

NNT : 2016SACLS236

THESE DE DOCTORAT
de l'Université Paris-Saclay
préparée au CEA-Saclay, Irfu-SPP

ÉCOLE DOCTORALE N° 575 : EOBE
Electrical, Optical, Bio-physics and Engineering
Spécialité de doctorat : Imagerie et Physique médicale

Par

Mr Xavier Mancardi

Détecteur liquide multipixelisé pour l'imagerie médicale et
préclinique

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 29 septembre 2016

Composition du Jury :

Mr Luc Darrasse, Directeur de recherche, CNRS, Président du jury
Mr Jean-Claude Angélique, Professeur, ENSICAEN, Rapporteur
Mr Denis Dauvergne, Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur
Mr Marcel Ricard, Physicien médical, Gustave Roussy Cancer Campus Grand Paris, Examineur
Mr Dominique Thers, Maître-Assistant de l'école des Mines de Nantes, Examineur
Mr Patrice Verrecchia, Physicien, CEA-Saclay Irfu/SPP, Directeur de thèse

A mes parents.

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été pour moi l'occasion d'apprendre et d'évoluer tant sur le plan scientifique que humain. Ce fut un travail long et compliqué qui m'a permis de progresser dans de nombreux domaines grâce à différentes personnes à qui je témoigne toute ma gratitude aujourd'hui.

Tout d'abord, je tiens à remercier Anne-Isabelle Etievre, chef de l'Institut de recherche sur les lois fondamentales de l'univers, ainsi que Gautier Hamel-de-Monchenault, chef du service de physique des particules, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pour effectuer ce travail.

Je remercie également Jean-Claude Angélique et Denis Dauvergne pour avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse, avec le travail minutieux que cela impose. Que soient également remerciés les autres membres du jury Marcel Ricard, Dominique Thers et plus particulièrement Luc Darrasse pour en avoir assuré la présidence.

Un très grand merci à mon directeur de thèse Patrice Verrecchia qui m'a accompagné et guidé tout au long de ma thèse et dont les précieux conseils m'ont permis de faire avancer le projet malgré les nombreuses difficultés rencontrées. Je te souhaite une excellente retraite et espère que tu garderas un très bon souvenir de ton dernier thésard !

Merci également à toute l'équipe CaLIPSO du CEA-Saclay : Dominique Yvon, Gérard Tauzin, Jean-Philippe Mols, Jean-Pierre Bard, Viatcheslav Sharyy, Emilie Ramos, Clotilde Canot (qui a cru que la vie c'était un kiwi), Olga Kohebina, Philippe Abbon, Marharyta Alokina, Michel Bétis et Daniel Desforges pour les nombreuses discussions scientifiques et manipulations en laboratoire au cours desquelles j'ai pu découvrir les innombrables défis de la recherche expérimentale. Je remercie particulièrement notre stagiaire Morgane Farradèche sur qui j'ai pu compter pour réaliser des mesures essentielles lors de ma dernière année alors que j'étais en pleine rédaction de ce manuscrit et qui continuera ce sujet lors de sa thèse. Bonne chance à toi !

Ce projet nécessitait de nombreuses compétences dans des domaines très variés, je remercie donc Olivier Gévin, Louis Dumoulin, Laurent Bergé, Vincent Dauvois et Denis Doizi pour leur aide précieuse à la réalisation de ma thèse.

Enfin, je remercie infiniment ma famille et mes amis pour leur soutien durant ces trois ans.

Table des matières

INTRODUCTION	13
1 CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE ET MOTIVATIONS DU PROJET CALIPSO	17
1.1 L'imagerie TEP	17
1.1.1 Principe de fonctionnement.....	17
1.1.2 Critères de qualité en TEP.....	31
1.1.3 Détecteurs TEP actuels ou en développement.....	37
1.2 Le projet CaLIPSO	41
1.2.1 Principe général de CaLIPSO.....	41
1.2.2 Intérêt du détecteur en imagerie TEP	43
1.2.3 Enjeux technologiques	44
1.2.4 CaLIPSO dans le contexte des liquides chauds	44
2 PRODUCTION DE TMBI ULTRAPUR	46
2.1 Ultrapurification	46
2.1.1 Enjeux de l'ultrapurification	46
2.1.2 Adsorption : tamis moléculaires.....	46
2.1.3 Purification par getters métalliques	51
2.2 Bancs d'ultrapurification	52
2.2.1 Ultrapurification statique.....	52
2.2.2 Ultrapurification dynamique	58
2.3 Recherche de contaminants	65
2.3.1 Analyse par spectrométrie de masse	66
2.3.2 Analyse par spectrométrie infrarouge	68
3 FORMATION DU SIGNAL : TRANSPORT DE CHARGES DANS UN LIQUIDE	71
3.1 Processus de pertes d'énergie dans le détecteur	71
3.2 Formation de signal dans une chambre à faces parallèles	72
3.2.1 Signal généré par une paire d'électron-ion.....	74
3.2.2 Signal généré par une trace continue d'une particule ionisante	75
3.2.3 Effet du piégeage des électrons pendant leur dérive	76
3.3 Chambre à ionisation avec grille de Frisch	77
3.4 Modélisation du rendement de production de charge	80
3.4.1 Théorie de Jaffé.....	81
3.4.2 Théorie de Kramers.....	83
3.4.3 Théorie d'Onsager.....	85
3.4.4 Saturation de la charge collectée dans les milieux liquides : Modèle de Birks	89
3.4.5 Méthode de mesure en courant du rendement d'ionisation	90
3.5 Instrumentation de mesure	90
3.5.1 Cellule de mesure du rendement d'ionisation	91
3.5.2 Electronique bas bruit (courant et charge).....	92
3.5.1 Acquisition de données	97

4	MESURES ET INTERPRETATIONS	99
4.1	Travail sur l'ultrapurification	99
4.1.1	Historique	99
4.1.2	Méthode employée pour la purification	101
4.1.3	Mesure des paramètres d'ionisation du liquide dans le cas d'un liquide pur	103
4.1.4	Stratégie pour la mesure de la pureté	104
4.2	Simulation GEANT4	107
4.2.1	Architecture du programme	107
4.2.2	Les processus physiques utilisés	108
4.2.3	Source Cobalt 60	109
4.2.4	Muons.....	113
4.3	Mesures.....	116
4.3.1	Mesures de calibration des cellules en mode G_{fi}	116
4.3.2	Mesures avec la cellule G_{fi}	119
5	FUTURS DEVELOPPEMENTS.....	135
5.1	Cellule TVie.....	135
5.1.1	Conception	135
5.1.2	Caractéristiques de la grille de Frisch	136
5.1.3	Simulation	137
5.1.4	Mesures projetées.....	145
5.2	Stabilité du temps de vie des électrons libres dans le détecteur.....	147
5.2.1	Fuite des vannes en conductance.....	147
5.2.2	Fuite par les joints d'étanchéité.....	148
5.2.3	Vérification des fuites par la mesure en charge.....	149
5.3	Projection vers un démonstrateur ionisation multipixellisé.....	150
5.3.1	Tenue haute tension.....	150
5.3.2	Lecture capacitive	152
5.3.3	Multipixellisation du détecteur.....	154
	CONCLUSION.....	157
	BIBLIOGRAPHIE	159

Liste des figures

Figure 1-1 : Principe de la détection en coïncidence de la TEP	18
Figure 1-2 : Désintégration β^+ suivie d'une annihilation avec un électron	18
Figure 1-3 : Importance des coefficients d'atténuation massique des différentes interactions de photons dans le LSO	20
Figure 1-4 : Schéma de principe de l'effet photoélectrique	21
Figure 1-5 : Schéma de principe de la diffusion Compton	22
Figure 1-6 : Diagramme polaire de la section efficace différentielle en angle d'émission du photon de diffusion Compton	22
Figure 1-7 : Schéma de principe de la diffusion Rayleigh	23
Figure 1-8 : Schéma de principe de la création de paire	24
Figure 1-9 : Principe de la détection en coïncidence	25
Figure 1-10 : Projections en TEP [18] avec la transformée de Radon $p(u,\vartheta)$ de la distribution spatiale du traceur $f(x,y)$ dans l'espace de Radon	25
Figure 1-11 : Acquisition des données en TEP [18]	26
Figure 1-12 : Image originale (A) et rétroprojection simple à 1 (B), 3 (C), 16 (E), et 64 (G) rétroprojections [18]	27
Figure 1-13 : Comparaison entre rétroprojection simple et rétroprojection filtrée à partir de deux angles de vue [7]	27
Figure 1-14 : Mise en équation de la méthode algébrique avec f les voxels de l'objet à reconstruire, p les projections acquises et r les coefficients de l'opérateur de projection	28
Figure 1-15 : Représentation des méthodes algébriques [7]	29
Figure 1-16 : Principe des méthodes itératives [7] où l'image à l'itération $k+1$ est obtenue par comparaison de sa projection à l'itération k avec la projection réelle p	29
Figure 1-17 : Principe de la TEP temps de vol où l'information en temps est utilisée pour localiser sur la ligne de réponse le lieu de l'annihilation	30
Figure 1-18 : Les différents types de coïncidences en imagerie TEP	31
Figure 1-19 : Illustration de l'effet de volume partiel [28]	33
Figure 1-20 : Dégradation de la résolution spatiale dans le plan transverse	34
Figure 1-21 : Apport du temps de vol sur la qualité d'image [8]	36
Figure 1-22 : Spectre théorique d'un émetteur β^+ pur produisant des γ de 511 keV	36
Figure 1-23 : Structure schématique de la chambre à projection temporelle proposée par Aprile [3]	40
Figure 1-24 : Molécule de TriméthylBismuth	41
Figure 1-25 : Schéma de la structure du détecteur CaLIPSO	42
Figure 2-1 Les cinq types d'isothermes de Brunauer (1940) représentant le volume adsorbé en fonction de la pression partielle	47
Figure 2-2 : Taille de pores typiques et tailles effectives de molécules communes [66]	48
Figure 2-3 : Distribution de taille de pore de différents adsorbants [66]	48
Figure 2-4 : Structure 2D d'une zéolithe 4A	49
Figure 2-5 : Structure 3D d'une zéolithe de type A (à g.) et de type X (à d.)	49
Figure 2-6 : Processus de fabrication de zéolithes A	50
Figure 2-7 : Aspect et schéma d'un pellet avec les zéolithes (en vert), l'argile (en beige) et les macropores (en gris)	50
Figure 2-8 Adsorption de molécules d'eau en surface du silica gel	51
Figure 2-9 : Photo et schéma du banc statique	53
Figure 2-10 : Représentation schématique des trois résistances au transfert de masse dans un pellet d'adsorbant	53
Figure 2-11 : Schéma d'un lit d'adsorbant	54
Figure 2-12 : Schéma 2D du banc dynamique d'ultrapurification	59
Figure 2-13 : Photo et schéma du banc dynamique	59
Figure 2-14 : Schéma explicatif de la zone de transfert de masse ou MTZ	61

Figure 2-15 : Les différents types de diffusion dans les matériaux poreux _____	64
Figure 2-16 : Spectre RMN du TMBi JSC Alkyl _____	65
Figure 2-17 : Spectromètre à secteur magnétique R30 (à g.) et spectromètre à secteur quadripolaire Agilent 5973N couplé au chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890 (à d.) _____	66
Figure 2-18 : Spectre de masse du TriméthylBismuth de JSC Alkyl mesuré au spectromètre R30 _____	67
Figure 2-19 : Zoom sur les masses 200 à 260 du TriméthylBismuth JSC Alkyl (à g.) et la référence du NIST (à d.) _____	67
Figure 2-20 : Chromatographe en phase gazeuse du TMBi JSC Alkyl (à g.) et zoom sur les 5 mesures successives du TMBi _____	68
Figure 2-21 : Zoom sur les 5 mesures successives du TMBi dans le chromatographe _____	68
Figure 2-22 : Spectromètre Tensor 27 (à g.) avec cellule d'analyse IR (à d.) _____	69
Figure 2-23 : Spectre infrarouge du TMBi JSC Alkyl _____	69
Figure 2-24 : Nombres d'onde d'absorption pour les modes vibrationnels du TMBi d'après Pansoy-Hjelvik et al. [106] _____	69
Figure 3-1 : Principe de la chambre d'ionisation _____	73
Figure 3-2 : Lecture du signal par un préamplificateur de charge avec une constante d'intégration RC _____	74
Figure 3-3 : Schéma et fonctionnement d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles dans le cas d'une paire d'électron-ion (a) avec le signal en courant (b1) et en charge (b2) _____	75
Figure 3-4 : Schéma et fonctionnement d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles dans le cas d'une ionisation continue (a) avec le signal en courant (b1) et en charge (b2) _____	76
Figure 3-5 : Schéma et forme de signal d'un détecteur d'impulsion de charge avec grille de Frisch _____	78
Figure 3-6 : Signal anode typique d'une chambre d'ionisation avec grille de Frisch [122] _____	79
Figure 3-7 : Hauteur de pulse d'un électron de 976 keV en fonction du ratio champ de grille/champ de dérive à quatre valeurs du champ de dérive [61] _____	80
Figure 3-8 : Comparaison des courants d'ionisation en fonction du champ électrique entre une chambre Farmer remplie d'air et une chambre microLion LIC remplie d'isooctane [125] _____	81
Figure 3-9 : Particule ionisée sous un champ électrique E _____	86
Figure 3-10 : Exemple de courbes Gfi pour TMS, TMSn et TMG d'après Holroyd [134], Bacci [131], Aprile [61] et Scalettar [132] _____	88
Figure 3-11 : Dessin (à g.) et photo (à d.) de la cellule Gfi _____	91
Figure 3-12 : Vue éclatée de la cellule Gfi _____	92
Figure 3-13 : Coupe de la cellule Gfi (à g.) et photo de l'électrode en inox (à d.) apparaissant en bleu sur le schéma _____	92
Figure 3-14 : Modes de transmission des perturbations _____	93
Figure 3-15 : Picoampèremètre Keithley 6517B _____	93
Figure 3-16 : Résistivité de la cellule Gfi _____	94
Figure 3-17 : Photo du système de mesure en courant bas bruit _____	94
Figure 3-18 : Filtre haute tension pour la mesure en courant _____	95
Figure 3-19 : Schéma bloc du préamplificateur de charge CREMAT CR-110 _____	95
Figure 3-20 : Carte MATAcq _____	97
Figure 4-1 : Dispositif d'agitation pendulaire des cylindres de zéolithes _____	101
Figure 4-2 : Schéma 2D du banc statique _____	102
Figure 4-3 : Principe du « stacking » où l'on additionne les signaux muons avec le temps de vie des électrons qui est égal au temps de montée du signal _____	106
Figure 4-4 : Spectre du Cobalt 60 _____	109
Figure 4-5 : Interaction du γ dans la matière par effet photoélectrique _____	110
Figure 4-6 : Energie déposée dans le TMSi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte uniquement l'énergie déposée par l'électron primaire _____	110
Figure 4-7 : Energie déposée dans le TMSi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte également la fluorescence X et les électrons Auger _____	111
Figure 4-8 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte uniquement l'énergie déposée par l'électron primaire _____	112

