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 4560–4571.
- (16) Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. Catalyst Deactivation: Causes, Mechanisms, and Treatment. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley & Sons, Inc., 2005; pp 260–336.
- (17) Argyle, M. D.; Bartholomew, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5*, 145–269.
- (18) Hansen, T. W.; DeLaRiva, A. T.; Challa, S. R.; Datye, A. K. Sintering of Catalytic Nanoparticles: Particle Migration or Ostwald Ripening? *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730.
- (19) Ouyang, R.; Liu, J.-X.; Li, W.-X. Atomistic Theory of Ostwald Ripening and Disintegration of Supported Metal Particles under Reaction Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1760–1771.
- (20) Jinschek, J. R. Advances in the Environmental Transmission Electron Microscope (ETEM) for Nanoscale in Situ Studies of Gas–Solid Interactions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2696–2706.
- (21) Zheng, H.; Meng, Y. S.; Zhu, Y. Frontiers of in Situ Electron Microscopy. *MRS Bull.* **2015**, *40*, 12–18.
- (22) Hansen, T. W.; Wagner, J. B. Catalysts under Controlled Atmospheres in the Transmission Electron Microscope. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1673–1685.
- (23) Serve, A.; Epicier, T.; Aouine, M.; Cadete Santos Aires, F. J.; Obeid, E.; Tsampas, M.; Pajot, K.; Vernoux, P. Investigations of Soot Combustion on Ytria-Stabilized Zirconia by Environmental Transmission Electron Microscopy (ETEM). *Appl. Catal., A* **2015**, *504*, 74–80.
- (24) Jinschek, J. R. Achieve Atomic Resolution in in Situ S/TEM Experiments to Examine Complex Interface Structures in Nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2017**, *21*, 77–91.
- (25) Tao, F.; Crozier, P. A. Atomic-Scale Observations of Catalyst Structures under Reaction Conditions and during Catalysis. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3487–3539.
- (26) Gai, P.; Boyes, E. Advances in Atomic Resolution In Situ Environmental Transmission Electron Microscopy and 1 Angstrom Aberration Corrected In Situ Electron Microscopy. *Microsc. Res. Tech.* **2009**, *72*, 153–164.
- (27) Bugnet, M.; Overbury, S. H.; Wu, Z. L.; Epicier, T. Direct Visualization and Control of Atomic Mobility at {100} Surfaces of Ceria in the Environmental Transmission Electron Microscope. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 7652–7658.
- (28) Zhu, G.; Jiang, Y.; Huang, W.; Zhang, H.; Lin, F.; Jin, C. Atomic Resolution Liquid-Cell Transmission Electron Microscopy Investigations of the Dynamics of Nanoparticles in Ultrathin Liquids. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10944–10946.
- (29) Midgley, P. A.; Dunin-Borkowski, R. E. Electron Tomography and Holography in Materials Science. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 271–280.
- (30) Weyland, M.; Midgley, P. A. Electron Tomography. *Mater. Today* **2004**, *7*, 32–40.
- (31) Ersen, O.; Florea, I.; Hirlimann, C.; Pham-Huu, C. Exploring Nanomaterials with 3D Electron Microscopy. *Mater. Today* **2015**, *18*, 395–408.
- (32) Roiban, L.; Li, S.; Aouine, M.; Tuel, A.; Farrusseng, D.; Epicier, T. Fast ‘Operando’ Electron Nanotomography. *J. Microsc.* **2018**, *269*, 117–126.
- (33) Koneti, S.; Roiban, L.; Dalmaz, F.; Langlois, C.; Gay, A.-S.; Cabiac, A.; Grenier, T.; Banjak, H.; Maxim, V.; Epicier, T. Fast Electron Tomography: Applications to Beam Sensitive Samples and in Situ TEM or Operando Environmental TEM Studies. *Mater. Charact.* **2019**, *151*, 480–495.
- (34) Migunov, V.; Ryll, H.; Zhuge, X.; Simson, M.; Strüder, L.; Batenburg, K. J.; Houben, L.; Dunin-Borkowski, R. E. Rapid Low Dose Electron Tomography Using a Direct Electron Detection Camera. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14516.
- (35) Deliere, L.; Topin, S.; Coasne, B.; Fontaine, J.-P.; De Vito, S.; Den Auwer, C.; Solari, P. L.; Daniel, C.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. Role of Silver Nanoparticles in Enhanced Xenon Adsorption Using Silver-Loaded Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (43), 25032–25040.
- (36) Melinte, G.; Florea, I.; Moldovan, S.; Janowska, I.; Baaziz, W.; Arenal, R.; Wisnet, A.; Scheu, C.; Begin-Colin, S.; Begin, D.; Pham-Huu, C.; Ersen, O. A 3D Insight on the Catalytic Nanostructure of Few-Layer Graphene. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4109.
- (37) Radnik, J.; Mohr, C.; Claus, P. On the Origin of Binding Energy Shifts of Core Levels of Supported Gold Nanoparticles and Dependence of Pretreatment and Material Synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 172–177.
- (38) Ramstedt, M.; Franklyn, P. Difficulties in Determining Valence for Ag₀ Nanoparticles Using XPS—Characterization of Nanoparticles inside Poly (3-Sulphopropyl Methacrylate) Brushes. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 855–858.
- (39) Radtke, A.; Jędrzejewski, T.; Kozak, W.; Sadowska, B.; Więckowska-Szakiel, M.; Talik, E.; Mäkelä, M.; Leskelä, M.; Piszczek, P. Optimization of the Silver Nanoparticles PEALD Process on the Surface of 1-D Titania Coatings. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 193.
- (40) Monpezat, A.; Couchaux, G.; Thomas, V.; Artheix, A.; Deliere, L.; Gréau, C.; Topin, S.; Coasne, B.; Roiban, L.; Cardenas, L.; Farrusseng, D. Effect of Chlorine-Containing VOCs on Silver Migration and Sintering in ZSM-5 Used in a TSA Process. *Catalysts* **2019**, *9*, 686.