Figure 4-9 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte également la fluorescence X et les électrons Auger	112
Figure 4-10 : Energie déposée dans le TMSi par des muons de 1 GeV	113
Figure 4-11 : Perte d'énergie des muons dans le TMBi en fonction de l'énergie	114
Figure 4-12 : Energie déposée dans le TMBi par des muons de 1 GeV	114
Figure 4-13 : Spectre en impulsion des muons atmosphériques simulés par GEANT4	115
Figure 4-14 : Energie déposée dans le TMBi par des muons atmosphériques	115
Figure 4-15 : Energie déposée dans le TMSi par des muons atmosphériques	116
Figure 4-16 : Principe de la mesure de courant d'ionisation	116
Figure 4-17 : Schéma électrique simplifié de mesure de courant d'ionisation dans la cellule G_{fi}	117
Figure 4-18 : Courant systématique créé dans la cellule azote par l'irradiation de notre source de ^{60}Co (à g.) et selon une représentation log-log (à d.)	117
Figure 4-19 : Courant systématique créé dans les différentes cellules azote par l'irradiation de notre source de ^{60}Co en fonction de la tension pour un gap de 12 mm	118
Figure 4-20 : Courbe de courant d'ionisation mesurée sur une cellule G_{fi} remplie de TMSi purifié 4A	120
Figure 4-21 : Courbe G_{fi} TMSi purifié 4A	121
Figure 4-22 : Courbe de courant d'ionisation dans du TMBi après trois passages dans le tamis 4A poudre	122
Figure 4-23 : G_{fi} TMBi mesuré après trois passages dans tamis 4A poudre	122
Figure 4-24 : Schéma du tagger muon et schéma électrocinétique équivalent de la lecture de signal dans la cellule	124
Figure 4-25 : Signal typique d'un tagger muon avec le signal de charge post amplificateur	125
Figure 4-26 : Distribution en temps (10 ns/sample) du run bruit TMSi purifié 4A (en h. à g.) et amplitudes correspondantes dans les fenêtres $[0\mu\text{s}, 2\mu\text{s}]$ (en h. à d.), $[2\mu\text{s}, 22\mu\text{s}]$ (en b. à g.), et $[22\mu\text{s}, 25.6\mu\text{s}]$ (en b. à d.)	126
Figure 4-27 : Distribution en temps et amplitude du signal du run muon TMSi purifié 4A dans la fenêtre $[2\mu\text{s}, 22\mu\text{s}]$	127
Figure 4-28 : Run TMSi purifié 4A : Fenêtre en temps maximale du signal sélectionnée (en h.) ; Spectre d'amplitude du bruit (à g.) et du signal (à d.) dans la fenêtre $[8\mu\text{s}, 16\mu\text{s}]$.	127
Figure 4-29 : Histogrammes de muons (en rouge) et run bruit (en bleu) (à g.) et soustraction des deux (à d.) dans le TMSi purifié 4A	128
Figure 4-30 : Perte du nombre d'électrons équivalents collectés en fonction du temps au cours du run	129
Figure 4-31 : Distribution en temps du run bruit TMBi trois fois purifié (en h. à g.) et amplitudes correspondantes dans les fenêtres $[0\mu\text{s}, 2\mu\text{s}]$ (en h. à d.), $[2\mu\text{s}, 22\mu\text{s}]$ (en b. à g.), et $[22\mu\text{s}, 25.6\mu\text{s}]$ (en b. à d.)	131
Figure 4-32 : Distribution en temps et amplitude du signal du run TMBi trois fois purifié	132
Figure 4-33 : Run TMBi purifié trois fois : Fenêtre d'arrivée en temps du signal sélectionnée (en h.) ; Spectre d'amplitude du bruit (à g.) et du signal (à d.) dans la fenêtre $[8\mu\text{s}, 16\mu\text{s}]$.	132
Figure 4-34 : Histogrammes de muons (en rouge) et run bruit (en bleu) (à g.) et soustraction des deux (à d.) dans le TMBi purifié trois fois	133
Figure 5-1 : Mécanisme de la cellule de mesure d'impulsion de charge	135
Figure 5-2 : Anode avec anneau de garde et arrivée de tension de la grille de Frisch	136
Figure 5-3 : Photos de la grille de Frisch (à g.), et anode (à d.)	136
Figure 5-4 : Schéma de désintégration du sodium 22	137
Figure 5-5 : Spectre d'émission β^+ du sodium 22 reconstitué par échantillonnage numérique	138
Figure 5-6 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60	139
Figure 5-7 : Spectre simulé 511 keV provenant de la désintégration des positons émis par la source de sodium 22	139
Figure 5-8 : Spectre des électrons libres créés dans le liquide par la source de Cobalt 60	140
Figure 5-9 : Spectre des électrons libres créés dans le liquide par la source de Sodium 22	141
Figure 5-10 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un temps de vie des électrons de 1 μs (source Cobalt 60)	142
Figure 5-11 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un temps de vie des électrons de 50 μs (source Cobalt 60)	142

<i>Figure 5-12 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un bruit de 200 électrons RMS pour un G_f de 0.65 et une mobilité de $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (source Cobalt 60)</i>	144
<i>Figure 5-13 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un bruit de 50 électrons RMS pour un G_f de 0.65 et une mobilité de $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (source Cobalt 60)</i>	144
<i>Figure 5-14 : Charge collectée en fonction du temps de vie des électrons</i>	149
<i>Figure 5-15 : Représentation du paramètre de rugosité R_a</i>	151
<i>Figure 5-16 : Analyse de surface du saphir avec dépôt d'or (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)</i>	151
<i>Figure 5-17 : Analyse de surface de l'anode en céramique avec dépôt d'or (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)</i>	152
<i>Figure 5-18 : Principe de la lecture capacitive du signal</i>	153
<i>Figure 5-19 : Analyse de surface de l'anode en céramique + PCB pour la lecture capacitive (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)</i>	153
<i>Figure 5-20 : Géométrie du détecteur pixellisé</i>	154
<i>Figure 5-21 : Puce IDeF-X (à d.) avec son électronique de pilotage (à g.)</i>	155
<i>Figure 5-22 : Schéma bloc de l'ASIC IDeF-X HD</i>	156

INTRODUCTION

Le principe de la tomographie par émission de positons en tant que modalité d'imagerie médicale est apparu au cours des années 1970. Celle-ci est devenue l'examen de référence pour les bilans d'extension des cancers dans les années 1990. C'est une technique 3D utilisée en médecine nucléaire qui consiste à visualiser et quantifier de manière non-invasive de nombreux processus biologiques dans les tissus et les organes en mesurant la concentration de molécules marquées avec un émetteur de positons (radio-nucléide). L'émission de positons est détectée par la mesure de deux photons γ de 511 keV émis à 180° résultant de l'annihilation du positon avec un électron du milieu. Les deux photons doivent être détectés en coïncidence, dans une fenêtre de temps prédéfinie, pour que l'évènement détecté puisse être considéré comme une coïncidence valide. Si la mesure en énergie du photon incident révèle que celui-ci n'a pas été diffusé dans le corps du patient alors le système de détection localise l'évènement le long d'une ligne ou d'un segment et exploite ces données pour procéder à la reconstruction d'image.

Un enjeu de cet examen est d'être le plus sensible possible pour améliorer le rapport signal sur bruit dans les images et diminuer la dose injectée au patient. Pour cela, il faut détecter le plus efficacement possible les particules émises par le radio-isotope. De plus, la résolution spatiale, définie comme la distance minimale entre deux sources pour qu'elles soient perçues distinctement, doit être la plus petite possible pour améliorer la définition des images et la quantification des processus biologiques d'intérêt. Elle est aujourd'hui de l'ordre de 5 mm sur les TEP cliniques.

Les images doivent également présenter un bon contraste, c'est-à-dire que les structures d'intérêt soient repérables par un signal fort par rapport au fond de l'image [1].

Pour satisfaire à ces différentes contraintes, le choix du détecteur est déterminant : il constitue la première étape dans la chaîne d'acquisition de l'image. Le détecteur idéal en TEP doit posséder les propriétés suivantes :

- Posséder un coefficient d'atténuation linéique élevé pour arrêter les photons de 511 keV dans un petit volume et ainsi augmenter l'efficacité de détection
- Posséder un numéro atomique élevé pour favoriser l'effet photoélectrique lors de l'interaction du photon et ainsi convertir la totalité de son énergie dans le détecteur
- Avoir une réponse rapide pour pouvoir dater précisément la détection du γ . Cela permet de rejeter une partie du bruit appelée "coïncidences fortuites", qui correspond à deux évènements détectés au même moment par le détecteur, alors qu'ils ne proviennent pas de la même désintégration β^+ au départ. Cela permet également des mesures « temps de vol » permettant d'améliorer le rapport signal sur bruit (voir 1.1.1.6).
- Posséder une résolution en énergie élevée pour permettre de rejeter les photons d'énergie inférieure à 511 keV, qui ont subi une diffusion Compton dans le patient. Ces photons ne sont donc plus porteurs de l'information spatiale sur la position du traceur. Ils constituent ce qu'on appelle les "coïncidences diffusées", qui correspondent à du bruit.
- Être compact pour offrir une couverture plus efficace par minimisation des angles « morts » entre détecteurs adjacents.

En résumé, le détecteur idéal en TEP serait à la fois : dense, de haut numéro atomique Z , rapide, d'une bonne résolution en énergie et compact. Nous allons voir qu'à l'heure actuelle, aucun détecteur ne répond à tous ces critères à la fois.

Trois catégories de détecteurs sont aujourd'hui utilisées dans les TEP cliniques ou sont en cours de développement : les scintillateurs, les détecteurs à semi-conducteurs et les chambres à projection temporelle (ou TPC pour « Time Projection Chamber »).

Les scintillateurs sont les détecteurs les plus courants dans les TEP cliniques. Un photon incident interagit avec les électrons du cristal en cédant son énergie. Ces derniers vont exciter d'autres électrons du milieu, et générer de la lumière optique par scintillation. La quantité de lumière ainsi créée est proportionnelle à l'énergie déposée dans le cristal. Ce signal lumineux est ensuite transformé en signal électrique grâce à des photodétecteurs, le plus souvent des photomultiplicateurs (PMTs). Actuellement, les types de cristaux les plus utilisés ou prometteurs sont les cristaux LSO:Ce et LYSO:Ce, et le LaBr₃:Ce. Le LSO et le LYSO sont rapides (décroissance de la scintillation en 40 ns) et leur rendement de scintillation est élevé (autour de 30 000 photons de scintillation par MeV d'énergie déposé par le γ) ce qui permet d'atteindre une résolution en énergie de 12% [1]. Le LaBr₃:Ce est un cristal encore plus rapide que le LSO ou le LYSO (décroissance de la scintillation en 16 ns), ayant un excellent rendement de scintillation (60 000 photons/MeV). Néanmoins, le rendement photoélectrique du LaBr₃ est inférieur au LSO et il est hygroscopique, ce qui freine son utilisation en tant que détecteur TEP.

Les détecteurs à semi-conducteurs sont une alternative aux détecteurs à scintillation. Le photon γ provoque une ionisation dans le milieu de détection. Une différence de potentiel appliquée de part et d'autre du milieu permet de dériver les charges créées vers un plan de collection des charges, ce qui produit le signal électrique de la détection. Le principal avantage est la conversion directe de l'énergie du photon incident en porteurs de charge qui permet un signal beaucoup moins bruité et une résolution en énergie bien meilleure (de l'ordre de 3% pour CdTe et CZT [2]). Ils permettent également, contrairement aux cristaux scintillants, un découpage du détecteur en matrice de pixels de 1 mm², ce qui aboutit à une résolution spatiale optimisée. Ils sont en revanche moins denses et leur rendement photoélectrique est faible ce qui leur confère une faible efficacité de détection. De plus, ce sont des détecteurs très lents en raison de la faible mobilité des porteurs de charges ce qui conduit à une résolution en temps dégradée contrairement aux scintillateurs.

Les détecteurs existants aujourd'hui dans les TEP cliniques se divisent en scintillateurs avec un coefficient d'atténuation élevé, un signal rapide mais une résolution en énergie limitée et les semi-conducteurs qui permettent une excellente résolution spatiale et en énergie mais sont beaucoup plus lents et plus légers (donc moins efficaces à la détection).

Une technologie en cours de développement appelée chambre à projection temporelle (TPC) propose de profiter des points forts des deux phénomènes (ionisation et scintillation), dans un même détecteur. Cette technologie a été proposée avec du Xénon liquide LXe [3] [4]. Le fonctionnement d'un détecteur LXe en mode TPC est le suivant : le photon γ , lorsqu'il interagit dans le LXe, produit des photons de scintillation et des paires électrons-ions issues de l'ionisation du milieu. La lumière de scintillation est détectée par des PMTs, ce qui donne le temps de détection t_0 . Les électrons, dérivés par un champ électrique d'environ 1 kV/cm, induisent à leur passage un signal sur deux plans parallèles composés de fils (un plan suivant X et l'autre suivant Y) après traversée d'une grille de Frisch. Cela permet de mesurer la position de l'interaction en (X,Y) dans le détecteur. La quantité de charges collectées par l'anode permet quant à elle de connaître l'énergie initiale déposée par le photon γ . Enfin, la différence de temps entre la collection des charges (t_1) et le temps d'interaction t_0 , connaissant la vitesse de dérive des charges, permet de remonter à la position Z de l'interaction (dans la profondeur du détecteur). Un tel système possède une bonne résolution en énergie (autour de 4% dans une TEP) et une résolution spatiale inférieure au mm, grâce à la collection des charges. De plus, la réponse scintillation rapide (décroissance rapide de 5 ns, décroissance lente de 25 ns) permet d'accéder à une résolution en temps allant jusqu'à 270 ps. On profite donc à la fois des avantages des scintillateurs et des convertisseurs directs, dans un

même détecteur. En revanche, dans ce type de détecteur, l'interaction photoélectrique n'est pas dominante. En effet, la photofraction du LXe (c'est-à-dire le taux d'effets photoélectriques sur l'ensemble des interactions possibles) est seulement de 22%. Cela signifie que le photon dépose son énergie en plusieurs fois, à plusieurs endroits différents du détecteur, par effet Compton d'abord puis par effet photoélectrique. C'est ce qu'on appelle des interactions multiples. Pour accéder à l'information nécessaire sur l'énergie et la position du photon γ , une reconstruction (appelée reconstruction Compton) est alors nécessaire. Dans le contexte médical, cette reconstruction Compton qui demande un certain temps, pourrait rendre difficile une production rapide des images. De plus, le coût et la complexité de cette technologie (cryogénie) pourrait freiner son utilisation en milieu hospitalier.

La solution proposée par le projet CaLIPSO (Calorimètre Liquide Ionisation Position Scintillation Organométallique) [5] est de s'appuyer sur le principe de détection de la Chambre à Projection Temporelle, pour garder les avantages du signal double lumière et charge, mais en remplaçant le LXe par un matériau de numéro atomique élevé, pour s'affranchir du problème des double-interactions et donc de la reconstruction Compton. Le liquide proposé est le TriMéthylBismuth (TMBi), composé à 82% en masse de Bismuth ($Z=83$). Il ne scintille pas, mais de la lumière est produite par effet Cherenkov lors de l'interaction du γ dans le milieu. La détection de cette lumière Cherenkov permet de déclencher et dater précisément l'évènement. L'ionisation du TMBi issue de l'interaction du γ permet, en collectant les charges produites, de mesurer l'énergie déposée par le photon dans le milieu, ainsi que la position en (X,Y) de l'interaction. Enfin, la différence de temps entre la collection de lumière (t_0) et de charges (t_1) permet de remonter à la position Z de l'interaction dans la profondeur du détecteur. On retrouve donc exactement le même principe que la Chambre à Projection Temporelle, en remplaçant le LXe par du TMBi. Ce concept de détection a été breveté à l'international (brevet PCT/EP2011/054153).

Les avantages attendus du détecteur CaLIPSO sont nombreux. Nous prévoyons en effet une résolution en énergie de l'ordre de 10%, et une résolution spatiale 3D de l'ordre du mm^3 . Grâce au numéro atomique élevé du TMBi, l'efficacité de conversion par effet photoélectrique est bien plus élevée qu'avec le Xénon liquide (47% à 511 keV). De plus, le détecteur ne nécessite pas de cryogénie, ce qui le rend plus compact et potentiellement plus facile à utiliser en milieu hospitalier. Enfin, la production de lumière par effet Cherenkov est encore plus rapide que la scintillation ce qui devrait permettre d'atteindre une excellente résolution en temps. Un démonstrateur optique a déjà été développé lors de la thèse d'Emilie Ramos [6] qui a obtenu une résolution temporelle de l'ordre de 600 ps et une version améliorée du détecteur est en cours.

Le but de cette étude a été de réaliser la détection des charges libres créées par ionisation lors de l'interaction de photons dans le TMBi ce qui nécessite de résoudre différents enjeux technologiques.

Tout d'abord, pour pouvoir collecter les charges produites dans le liquide, celui-ci doit être ultrapur, c'est-à-dire qu'il ne doit pas contenir d'impuretés électronégatives qui pourraient capturer les électrons libres et diminuer le signal ce qui ferait perdre l'information en énergie. L'ultrapurification du liquide est donc un enjeu essentiel pour un détecteur de charge CaLIPSO : Il a fallu reprendre les études faites sur la purification des liquides à température ambiante utilisés comme milieu de détection de particules dans les années 1980. Toutes se basent en grande partie sur des tamis moléculaires. Des stations d'ultrapurification montées dans des conditions ultravides et ultrapropres ont été réalisées et de nombreuses solutions d'ultrapurification testées sur le TMBi. Un autre liquide organométallique, le TétraMéthylSilane ou TMSi, dont les propriétés sont bien documentées a servi de liquide témoin à nos expériences. Lors de cette thèse, nous avons développé des chambres d'ionisation compatibles avec le TMBi et les signaux attendus provenant de l'interaction de particules dans le liquide ont fait l'objet de simulations Monte Carlo.

En parallèle, le banc de mesure contenant l'électronique de lecture du signal a été mis en place. Les signaux que nous avons cherchés à mesurer étaient très faibles, de l'ordre du fA pour les mesures en courant et de quelques milliers d'électrons pour les mesures en impulsions. Par conséquent, de gros

efforts ont été effectués pour la mise en place d'une électronique de lecture très bas bruit afin de permettre la mesure du temps de vie des électrons dans le liquide et des paramètres d'ionisation qui sont :

- La mobilité des électrons dans le liquide
- Le rendement d'ionisation (nombre d'électrons libres créés pour 100 eV déposés dans le liquide)

Enfin, une chambre d'ionisation avec grille de Frisch a été développée qui est proche dans sa conception du futur démonstrateur ionisation CaLIPSO. Une étude Monte Carlo a été faite afin de simuler la résolution en énergie atteignable pour ce type de détecteur. Celle-ci servira de base pour la projection vers un détecteur de charge multipixellisé qui sera à terme couplé au détecteur optique pour devenir le premier détecteur complet de photons γ 511 keV du projet CaLIPSO.

Ce document s'articule donc autour des grands axes de travail présentés précédemment. D'abord, un rappel du contexte de l'étude permet de revoir les grands principes de l'imagerie TEP et du détecteur CaLIPSO. Ensuite, la théorie de la purification des liquides par tamis moléculaires est développée. La troisième partie est consacrée à la formation de signal dans les chambres d'ionisation liquides. Quatrièmement, les différentes mesures en courant et en impulsion effectuées sur les liquides ainsi que les confrontations aux simulations Monte Carlo sont abordées. Enfin, la dernière partie est consacrée aux futurs développements du détecteur avec notamment la chambre d'ionisation avec grille de Frisch et son extrapolation vers le détecteur multipixellisé.

1 CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE ET MOTIVATIONS DU PROJET CALIPSO

1.1 L'imagerie TEP

Les grands principes de l'imagerie TEP développés dans cette partie sont tirés des thèses de doctorat d'Emilie Ramos [6] et Stan Nicol [7], des cours de troisième cycle de Buvat [8] et de Yahya [9] et des publications scientifiques de De Dreuille et al. [10] et de Bendriem [11].

1.1.1 Principe de fonctionnement

La tomographie par émission de positons est une modalité d'imagerie médicale fonctionnelle quantitative née dans les années 70 [12] qui mesure la distribution tridimensionnelle d'une molécule marquée par un émetteur de positons dans le corps du patient. Elle permet de mesurer in vivo chez l'homme ou l'animal, la distribution spatio-temporelle d'un paramètre physiologique comme le métabolisme cellulaire [13] ou la densité de récepteurs d'un système de transmission neuronale.

1.1.1.1 Le radio-traceur

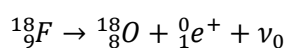
La technique TEP nécessite l'injection au patient d'un vecteur moléculaire du processus physiologique étudié, préalablement marqué avec un émetteur de positons. Il existe plusieurs émetteurs aux différentes caractéristiques comme on peut le voir sur le Tableau 1-1.

Isotope	E_{\max} (MeV)	Parcours moyen du positon dans l'eau (mm)	Période T (min)
Oxygène 15	1,7	2,7	2
Azote 13	1,2	1,5	10
Carbone 11	1	1,1	20
Fluor 18	0,6	0,6	110
Brome 76	3,4	5	960
Gallium 68	1,9	3,1	68
Rubidium 82	3,4	-	1,3

Tableau 1-1 : Caractéristiques des principaux traceurs β^+ utilisés en TEP [8]

Le radioisotope le plus utilisé aujourd'hui en TEP est le Fluor 18 en raison de la faible énergie cinétique du positon émis (634 keV maximum) qui lui donne un faible parcours moyen dans l'eau (0.6 mm) permettant ainsi d'obtenir des images de très bonne résolution spatiale. En effet, le parcours du positon étant une limite intrinsèque à l'imagerie TEP, l'isotope produisant les positons les moins énergétiques permettra d'obtenir les images les plus résolues spatialement.

Ce Fluor 18, produit en cyclotron, est couplé à une molécule de déoxyglucose en laboratoire de radiochimie, et devient du fluorodéoxyglucose (^{18}F -FDG). Ce radio-traceur, analogue du glucose, va être absorbé dans l'organisme par les cellules à forte activité métabolique mais ne pourra être métabolisé par ces cellules. Il va donc s'accumuler et émettre des positons selon l'équation de désintégration suivante :



Le positon, émis avec une énergie maximale de 634 keV, va perdre son énergie lors d'un parcours erratique dû à de nombreuses interactions dans le milieu. Il va alors s'annihiler (à une distance d de son lieu d'émission qu'on appelle le parcours projeté) avec un électron de l'environnement et émettre simultanément deux rayons γ de 511 keV dans des directions quasiment opposées.

Une fraction de ces paires de photons va sortir du patient et être détectée en coïncidence (avec une fenêtre de coïncidence entre 5 et 20 ns) par les détecteurs TEP qui vont enregistrer ces événements sous forme de projections (Figure 1-1). Il s'ensuit l'étape de reconstruction tomographique qui permet d'aboutir à la distribution spatiale du radio-traceur dans le corps du patient.

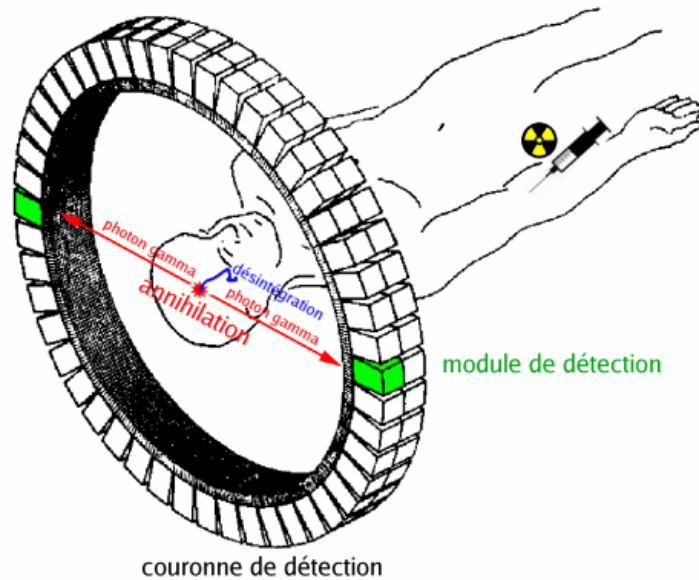


Figure 1-1 : Principe de la détection en coïncidence de la TEP

1.1.1.2 Limites intrinsèques à l'imagerie TEP

L'imagerie TEP souffre de deux limites intrinsèques à la radioactivité β^+ : le parcours du positon dans la matière et la non-colinéarité des deux photons de 511 keV (Figure 1-2).

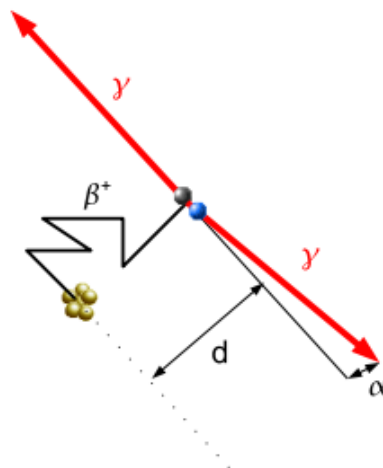


Figure 1-2 : Désintégration β^+ suivie d'une annihilation avec un électron

En effet, le positon est émis avec une certaine énergie cinétique qui dépend de l'isotope radioactif et ne s'annihile qu'après plusieurs interactions avec son milieu. La distance moyenne entre le point d'émission du positon et le point d'annihilation est de l'ordre de 0.6 mm dans l'eau pour le ^{18}F mais pour d'autres traceurs comme le ^{68}Ga elle augmente jusqu'à 3.1 mm (Tableau 1-1). Par conséquent, le lieu d'émission du positon ne correspond pas au lieu d'émission des rayons γ 511 keV qui seront détectés ce qui limite la résolution spatiale atteignable en TEP. Ainsi, plus le positon émis sera énergétique, plus la résolution spatiale sera dégradée.

Ensuite, l'émission des deux γ de 511 keV à 180° sous-entend que l'annihilation du positon avec un électron a lieu au repos. En réalité, le processus le plus probable est la formation d'un positronium dont l'énergie et le moment cinétique dépendent de l'état initial de l'électron lié. Il en résulte une incertitude sur l'angle d'émission des deux γ . La distribution de cette déviation angulaire dans les tissus biologiques (eau) est supposée gaussienne et la largeur à mi-hauteur égale à 0.5 degré [14]. La contribution de ce phénomène à la résolution spatiale, exprimée par la largeur totale à mi-hauteur LTMH (FWHM en anglais) au centre d'une TEP de diamètre D est donnée par :

$$LTMH_{non-col} \approx \alpha * \frac{D}{4}$$

En prenant $\alpha = 0.5$ soit 8.7 mrad, la contribution est de 2.2 mm par mètre séparant les deux détecteurs ce qui constitue une limite intrinsèque à cette technique d'imagerie, notamment pour les TEP corps entier.

1.1.1.3 Interaction du photon γ dans la matière

Les γ émis lors de l'annihilation positon-électron vont pouvoir interagir de différentes manières dans le patient comme dans le détecteur.

On distingue quatre principales interactions photon-matière :

- L'effet photoélectrique
- La diffusion Compton (inélastique)
- La diffusion Rayleigh (élastique)
- La création de paire

L'atténuation globale des photons dans la matière, comprenant toutes les interactions possibles, suit la loi exponentielle suivante :

$$I = I_0 * \exp \left[- \int \mu(x) dx \right]$$

Avec :

- I = Flux de photons transmis (Nombre de photons/cm²/s)
- I₀ = Flux de photons incidents (Nombre de photons/cm²/s)
- μ = Coefficient d'atténuation linéique (cm⁻¹)
- x = Epaisseur du milieu traversé (cm)

Le coefficient d'atténuation linéique étant la somme des coefficients dus aux différentes interactions dans la matière :

$$\mu = \mu_{photo\acute{e}lectrique} + \mu_{Compton} + \mu_{paires} + \mu_{Rayleigh}$$

La Figure 1-3 montre l'importance des différents coefficients d'atténuation massique en fonction de l'énergie du γ dans un cristal très répandu en TEP : le LSO [15].