(41) Moulijn, J. A.; Van Diepen, A. E.; Kapteijn, F. Catalyst Deactivation: Is It Predictable?: What to Do? *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 3–16.

(42) Woehl, T. J.; Evans, J. E.; Arslan, I.; Ristenpart, W. D.; Browning, N. D. Direct in Situ Determination of the Mechanisms Controlling Nanoparticle Nucleation and Growth. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8599–8610.

(43) Neagu, D.; Tsekouras, G.; Miller, D. N.; Ménard, H.; Irvine, J. T. S. *In Situ* Growth of Nanoparticles through Control of Non-Stoichiometry. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 916–923.

(44) Neagu, D.; Oh, T.-S.; Miller, D. N.; Ménard, H.; Bukhari, S. M.; Gamble, S. R.; Gorte, R. J.; Vohs, J. M.; Irvine, J. T. S. Nano-Socketed Nickel Particles with Enhanced Coking Resistance Grown *in Situ* by Redox Exsolution. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8120.

(45) Zhang, J.; Wang, L.; Zhang, B.; Zhao, H.; Kolb, U.; Zhu, Y.; Liu, L.; Han, Y.; Wang, G.; Wang, C.; Su, D. S.; Gates, B. C.; Xiao, F. S. Sinter-Resistant Metal Nanoparticle Catalysts Achieved by Immobilization within Zeolite Crystals via Seed-Directed Growth. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 540–546.