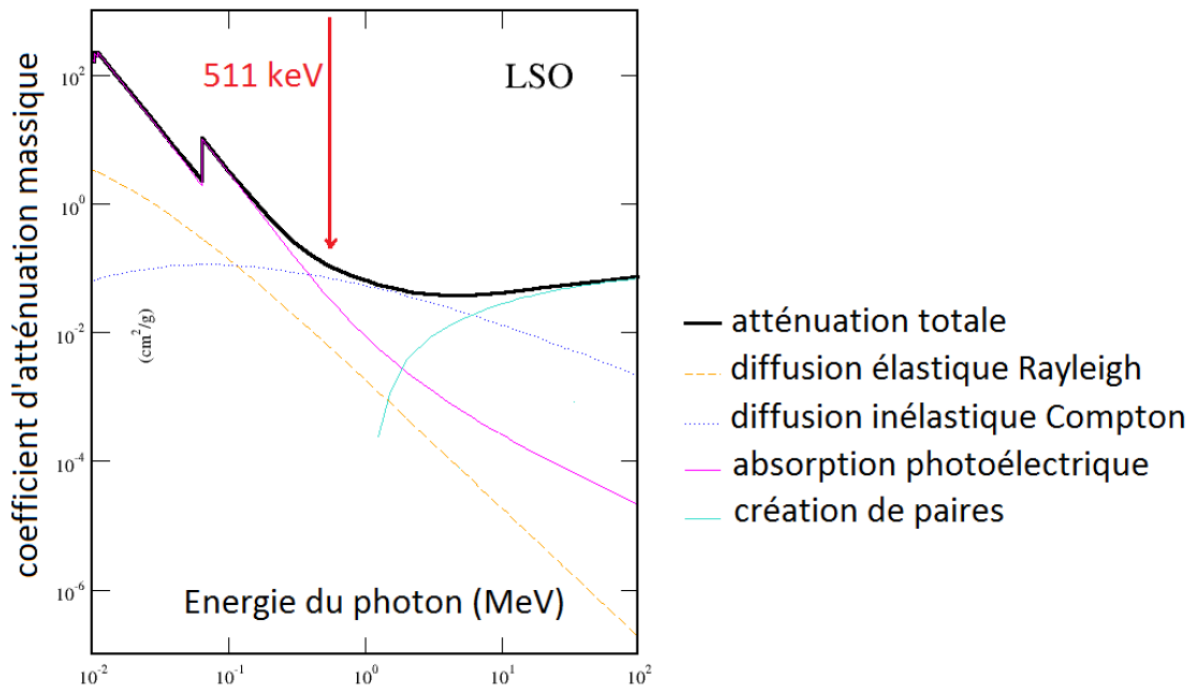


Figure 1-3 : Importance des coefficients d'atténuation massique des différentes interactions de photons dans le LSO

- Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique est une interaction d'un photon avec un électron lié de l'atome lors de laquelle le photon disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron (Figure 1-4). Cet effet ne se produit que si l'énergie $h\nu_0$ du photon est supérieure à l'énergie de liaison E_L de l'électron. Ce dernier, appelé photoélectron, est alors éjecté du cortège électronique avec une énergie cinétique T_e :

$$T_e = h\nu_0 - E_L$$

Le photoélectron dissipera ensuite son énergie cinétique par ionisations et excitations. L'origine la plus probable du photoélectron est la couche la plus fortement liée, c'est-à-dire la couche K de l'atome. L'électron expulsé laisse une lacune qui va être comblée par un électron des couches plus externes ou par un électron extérieur à l'atome (cas très rare). Ce remplacement s'accompagne d'une libération d'énergie E_R qui peut être :

- soit émise sous la forme d'un photon dit photon de fluorescence
- soit communiquée à un électron périphérique d'énergie de liaison $E_P < E_R$. Cet électron appelé électron Auger est expulsé avec une énergie cinétique $E_R - E_P$

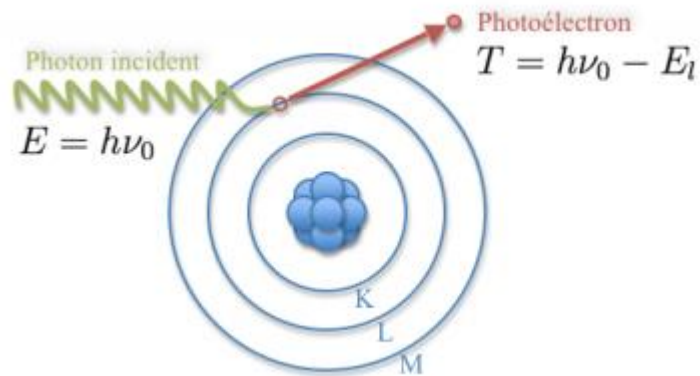


Figure 1-4 : Schéma de principe de l'effet photoélectrique

La section efficace de l'effet photoélectrique varie en :

$$\sigma_{ph} \propto \frac{Z^5}{E^{3.5}}$$

Avec :

- Z = Numéro atomique de l'atome
- E = Energie du photon incident

Cette interaction est donc surtout importante pour les éléments lourds et les photons peu énergétiques.

- Diffusion Compton

La diffusion Compton est une interaction entre un photon $h\nu_0$ et un électron libre ou faiblement lié de la cible dont l'énergie de liaison et l'énergie cinétique sont négligeables devant $h\nu_0$. Lors de cette interaction, l'électron, dit électron Compton, acquiert une énergie cinétique T et un photon diffusé est émis avec une énergie $h\nu$ dans une direction faisant un angle θ avec la direction du photon incident (Figure 1-5). Comme tous les angles sont possibles, l'énergie transférée à l'électron peut varier de zéro à une fraction importante de l'énergie du photon incident. L'expression qui lie l'énergie transférée et l'angle de diffusion pour une interaction donnée peut être obtenue en écrivant les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. On peut démontrer que :

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

où m_0c^2 est l'énergie de masse au repos de l'électron (511 keV).

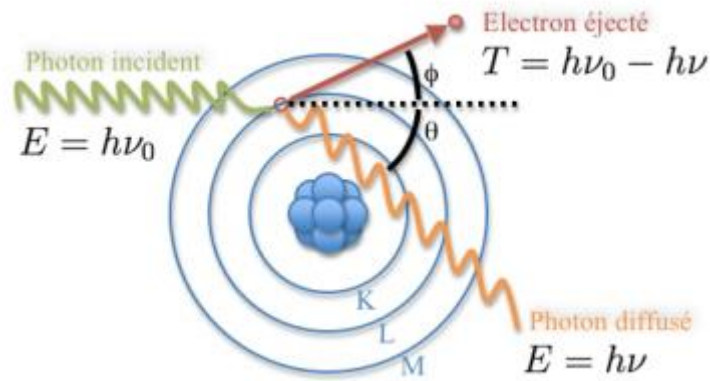


Figure 1-5 : Schéma de principe de la diffusion Compton

L'électron Compton est toujours projeté « vers l'avant » par rapport à la direction du photon incident, mais les photons de recul peuvent éventuellement être émis « vers l'arrière ». Plus l'énergie incidente est importante, plus les électrons Compton et les photons de recul se regroupent en moyenne autour de la direction du photon incident (Figure 1-6).

L'énergie transférée à l'électron est maximale lorsque que $\theta = \pi$ (rétrodiffusion):

$$T_{max} = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{2m_0c^2}} < h\nu_0$$

L'énergie prise par l'électron est comprise entre 0 et T_{max} .

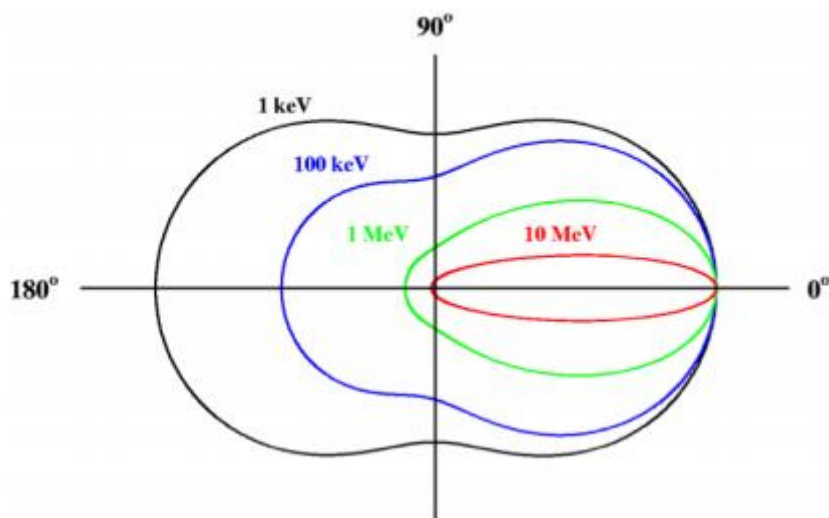


Figure 1-6 : Diagramme polaire de la section efficace différentielle en angle d'émission du photon de diffusion Compton

La formule de Klein et Nishina [16] permet de calculer la section efficace différentielle de la diffusion Compton qui est proportionnelle à Z/E (numéro atomique des atomes du milieu traversé). Pour des énergies supérieures à quelques centaines de keV, la diffusion Compton domine largement l'effet photoélectrique (Figure 1-3), sauf dans le cas où le milieu est de numéro atomique Z très élevé.

- Diffusion Rayleigh

La diffusion Rayleigh est la diffusion d'un photon de faible énergie sur un électron assez fortement lié à l'atome pour que ce soit l'ensemble de l'atome qui absorbe le recul (Figure 1-7). Le transfert d'énergie à l'atome est alors négligeable : le photon est dévié de sa trajectoire initiale sans perte d'énergie. La diffusion est dite élastique ou encore cohérente.

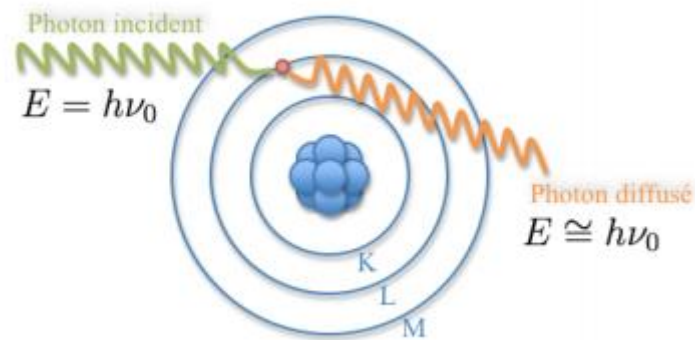


Figure 1-7 : Schéma de principe de la diffusion Rayleigh

La section efficace de cette diffusion varie en Z^2 et sera d'autant plus importante que le numéro atomique du milieu est élevé et que l'énergie des photons est faible. Dans le cas des photons de 511 keV, ce processus est très minoritaire par rapport à l'effet photoélectrique et à l'effet Compton, il sera donc négligé.

- Création de paires

La création de paires correspond à une annihilation d'un photon γ pour donner naissance à une paire d'électron-positon. Ce phénomène peut se manifester lorsque l'énergie du photon incident est supérieure au seuil de matérialisation de la paire et en présence d'un champ dû à une particule chargée (Figure 1-8). Ce seuil est de $2m_0c^2 = 1.022$ MeV dans le champ du noyau et de $4m_0c^2 = 2.044$ MeV dans le champ d'un électron du cortège électronique.

Lorsque la création de paire a lieu sur un noyau, celui-ci n'absorbe pratiquement pas d'énergie et la paire électron-positon créée emporte sous forme d'énergie cinétique, l'énergie en excès de 1.022 MeV nécessaire à la création de paire :

$$h\nu = 2m_0c^2 + T_{e^-} + T_{e^+}$$

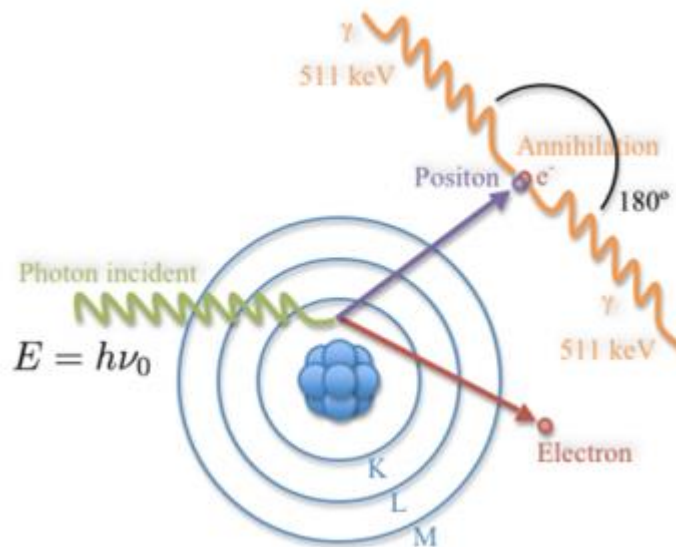


Figure 1-8 : Schéma de principe de la création de paire

La section efficace de cet effet est proportionnelle à Z^2 [9].

L'énergie du photon γ en TEP étant inférieure (511 keV) à l'énergie nécessaire pour l'apparition de ce phénomène (1.022 MeV), il n'entre pas en compte dans notre étude.

1.1.1.4 Mécanisme de détection en TEP

Le mécanisme de détection en tomographie par émission de positons repose sur la détection en coïncidence des deux γ de 511 keV issus de l'annihilation électron-positon (Figure 1-9). Des détecteurs TEP sont disposés tout autour du patient. Lorsque deux γ interagissent dans deux détecteurs en vis-à-vis dans un intervalle de temps donné appelé fenêtre de coïncidence (de l'ordre de 10 ns en général), on considère que le positon s'est annihilé quelque part le long de la ligne qui joint les deux détecteurs (appelé ligne de réponse). C'est ce qu'on appelle une collimation électronique (à la différence de la scintigraphie et sa collimation mécanique).

La détection de millions de lignes de réponse permet de reconstruire la distribution spatiale du radio-traceur dans le corps du patient.

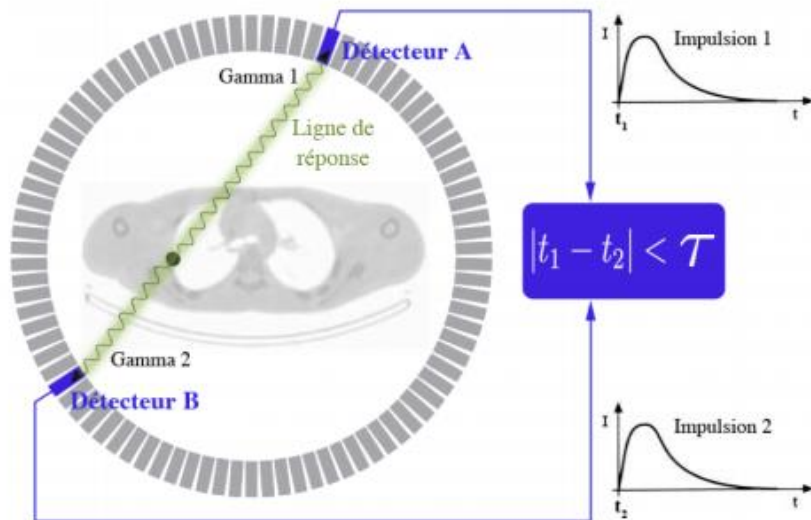


Figure 1-9 : Principe de la détection en coïncidence

1.1.1.5 Mécanisme de reconstruction en TEP

Lors de la détection en coïncidence des rayons γ , c'est la projection du lieu des annihilations survenant au sein de l'objet dont on fait l'image.

Une projection peut être exprimée de manière analytique comme l'intégrale de la ligne mesurée selon l'incidence θ :

$$p(u, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dv$$

$f(x, y)$ étant la distribution spatiale du traceur dans le plan de coupe, on définit $u = x \cos\theta + y \sin\theta$ et $v = y \cos\theta - x \sin\theta$ (Figure 1-10). L'espace des projections (u, v) est appelé espace de Radon.

La transformée de Radon [17] de $f(x, y)$ correspond à l'ensemble des projections $p(u, \theta)$ pour θ compris entre 0 et π .

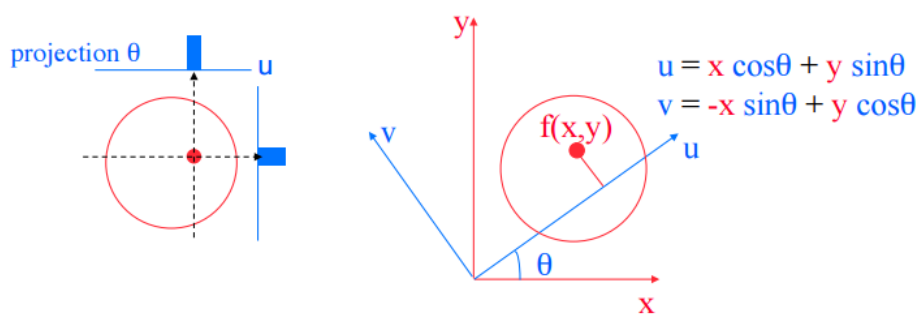


Figure 1-10 : Projections en TEP [18] avec la transformée de Radon $p(u, \theta)$ de la distribution spatiale du traceur $f(x, y)$ dans l'espace de Radon

Pour remonter à la distribution tridimensionnelle du radio-traceur, il faut effectuer une reconstruction tomographique [10] ce qui consiste à inverser la transformée de Radon (i.e. estimer $f(x,y)$ à partir de $p(u,\theta)$).

Tous les éléments de projection d'une coupe de l'objet sont rangés dans une matrice appelée sinogramme. Chaque ligne de cette matrice correspond à la projection monodimensionnelle de la coupe pour un angle θ particulier comme on le voit sur la Figure 1-11 où trois angles θ correspondent à trois lignes du sinogramme. Cette matrice a autant de lignes que d'angles de mesure, et autant de colonnes que de cases de mesure pour une position angulaire. Un point du sinogramme correspond à une ligne de réponse entre deux détecteurs élémentaires. L'information reportée dans ce pixel (t, θ_1) correspond à l'intégrale des émissions des photons de 511 keV émis suivant cette incidence, pour tous les points de l'objet situés sur la ligne de réponse. Chaque événement accepté par le circuit de coïncidence incrémente d'une unité le pixel du sinogramme correspondant à la ligne de réponse entre les deux détecteurs élémentaires. Le sinogramme contient donc l'ensemble de l'information enregistrée pour une coupe donnée. L'étape de mesure en TEP consiste alors à remplir les différents pixels du sinogramme. L'acquisition des données résulte d'un comptage dont les fluctuations statistiques sont régies par la loi de Poisson.

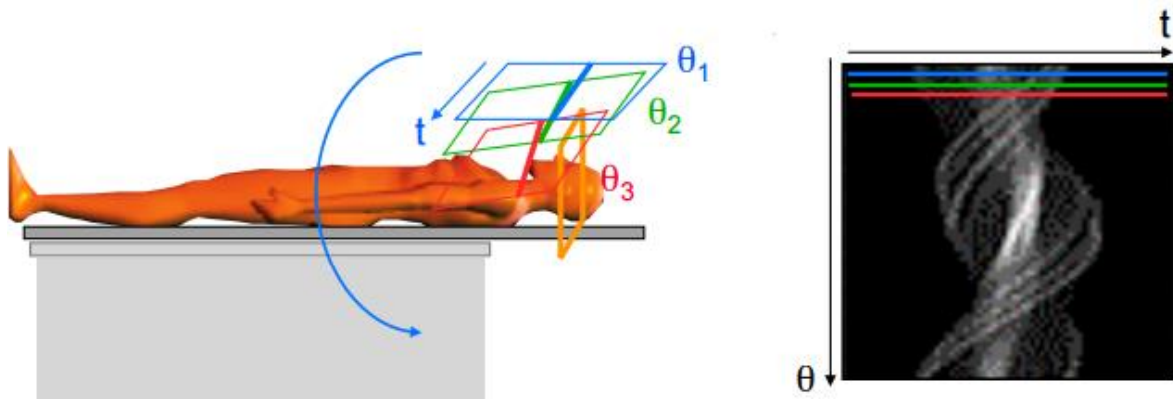


Figure 1-11 : Acquisition des données en TEP [18]

La reconstruction tomographique permet de reconstruire indépendamment chacune des coupes 2D dont l'information est stockée dans les sinogrammes pour connaître le volume 3D.

Pour cela, il existe deux types d'approche : l'une est analytique et présuppose la connaissance des projections analytiques de l'objet, l'autre est algébrique et procède par itération à partir d'une représentation matricielle unifiée.

- Méthode analytique

Cette méthode consiste à faire une inversion analytique de la transformée de Radon. La plus couramment utilisée est la rétroprojection filtrée [19].

Il s'agit dans un premier temps d'épandre (ou rétroprojeter) sur la portion de plan les valeurs de la projection en supposant qu'elle a été obtenue de manière uniforme le long de la ligne de réponse. Au fur et à mesure des épandages, nous voyons s'ajouter sur la coupe de l'image, les zones où figurent de l'activité (Figure 1-12). Mais aussi, du fait du principe même de l'épandage, il se crée des zones où n'existe aucune activité (artefacts d'épandage en étoile). Ces résidus forment une composante continue qui fausse l'image résultante.

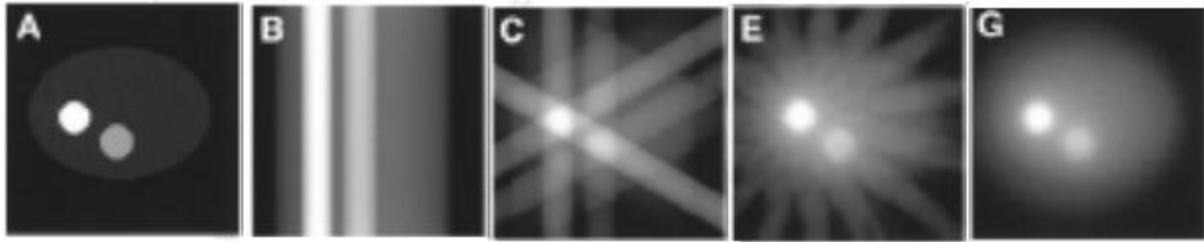


Figure 1-12 : Image originale (A) et rétroprojection simple à 1 (B), 3 (C), 16 (E), et 64 (G) rétro-projections [18]

Pour pallier ce problème, nous prenons la transformée de Fourier du sinogramme et appliquons un filtre dans le domaine fréquentiel avant d'appliquer une transformée de Fourier inverse pour reconstruire la coupe (Figure 1-13). Il existe de nombreux filtres qui sont optimisés en fonction de la finalité des images [18].

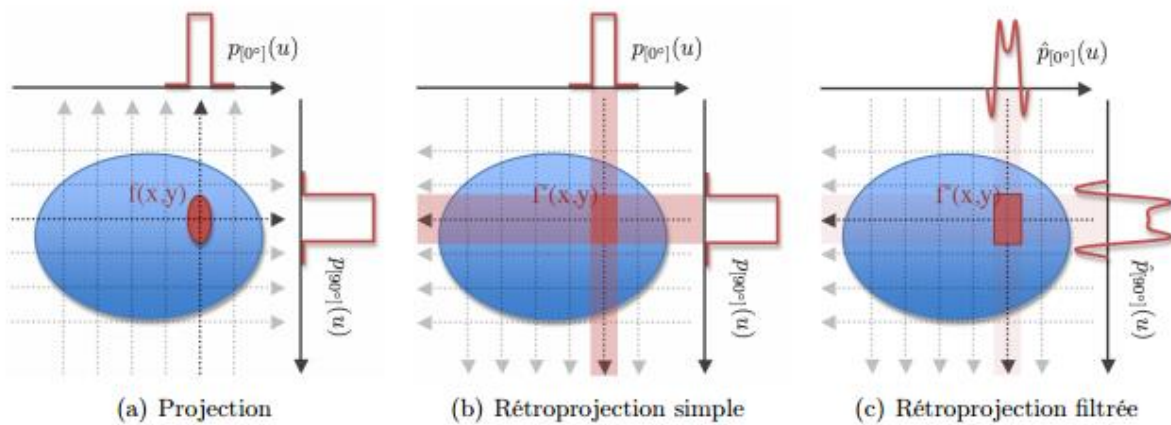
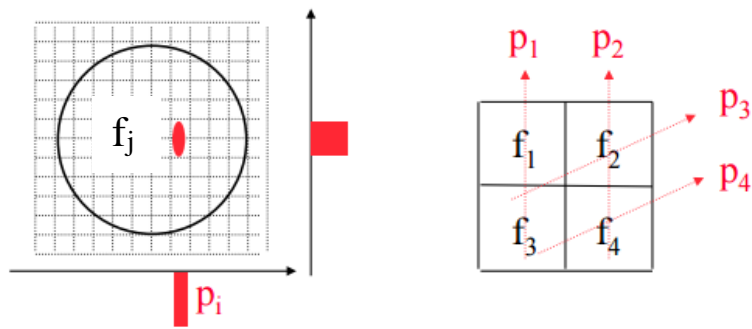


Figure 1-13 : Comparaison entre rétroprojection simple et rétroprojection filtrée à partir de deux angles de vue [7]

La reconstruction analytique est rapide mais présente des inconvénients tels que la non prise en compte des fluctuations statistiques ou des perturbations physiques (atténuation, diffusion). Une approche alternative est la méthode algébrique.

- Méthode algébrique

Les méthodes algébriques proposent une expression discrète et matricielle du problème de reconstruction tomographique. Dans ces algorithmes, chaque ligne de réponse est une combinaison linéaire des valeurs des voxels de l'objet à reconstruire ce qui revient à résoudre un système contenant autant d'équations que de lignes de réponse et autant d'inconnues que de voxels à reconstruire (Figure 1-14).



$$\begin{aligned}
 p^1 &= r_1^1 f_1 + r_2^1 f_2 + r_3^1 f_3 + r_4^1 f_4 \\
 p^2 &= r_1^2 f_1 + r_2^2 f_2 + r_3^2 f_3 + r_4^2 f_4 \\
 p^3 &= r_1^3 f_1 + r_2^3 f_2 + r_3^3 f_3 + r_4^3 f_4 \\
 p^4 &= r_1^4 f_1 + r_2^4 f_2 + r_3^4 f_3 + r_4^4 f_4
 \end{aligned}$$

Figure 1-14 : Mise en équation de la méthode algébrique avec f les voxels de l'objet à reconstruire, p les projections acquises et r les coefficients de l'opérateur de projection

Le formalisme matriciel apparaît alors plus adapté à ce type de problème :

$$p = Rf$$

Avec :

- p = Projections acquises
- R = Opérateur de projection
- f = Objet à reconstruire

L'enjeu est de déterminer f connaissant p et R , R étant la matrice contenant les coefficients r_j^i qui représentent la probabilité qu'une annihilation ayant lieu dans le voxel j soit détectée sur la ligne réponse p^i (Figure 1-15).

Pour cela on procède par itération (Figure 1-16):

- On fait une estimée initiale de l'objet à reconstruire $f^k = 0$
- On calcule la projection de cette estimée initiale via l'opérateur de projection R : $\hat{p}^k = Rf^k$
- On compare la projection estimée \hat{p}^k à la projection réelle p (généralement $\hat{p}^k - p$ ou \hat{p}^k/p)
- On en tire un facteur de correction c^k (additif ou multiplicatif selon la méthode de comparaison)
- On en estime une deuxième estimée de l'image à reconstruire $f^{k+1} = f^k * c^k$ ou $f^{k+1} = f^k + c^k$

Ce cycle est répété jusqu'à ce que la différence entre le sinogramme mesuré et le sinogramme estimé soit plus petite que la limite désirée. On dit alors que l'algorithme a convergé.

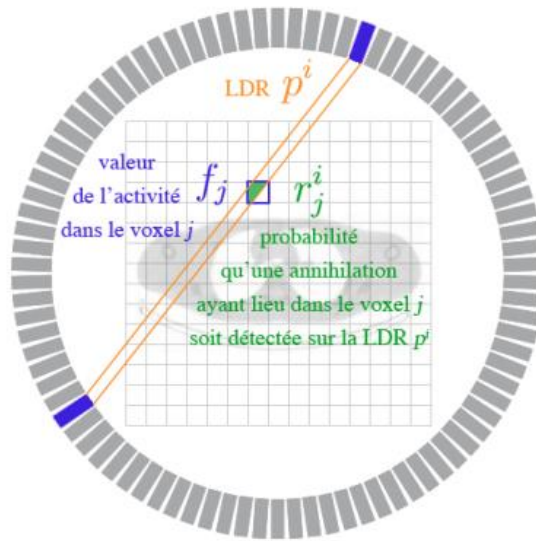


Figure 1-15 : Représentation des méthodes algébriques [7]

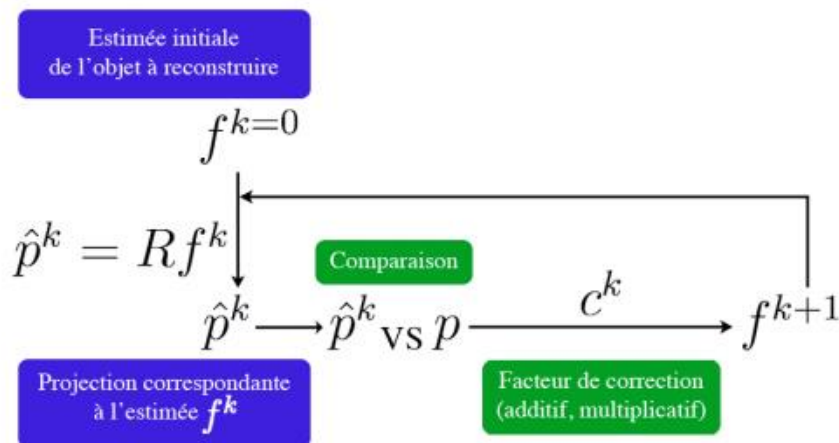


Figure 1-16 : Principe des méthodes itératives [7] où l'image à l'itération k+1 est obtenue par comparaison de sa projection à l'itération k avec la projection réelle p

Les méthodes itératives se distinguent en deux catégories :

- Les méthodes dites conventionnelles où il s'agit de résoudre un système d'équations linéaires en minimisant $\|p - Rf\|^2$ tels que ART [20], ou SIRT [21]
- Les méthodes statistiques qui admettent l'introduction d'un modèle statistique (généralement poissonien) permettant de reproduire les fluctuations des mesures autour de leur valeur moyenne. On cherche alors à maximiser une fonction de vraisemblance pour converger vers la solution f . Les méthodes les plus courantes étant l'algorithme MLEM (Maximum Likelihood Expectation Maximisation) [22] et sa version accélérée OSEM (Ordered Subset Expectation Maximisation) [23].