Titre : Développement d'un système de mesure ultra-compact à coïncidences électron/photon pour la détection et la caractérisation de radionucléides du xénon

Mots clés : radioxénon, mesure en coïncidences, radioactivité environnementale, essai nucléaire souterrain, TICE

Résumé : Dans le cadre du Traité d'Interdiction des Essais Nucléaires (TICE), le Système de Surveillance International (SSI) a été développé. Ce réseau consiste en plusieurs centaines de stations de mesures dont le rôle est de détecter la signature d'un essai nucléaire clandestin. Quatre types de mesures sont effectuées: sismique, hydro-acoustique, infrason et radionucléide. Dans le cas particulier d'un essai nucléaire souterrain, seule la mesure des radionucléides est adéquate mettre en évidence le caractère nucléaire de l'explosion. Quatre radionucléides du xénon sont produits en masse lors d'un essai nucléaire: le ^{131m}Xe , le ^{133m}Xe , le ^{133}Xe , et le ^{135}Xe . Une faible proportion de ces gaz parvient à diffuser à travers les fissures de la cavité et se retrouver dans l'atmosphère. À cause de la dilution atmosphérique, les concentrations de ces quatre radionucléides sont extrêmement faibles et par conséquent difficiles à détecter. De plus, le bruit de fond atmosphérique ne cesse d'augmenter car ces gaz radioactifs sont également produits et relâchés par les usines de production de radio-isotopes médicaux et

les centrales nucléaires.

Afin de renforcer le réseau de surveillance, le CEA-DAM a proposé de développer un système de détection des radionucléides du xénon ultra-compact et mobile, afin de pouvoir effectuer des mesures de vérification directement sur site suspect, et ainsi contourner la contrainte de dilution atmosphérique. Ces travaux présentent le développement et l'optimisation de ce système. Le système a d'abord été modélisé sur ordinateur et ses performances en terme d'efficacité de détection ont été simulées par méthode de Monte-Carlo avec le logiciel Geant4. Les mesures se font en utilisant la technique de mesure en coïncidences électron/photon. En parallèle, une chaîne d'acquisition ultra-compacte a été développée, ainsi qu'un réseau de communication permettant de synchroniser en temps les différents spectromètres numériques utilisés pour le traitement du signal (protocole IEEE 1588 PTP). Les concentrations minimales détectables de ce systèmes sont inférieures à 5 mBq m^{-3} pour une acquisition de 12 h, et ce pour les quatre radionucléides du xénon d'intérêt.

Title : Development of an ultra-compact detection system using electron-photon coincidence technique for the detection and the characterization of xenon radionuclides

Keywords : radioxenon, coincidence measurement technique, environmental radioactivity, underground nuclear test, CTBT

Abstract : As part of the Comprehensive nuclear Test Ban Treaty (CTBT), an International Monitoring System (IMS) has been developed. This network consists of several hundred measuring stations whose role is to detect the signatures of a clandestine nuclear test. Four types of measurements are carried out: seismic, hydroacoustic, infrasound and radionuclide. In the particular case of an underground nuclear test, only the radionuclide measurement is adequate to detect the explosion and quantify its yield. Four xenon radionuclides with long half-lives are produced during a nuclear test: the ^{131m}Xe , the ^{133m}Xe , the ^{133}Xe and the ^{135}Xe . A small proportion of these gases may diffuse through the cracks in the cavity and end up in the atmosphere. Due to atmospheric dilution, the concentrations of these four radionuclides are extremely low and therefore difficult to detect. In addition, atmospheric background continues to increase as these radioactive gases are also produced by medical radioiso-

tope facilities and nuclear power plants.

In order to strengthen the IMS, the CEA-DAM has proposed to develop an ultra-compact and mobile system for detecting xenon radionuclides, in order to be able to carry out verification measurements directly on site, and thus to avoid the problem of atmospheric dilution. This work presents the development and optimization of this system. The system was first modelled on a computer and its performances in terms of detection efficiency were simulated by the Monte-Carlo method using Geant4 software. Measurements are made in electron-photon coincidence mode. In parallel, an ultra-compact acquisition chain has been developed, as well as a communication network to synchronize in time the various digital spectrometers used for signal processing (IEEE 1588 PTP protocol). The minimum detectable concentrations of this system are less than 5 mBq m^{-3} for an acquisition of 12 h, for the four xenon radionuclides of interest.