1.1.1.6 Cas particulier : TEP temps de vol

La TEP temps de vol est un mode de détection où la différence de temps d'arrivée des γ est mesurée avec une précision suffisante pour pouvoir localiser leur lieu d'émission sur la ligne de réponse (Figure 1-17).

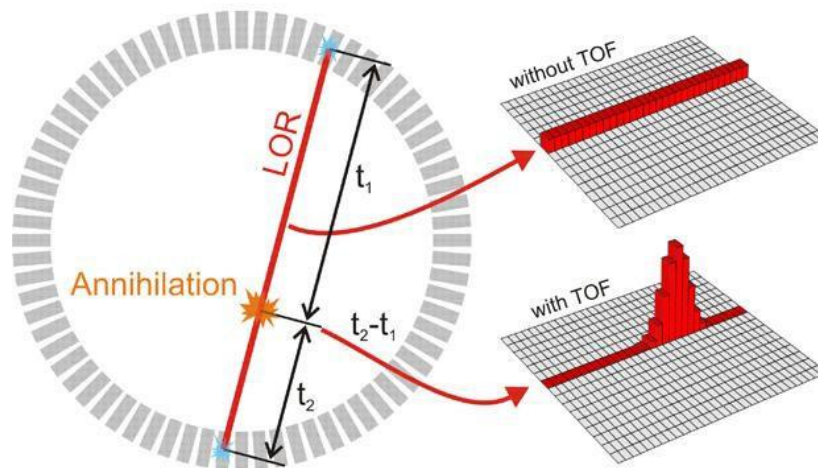


Figure 1-17 : Principe de la TEP temps de vol où l'information en temps est utilisée pour localiser sur la ligne de réponse le lieu de l'annihilation

Prenons pour exemple une annihilation à 10 cm du centre de l'anneau. La différence de parcours entre les deux γ sera de 20 cm. Leur vitesse étant de 30 cm/ns, la différence de temps d'arrivée est de $t_2 - t_1 = 667$ ps. C'est ce retard que l'on cherche à mesurer. Plus la précision sur le temps d'arrivée des photons sera grande, plus la localisation le long de la ligne de réponse sera précise.

Dans le cas d'un cristal de BaF₂, l'incertitude sur le retard mesuré est de 250 ps ce qui correspond à une incertitude sur le point d'émission de 7.5 cm.

La reconstruction tomographique reste donc indispensable, mais en adaptant les algorithmes pour pouvoir utiliser cette information temps de vol [24], on peut améliorer la qualité d'image [25].

En effet, dans le cas d'une reconstruction analytique, le rapport signal sur bruit s'exprime de la manière suivante :

$$SNR = constante * \frac{1}{\sqrt{n}} \left[\frac{T^2}{T + S + R} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec :

- n = Nombre de voxels le long de la ligne de réponse
- T = Taux d'évènements vrais
- S = Taux d'évènements diffusés
- R = Taux d'évènements fortuits

Sur une TEP temps de vol, on estime directement la position de l'annihilation sur la ligne de projection. Cette estimation prend la forme d'une gaussienne autour de la position estimée de l'annihilation et permet un rapport signal sur bruit plus élevé. L'amélioration de ce rapport se calcule ainsi :

$$SNR_{TOF} = \sqrt{\frac{D}{\Delta x}} * SNR_{conv}$$

Avec :

- D = Diamètre de l'objet imagé
- Δx = Largeur de la gaussienne estimant la position d'émission le long de la ligne de réponse

Le gain en rapport signal sur bruit augmente donc avec la précision sur la position d'émission des deux γ le long de la ligne de réponse qui est proportionnelle à la résolution en temps des détecteurs.

Dans le cas de la reconstruction itérative, le rapport signal sur bruit augmente aussi avec l'information en temps de vol en rétrojetant l'évènement détecté selon une distribution de probabilité qui dépend de la résolution en temps du détecteur [26].

1.1.2 Critères de qualité en TEP

Lors d'un examen TEP, le taux de comptage des détecteurs est bien supérieur au taux de coïncidences. De même, toutes les coïncidences ne sont pas utiles à la reconstruction d'image. Il faut pouvoir distinguer les différents types de coïncidences afin d'en extraire le signal utile.

1.1.2.1 Les différents signaux en imagerie TEP

Les images TEP résultent d'un comptage des coïncidences détectées sur chaque ligne de réponse. Il existe trois types de coïncidences (Figure 1-18) [7]:

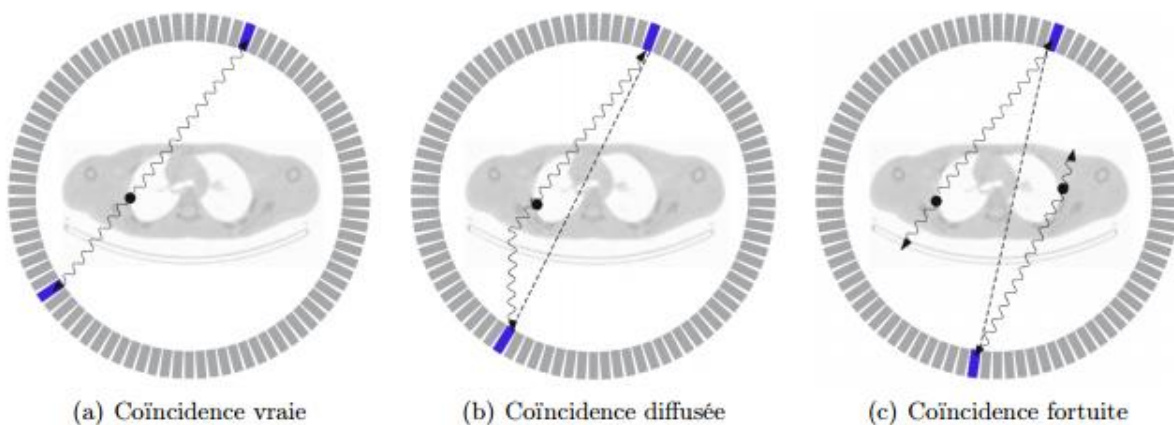


Figure 1-18 : Les différents types de coïncidences en imagerie TEP

- Coïncidences vraies

Elles proviennent de la détection de deux γ provenant d'une même annihilation et qui n'ont pas subi d'interactions avant leur détection. Elles constituent le signal utile que l'on cherche à détecter. En raison du coefficient d'atténuation des tissus humains (de l'ordre de 0.1 cm^{-1} pour les photons γ de 511 keV) seulement 6% environ des désintégrations produisent des coïncidences vraies pour une TEP corps entier. Le détecteur doit donc être le plus efficace possible pour détecter ce faible pourcentage de signal utile.

- Coïncidences diffusées

Elles proviennent de la détection de deux γ provenant d'une même annihilation mais où l'un des deux γ a subi une ou plusieurs diffusions Compton dans le corps du patient avant d'être détecté. La ligne de réponse qui correspond à cet événement est alors incorrecte vis-à-vis de la position du radiotraceur. L'information spatiale est alors perdue. Ce phénomène peut être réduit avec la mesure en énergie du γ détecté qui est alors inférieure à 511 keV. Cette discrimination n'est pas toujours aisée en raison de la résolution en énergie des détecteurs actuels (environ 15%).

- Coïncidences fortuites

Elles proviennent de la détection de deux γ dans la même fenêtre de coïncidence mais qui sont issus de deux annihilations différentes. Le taux de coïncidences fortuites augmente linéairement avec la durée de la fenêtre de coïncidence et avec le carré de l'activité présente dans le champ de vue. Le nombre moyen de coïncidences fortuites se calcule comme ceci :

$$N_{fortuites} = 2\tau S_1 S_2 \propto 2\tau A^2$$

Avec :

- τ = Longueur de la fenêtre de coïncidence
- S_1 = Nombre de photons détectés dans le détecteur 1
- S_2 = Nombre de photons détectés dans le détecteur 2
- A = Activité vue par l'un ou l'autre des détecteurs

La diminution du taux de coïncidences fortuites implique de diminuer la longueur de la fenêtre de coïncidences et donc d'avoir un détecteur avec la meilleure résolution temporelle possible.

Il existe un dernier type de signal détecté, c'est lorsqu'un des deux photons a été arrêté dans le corps du patient, on parle de manière impropre de « coïncidence atténuée ». On détecte alors seulement un seul des deux photons d'annihilation. L'atténuation est un phénomène non isotrope dans l'organisme, qui varie en fonction de la composition et de l'épaisseur des milieux traversés et de l'énergie des photons. Il peut être pris en compte dans la reconstruction d'image grâce à la carte d'atténuation du patient provenant de son image CT.

Pour caractériser le niveau de signal utile pour un niveau de bruit donné, on utilise le « Noise Equivalent Count Rate » (NECR) qui est calculé comme ceci [27]:

$$NECR = \frac{T^2}{T + S + kR}$$

Avec :

- T = Taux de coïncidences vraies
- S = Taux de coïncidences diffusées
- R = Taux de coïncidences fortuites
- k = 1 ou 2 selon la correction appliquée aux fortuites

Le NECR s'exprime en nombre de coups par seconde. Le but de tout détecteur TEP est d'avoir le NECR le plus élevé possible pour avoir un maximum de signal utile pour un minimum de bruit. Pour cela, le détecteur doit posséder certaines qualités, détaillées ci-après.

1.1.2.2 Critères de qualité d'un détecteur TEP

Un détecteur TEP doit posséder les qualités suivantes pour pouvoir produire des images de qualité [6]:

- Résolution spatiale

La résolution spatiale d'un système TEP correspond à sa capacité à séparer deux sources voisines et à restituer le contraste pour de petits objets. On la mesure comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil d'activité d'une source ponctuelle ou linéaire dans l'air. Plus la résolution spatiale du détecteur est élevée, plus on pourra repérer avec précision des structures d'intérêt de petite taille et quantifier l'activité présente dans celles-ci.

En effet, si la structure d'intérêt est inférieure à environ trois fois la FWHM, il se produit un effet de volume partiel qui entraîne une sous-estimation de l'activité dans la structure (spill-out) puisqu'une partie de l'activité se trouve située en dehors de celle-ci du fait de la résolution spatiale du système (Figure 1-19). De plus, l'activité dans les structures voisines peut « contaminer » la région d'intérêt (spill-in).

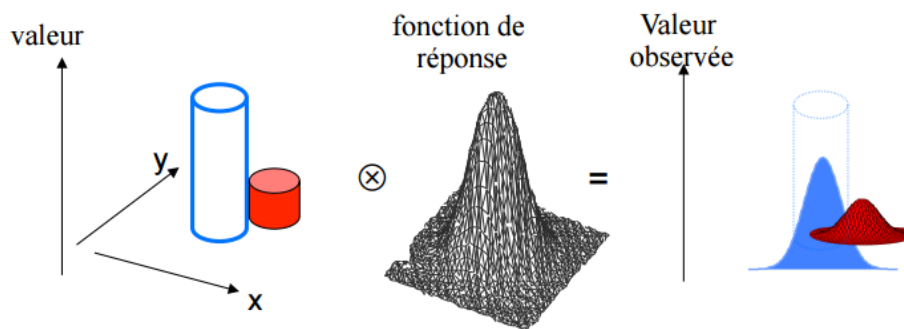


Figure 1-19 : Illustration de l'effet de volume partiel [28]

La résolution spatiale dans l'image dépend directement de la résolution spatiale du détecteur. Celle-ci est limitée par deux facteurs physiques expliqués au paragraphe 1.1.1.2 : le parcours du positon dans les tissus et la non-colinéarité des deux γ . Au-delà de ces limitations physiques, le détecteur doit être capable de situer le plus précisément possible l'endroit où le photon a interagi lors de la détection. Dans le cas des cristaux scintillants, la résolution spatiale va dépendre de la taille des cristaux élémentaires mais aussi de l'épaisseur de ces cristaux.

En effet, du fait de cette épaisseur, la résolution est dégradée en périphérie du champ de vue pour des raisons géométriques comme le montre la Figure 1-20.

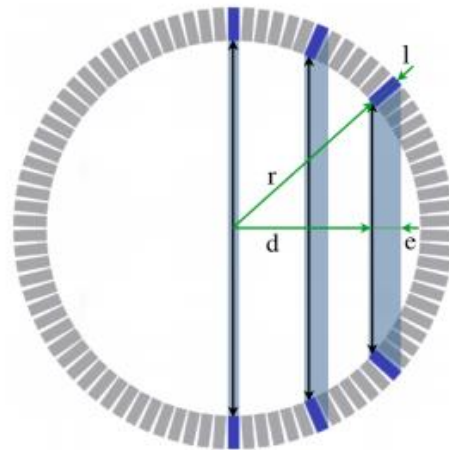


Figure 1-20 : Dégradation de la résolution spatiale dans le plan transverse

L'erreur maximale e_{max} sur la localisation de la ligne de réponse est alors donnée par :

$$e_{max} = l \frac{d}{r}$$

Avec :

- r = Rayon de la couronne de détecteurs
- l = Epaisseur des détecteurs
- d = Distance qui sépare le point d'annihilation de l'axe du système

Et la résolution spatiale intrinsèque d'un détecteur pour une source située à une distance d du centre de l'anneau est donnée par [29]:

$$RS_{intrinsèque} = \sqrt{\left(\frac{l}{2}\right)^2 + s^2 + (0.0044r)^2 + \frac{(12.5d)^2}{d^2 + r^2}}$$

Avec :

- l = Epaisseur du détecteur
- s = Distance moyenne parcourue par les positons avant annihilation
- r = Rayon de la couronne de détecteurs
- d = Distance qui sépare le point d'annihilation de l'axe du système

Pour s'affranchir de cet effet, il faut soit diminuer l'épaisseur des détecteurs (mais aux dépens de l'efficacité), soit concevoir un détecteur capable de reconstruire la position d'interaction en trois dimensions du γ dans le milieu de détection si bien que d serait égal à 0.

- Efficacité de détection

En raison de la diffusion Compton et de l'atténuation dans le corps du patient, moins de 6% des photons sortent du corps du patient pour une TEP adulte. Il est donc primordial de détecter efficacement ces photons. Pour cela, le milieu de détection doit avoir un coefficient d'atténuation élevé et un grand rapport photoélectrique (défini plus bas).

Le coefficient d'atténuation permet de calculer la proportion de photons γ arrêtés par une épaisseur x de milieu de détection. Un milieu efficace doit donc avoir un coefficient élevé pour favoriser la détection ce qui est d'autant plus vrai pour les détecteurs qui ne mesurent pas la profondeur d'interaction et où l'épaisseur dégrade la résolution spatiale. Un coefficient d'atténuation élevé permet de créer des détecteurs moins épais pour être moins dérangé par ce phénomène.

Le rapport photoélectrique est défini comme le rapport entre la probabilité d'interaction photoélectrique et la somme des probabilités d'interaction γ -matière (effet photoélectrique, effet Compton, création de paires et diffusion Rayleigh élastique). Dans le cas des photons de 511 keV, il n'y a pas de création de paires et la diffusion Rayleigh est considérée négligeable. Le rapport s'écrit alors :

$$RPE(\%) = \frac{\sigma_{photoélectrique}}{\sigma_{photoélectrique} + \sigma_{Compton}} * 100$$

La reconstruction d'image en TEP nécessitant la mesure en énergie des γ incidents afin de rejeter ceux qui auraient diffusé dans le corps du patient et qui auraient donc une énergie inférieure à 511 keV, le rapport photoélectrique doit être le plus grand possible. En effet, lors de l'effet photoélectrique, le γ de 511 keV cède toute son énergie dans le détecteur. En revanche, si ce photon fait un effet Compton, il ne déposera qu'une partie de son énergie et l'évènement sera rejeté par le circuit de coïncidence, on a donc une perte d'efficacité du détecteur. Enfin, il arrive que le photon fasse d'abord une interaction Compton dans le détecteur avant de faire un effet photoélectrique. Il déposera alors toute son énergie mais induira une incertitude sur sa position car il aura alors interagi à deux endroits différents. C'est le processus le plus probable. Cependant, plus le RPE est élevé plus la distance moyenne séparant les lieux de dépôt d'énergie (par diffusion Compton) est faible, et meilleure est la résolution spatiale.

En résumé, on cherche à favoriser au maximum l'effet photoélectrique, le détecteur doit donc avoir le rapport photoélectrique le plus grand possible.

- Résolution temporelle

La résolution en temps d'un détecteur correspond à la durée minimale séparant deux évènements pouvant être enregistrés distinctement par ce détecteur.

Avoir une bonne résolution en temps permet de réduire la fenêtre de coïncidence afin de diminuer les coïncidences fortuites mais également de faire du « temps de vol » (voir 1.1.1.6) afin d'améliorer la qualité d'image. On voit en effet sur la Figure 1-21 que l'apport de l'information en temps de vol améliore le contraste dans l'image et cela d'autant plus que la résolution en temps est meilleure.

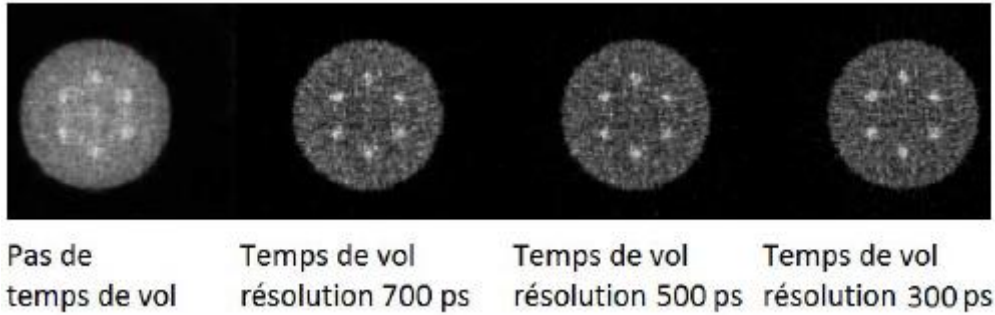


Figure 1-21 : Apport du temps de vol sur la qualité d'image [8]

La résolution en temps dépend directement du mécanisme physique de la détection. En effet, lorsque le photon interagit avec le milieu de détection, le dépôt d'énergie donne naissance à un électron primaire puis à des particules secondaires. Ce sont soit des photons optiques, dans le cas des scintillateurs, soit des porteurs de charge (électrons secondaires), dans le cas des semi-conducteurs. C'est la rapidité avec laquelle ces particules secondaires sont produites et détectées qui conditionne la résolution en temps.

- Résolution en énergie

La résolution en énergie du détecteur correspond à la précision avec laquelle le détecteur va pouvoir mesurer l'énergie initiale du photon incident. L'accès à cette valeur permet de rejeter les coïncidences diffusées dans lesquelles un des photons entrant dans le détecteur a une énergie inférieure à 511 keV. La précision sur cette mesure permet de réduire la fenêtre spectrométrique et d'augmenter le NECR.

La résolution en énergie se calcule suivant l'équation ci-dessous à partir du spectre en énergie obtenu avec le système de détection (Figure 1-22) :

$$R_{\text{énergie}} = \frac{FWHM_{pic}}{\text{Energie du pic (ici 511 keV)}} * 100$$

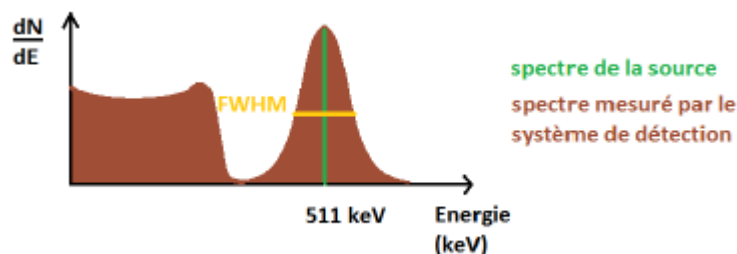


Figure 1-22 : Spectre théorique d'un émetteur β^+ pur produisant des γ de 511 keV

Remarque : On peut également donner la résolution en énergie en utilisant $\sigma = FWHM/2.35$ dans le cas d'un ajustement gaussien.

Lorsque le γ interagit dans le détecteur, il va créer un photoélectron qui va perdre son énergie en faisant de multiples interactions qui vont créer des particules secondaires (photons de scintillation ou électrons

secondaires). Le nombre de particules secondaires est proportionnel à l'énergie initiale du photoélectron qui est elle-même proportionnelle à l'énergie déposée par le photon incident.

C'est donc la mesure du nombre de particules secondaires qui va permettre de connaître l'énergie du γ et c'est l'incertitude statistique sur ce nombre qui va dégrader la résolution en énergie du détecteur. Cette incertitude diminue avec le nombre de particules secondaires, il faut donc choisir un milieu de détection avec un haut rendement de scintillation dans le cas d'un scintillateur ou de création de paires dans le cas d'un semi-conducteur. On peut voir l'influence du rendement sur la résolution en énergie sur le Tableau 1-2.

Milieu	Rendement	Résolution en énergie intrinsèque
NaI	38000 ph/MeV	10%
BGO	8200 ph/MeV	16%
LSO	27300 ph/MeV	12,40%
BaF ₂	1900-8000 ph/MeV	-
CZT	200000 e ⁻ /MeV	3%

Tableau 1-2 : Rendement de particules secondaires pour quelques milieux de détection utilisés en TEP

En résumé, un détecteur TEP idéal doit posséder les qualités suivantes :

- La capacité à reconstruire avec précision en trois dimensions la position d'interaction du γ dans le détecteur afin d'assurer une bonne résolution spatiale
- Un coefficient d'atténuation linéique élevé ainsi qu'un haut rapport photoélectrique pour assurer une bonne efficacité de détection
- Une bonne résolution en temps pour pouvoir diminuer la longueur de la fenêtre de coïncidence et ainsi diminuer le nombre de coïncidences fortuites mais aussi pour pouvoir utiliser l'information en « temps de vol »
- Un rendement de production de particules secondaires (photons lumineux ou électrons) le plus élevé possible pour obtenir une bonne résolution en énergie qui permettra la distinction entre coïncidences vraies et diffusées
- A cela, on peut ajouter que le détecteur doit être le plus compact possible afin de diminuer les pertes d'efficacité dues à une mauvaise couverture de l'angle solide. Il doit également être facile d'utilisation en milieu hospitalier.

1.1.3 Détecteurs TEP actuels ou en développement

De nombreux détecteurs TEP aux technologies différentes existent ou sont étudiés dans les laboratoires. Afin de comprendre l'intérêt du projet CaLIPSO, il faut étudier les qualités et les limites de ces différents détecteurs pour ce type d'examen. Cette étude se base sur les publications de Trebossen [1], Lecomte [2] et Yvon [5].

1.1.3.1 Les cristaux scintillants

Les détecteurs à base de cristaux scintillants sont aujourd'hui les plus utilisés en clinique, notamment ceux à base de Lutécium (LSO, LYSO). Dans ce type de détecteur, le γ de 511 keV est converti en photons optiques qui seront transformés en signal électrique, en général par un photomultiplicateur, mais parfois aussi par une matrice de photodiodes.

Les propriétés de ce type de détecteur sont reliées aux caractéristiques du cristal utilisé comme expliqué dans le paragraphe précédent :

- La résolution en temps dépend du temps de décroissance du cristal qui doit être le plus faible possible
- L'efficacité du détecteur dépend de la densité et du rapport photoélectrique qui doivent les plus élevés possible
- La résolution en énergie dépend du rendement de scintillation qui doit être le plus élevé possible

Historiquement, l'iodure de sodium NaI a été le premier cristal utilisé en TEP à cause de son haut rendement de scintillation. Mais sa faible densité lui conférant une faible efficacité, il fut remplacé par le BGO, plus dense et avec un excellent rapport photoélectrique dû à la présence de Bismuth. En revanche, le BGO possédant un temps de décroissance lent et un faible rendement lumineux, il fut lui-même remplacé par les cristaux à base de Lutécium (LSO [30], LYSO), beaucoup plus rapides et avec un meilleur rendement de scintillation. Ils sont aujourd'hui encore les plus utilisés en clinique de par leur meilleur compromis entre toutes les caractéristiques nécessaires à un détecteur TEP (Tableau 1-3).

Caractéristique	NaI	BGO	LSO	GSO	LYSO	LaBr ₃
Densité (g/cm ³)	3,67	7,13	7,35	6,71	7,1	5.3
μ à 511 keV (cm ⁻¹)	0,34	0,9	0,8	0,67	0,83	0.45
Rapport photoélectrique (%)	18	44	34	26	30	14
Temps de décroissance (ns)	230	60/300	40	60/600	40	16
Rendement lumineux (ph/MeV)	38000	8200	27300	7600	32000	60000

Tableau 1-3 : Caractéristiques de quelques cristaux scintillants utilisés en TEP [1]

Le LaBr₃ [31] est une autre alternative intéressante étudiée en raison de son très faible temps de décroissance et son rendement lumineux élevé qui permettrait d'atteindre des résolutions en temps et en énergie respectivement de l'ordre de 100 ps et de 3%. En revanche, son coût plus important, sa faible efficacité due à sa densité et son rapport photoélectrique rendent compliquée son utilisation en TEP.

1.1.3.2 Les détecteurs à semi-conducteurs

Les détecteurs à semi-conducteurs sont une alternative potentielle aux cristaux scintillants. Leur principal avantage est la conversion directe du γ de 511 keV en électron primaire par effet photoélectrique ou Compton qui va ensuite créer des paires d'électron-trou en signal électrique. Ainsi la perte d'énergie par

unité de longueur est presque intégralement convertie en paires électrons/trous. Leur rendement de production de charge très élevé leur permet d'atteindre des résolutions en énergie de quelques % (Tableau 1-4) [32] [33]. Il est également possible de pixelliser finement ces semi-conducteurs [34] (à la différence des cristaux) de sorte à obtenir des résolutions spatiales submillimétriques [35] et de les organiser en couches successives pour pouvoir obtenir une mesure de la profondeur d'interaction dans le détecteur [36].

En revanche, leurs faibles rapports photoélectrique et coefficients d'atténuation leur confèrent une faible efficacité de détection. De plus, la résolution en temps de ces détecteurs étant reliée à la mobilité des porteurs de charges qui sont beaucoup plus lents que dans le cas de photons lumineux, ces détecteurs sont beaucoup moins rapides que les scintillateurs.

Caractéristique	LSO	CZT	CdTe
Densité (g/cm ³)	7,35	6,2	6
μ à 511 keV (cm ⁻¹)	0,8	0,57	0,51
Rapport photoélectrique (%)	34	18	18
Temps de décroissance (ns)	40	-	-
Rendement lumineux (ph/MeV)	27300	-	-
Résolution en énergie intrinsèque (%)	12	3	3

Tableau 1-4 : Comparatif des caractéristiques entre un cristal LSO et des semi-conducteurs CZT et CdTe

1.1.3.3 La chambre à plaques résistives (RPC)

La technologie de chambres à plaques résistives utilise un détecteur gazeux multicouche [37]. De par la faible densité du gaz, les interactions γ ont lieu majoritairement dans les électrodes. Les charges ainsi produites sont ensuite multipliées par effet d'avalanche dans le gaz. Les avantages de cette technologie sont une résolution temporelle adéquate pour des mesures « temps de vol » [38], une bonne résolution spatiale et un très bas coût. En revanche, leur résolution en énergie est faible [39] ainsi que leur efficacité due à la faible épaisseur d'électrodes conduisant à un coefficient d'atténuation et à un rapport photoélectrique globaux faibles. Une solution possible en raison du faible coût de ces RPC est de construire une TEP temps de vol taille humaine dans laquelle l'angle solide compense alors la faible efficacité des détecteurs [40].

1.1.3.4 La chambre à projection temporelle au Xénon liquide (TPC)

La chambre à projection temporelle (en anglais « time projection chamber » ou TPC) permet de reconstruire en trois dimensions la position d'interaction d'un photon γ dans le détecteur grâce à une détection à la fois en lumière et en charge.

Pour cela, elle utilise la particularité qu'ont les liquides nobles à générer à la fois des γ par scintillation et de l'ionisation. Le modèle présenté ici est celui conçu par l'équipe de Aprile et Doke [3] qui utilise le Xénon liquide (LXe).

Le détecteur, rempli de LXe, doit alors être capable de détecter du mieux possible les 2 signaux : les photons lumineux de scintillation et les électrons secondaires provenant de l'ionisation. Pour cela, le détecteur met en œuvre à la fois des photomultiplicateurs et des électrodes. La disposition des électrodes est montrée sur la Figure 1-23.

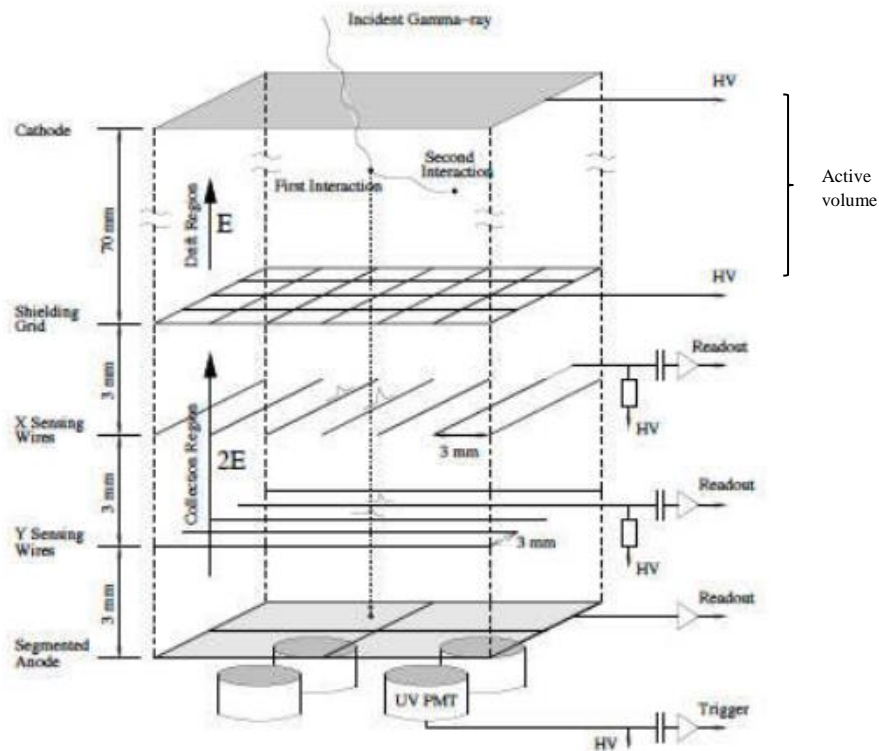


Figure 1-23 : Structure schématique de la chambre à projection temporelle proposée par Aprile [3]

Les PMTs mesurent la lumière produite par scintillation dans le LXe, et fournissent ainsi le temps de détection initial t_0 .

Les électrons issus des ionisations secondaires dérivent sous l'action d'un champ électrique d'environ 1 kV/cm. Ils induisent alors un signal sur 2 plans d'électrodes parallèles, dans le sens X pour le premier plan, et Y pour le second. Les électrodes sont espacées de 3 mm. Les signaux induits sur celles-ci permettent de connaître la position de l'interaction du γ dans le plan du détecteur.

Les électrons secondaires finissent leur course sur une anode, qui les détecte, permettant ainsi de mesurer l'énergie déposée par le γ grâce à la charge totale mesurée. Le temps d'arrivée des électrons à cette anode est appelé t_1 . La différence entre t_0 et t_1 , connaissant la vitesse de dérive des électrons, permet de remonter à la position de l'interaction du γ dans la profondeur du détecteur. C'est ce qui vaut à ce détecteur le nom de "chambre à projection temporelle".

L'avantage majeur de ce type de détecteur est qu'il tire parti des deux signaux issus de l'interaction du photon γ : le signal de scintillation pour sa rapidité, et le signal de charges pour la résolution spatiale et

pour le nombre de porteurs de charges produits, et donc la bonne résolution en énergie. Ainsi, les détecteurs à base de Xénon liquide atteignent une résolution en temps inférieure à la ns [41], une résolution en énergie de l'ordre de 5% [42], et une résolution spatiale calculée à 0,2 mm.

L'inconvénient, néanmoins, du Xénon liquide, est son faible rapport photoélectrique (24%) et son faible coefficient d'atténuation ($0,28 \text{ cm}^{-1}$). Pour atteindre une efficacité de détection suffisante, il faut utiliser un gros volume de détecteur, et reconstruire les événements qui commencent par un ou plusieurs effets Compton avant d'être absorbés par effet photoélectrique [43]. Un exemple de reconstruction de ce type est présenté dans par Pratz and Levin [44] (pour des petits éléments de détecteurs CZT).

Ce traitement de l'information complique l'analyse des données, et ralentit la reconstruction tomographique dans le cas d'un examen TEP. De plus, un tel détecteur nécessite un important système de cryogénie pour stabiliser le Xénon à l'état liquide, et une purification continue du Xénon présent dans le détecteur. Cela se traduit par un encombrement non négligeable, ainsi qu'une maintenance (et un coût) qui pourront freiner son utilisation en TEP clinique.

Cependant, le détecteur Xénon liquide est une technologie ambitieuse : les signaux tant en charge qu'en lumière sont forts et permettent une large gamme d'optimisations du détecteur, tant sur la configuration détecteur, que sur l'analyse des données acquises. L'approfondissement de ces possibilités permettra sans doute de dépasser certains des enjeux exposés ci-dessus.

1.2 Le projet CaLIPSO

La présentation du projet provient de la thèse d'Emilie Ramos, ancienne doctorante du projet CaLIPSO qui travailla sur la partie optique du détecteur [6].

1.2.1 Principe général de CaLIPSO

Le détecteur CaLIPSO est inspiré du détecteur au Xénon liquide utilisé sur le mode de la chambre à projection temporelle. Le milieu de détection est ici du TriMéthylBismuth, ou TMBi, qui est un milieu limpide dont la particularité est de contenir une forte proportion (82% en masse) de Bismuth (Figure 1-24), un matériau lourd (numéro atomique 83). De cette façon, le TMBi a un coefficient d'atténuation acceptable malgré sa faible densité ($\mu = 0,4 \text{ cm}^{-1}$) et détecte efficacement les photons γ de 511 keV. Comme pour la chambre à projection temporelle, le signal est détecté sous deux formes : signal lumineux et charges produites, ce qui permet de retrouver des performances proches du détecteur à Xénon liquide en terme de positionnement 3D de l'interaction.

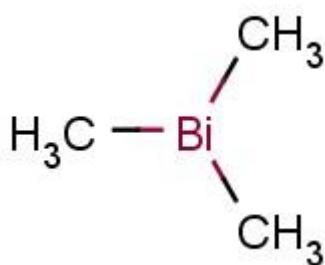


Figure 1-24 : Molécule de TriméthylBismuth

Le TMBi, qui est lentement pyrophorique [45] [46], est enfermé dans un corps de chambre qualité ultravide, afin d'être protégé de toute contamination d'oxygène. La Figure 1-25 présente un schéma du détecteur CaLIPSO.

Lorsque le photon γ de 511 keV traverse le TMBi, il a une forte probabilité de transférer son énergie au milieu par effet photoélectrique. Dans le TMBi, cela se traduit par l'éjection d'un photoélectron primaire possédant une énergie cinétique de 420 keV.

A cette énergie, le photoélectron est relativiste dans le TMBi. Il perd donc une partie de son énergie en produisant par effet Cherenkov [47] des photons lumineux majoritairement dans la gamme du bleu (autour de 400 nm ou visible) de manière quasi-instantanée.

Ces photons lumineux, émis et transportés très rapidement, sont détectés par des tubes photomultiplicateurs placés derrière la surface transparente du corps de chambre. Cela permet de dater précisément la détection du γ . On appelle t_0 le temps de détection du premier photon lumineux, c'est le temps de détection du photon γ .

D'autre part, le photoélectron primaire perd également une partie de son énergie par collision avec d'autres électrons du milieu. Cela provoque des ionisations secondaires, c'est à dire la création de paires d'électron-ion, dont le nombre dépend de l'énergie initiale du photoélectron primaire. Ces charges sont mises en mouvement par un fort champ électrique appliqué sur le milieu de détection, et les électrons sont détectés par un plan de collection de charges pixellisé placé derrière une grille de Frisch [48], optimisée selon les principes exposés par Bunemann et al [49]. Le nombre de charges collectées permet de quantifier l'énergie déposée par le photon γ dans le milieu, et le pixel où sont détectés les électrons renseigne sur la position 2D de la détection.

Enfin, le temps de collection des électrons t_1 est également mesuré. Connaissant la vitesse de dérive des électrons dans le TMBi, et connaissant le retard des électrons sur les photons lumineux ($t_1 - t_0$), il est possible de calculer la position d'interaction du photon γ dans la profondeur du détecteur.

Au final, en combinant les deux voies de détection, un tel système permet à la fois une mesure précise du temps de détection des γ , de leur énergie, et de la position de l'interaction primaire en 3D dans le détecteur.

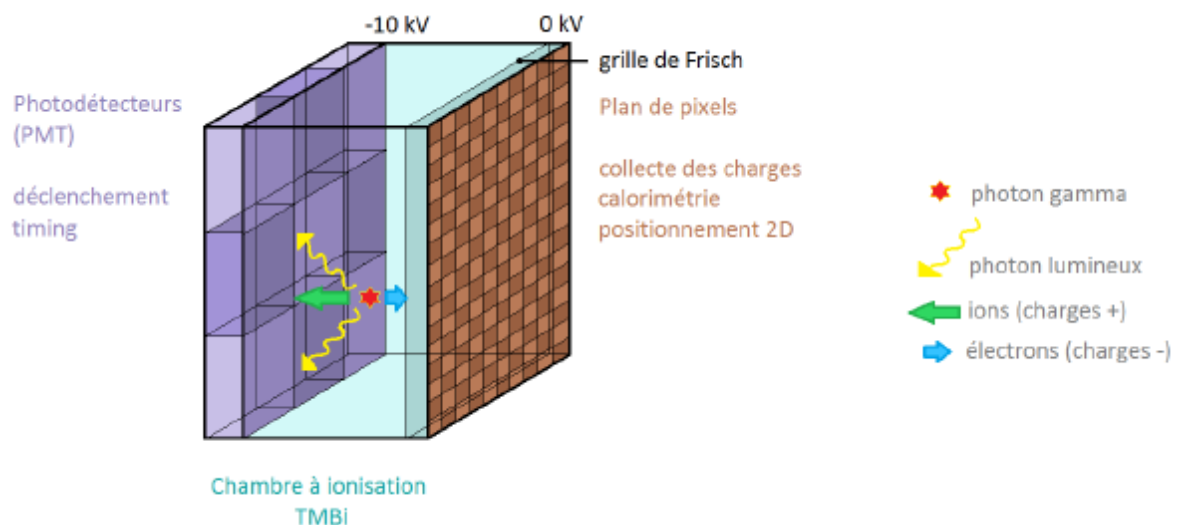


Figure 1-25 : Schéma de la structure du détecteur CaLIPSO

1.2.2 Intérêt du détecteur en imagerie TEP

L'intérêt majeur du détecteur CaLIPSO par rapport au détecteur à xénon liquide est l'utilisation du TMBi.

Tableau 1-5 dresse un comparatif de ces caractéristiques entre le TMBi et les autres détecteurs utilisés en TEP.

Caractéristique	BGO	LSO	CZT	LXe	TMBi
μ à 511 keV (cm ⁻¹)	0,9	0,8	0,57	0,28	0,4
Rapport photoélectrique (%)	44	34	18	24	47
Temps de décroissance (ns)	60/300	40	-	2,2/27/45	~0,01
Résolution en temps	-	500 ps	2 ns	< 1 ns	
Rendement de scintillation (ph/MeV)	8200	27300	-	-	18 (511 keV) 80 (1 MeV)*
Rendement de production de charges (e/MeV)	-	-	200000	64000	
Résolution en énergie (FWHM %)	16	12	1	5	~10 ?
Localisation des interactions (résolution spatiale)	1 cm / 2 mm (fraction)	1 cm / 2 mm (fraction)	0,8 mm pixels	0,2 mm calculés	0,1 mm calculés
Utilisation	Facile	Facile	Facile	Difficile (cryogénie)	« Sera » facile

Tableau 1-5 : Comparaison des propriétés du TMBi avec d'autres milieux de détection (* la production de photons Cherenkov n'est pas linéaire avec l'énergie)

Le TMBi présente l'avantage que l'interaction du γ produise à la fois de l'ionisation et de la lumière. Il est donc possible, en détectant les deux signaux, d'aboutir à une bonne résolution temporelle (photons lumineux) et spatiale (dérive des charges), comme dans la chambre à projection temporelle à base de LXe. C'est là son avantage majeur sur les cristaux scintillants et les semi-conducteurs. De plus, le rapport photoélectrique du TMBi est bien plus élevé que pour le LXe, ce qui permet de s'affranchir de la reconstruction des interactions multiples.

Le positionnement 3D permet de construire un volume de détection épais (sans dégrader la résolution spatiale : pas de problème de profondeur de détection puisque celle-ci est reconstruite).

L'efficacité de conversion par effet photoélectrique est excellente, ce qui est particulièrement intéressant dans le cas de la TEP, qui est déjà intrinsèquement un examen particulièrement inefficace.

Enfin, il est à noter que le TMBi est un milieu liquide à température ambiante, ce qui facilite considérablement son utilisation en milieu hospitalier par rapport au LXe, qui doit disposer d'un système de cryogénie.

Remarque : le caractère lentement pyrophorique du TMBi ne pose pas de problème car on envisage in fine de proposer un détecteur scellé. Pour l'utilisateur, une machine TEP avec un tel détecteur serait donc aussi simple d'utilisation que celles utilisant des cristaux, une fois la phase de développement terminée.

Le TMBi possède donc la caractéristique unique de réunir les atouts des différents milieux de détection utilisés auparavant dans un seul et même milieu. Il est aussi rapide que les scintillateurs, suffisamment précis dans la mesure de la position de l'interaction, et nous l'espérons plus facile d'utilisation que le LXe. Tout cela avec une excellente efficacité de détection par effet photoélectrique, apportée par son rapport photoélectrique et la reconstruction de la profondeur d'interaction qui permet de tolérer un volume de détection épais.

1.2.3 Enjeux technologiques

Les enjeux technologiques du développement de CaLIPSO sont nombreux. Le milieu de détection, le TMBi, aussi avantageux soit-il en terme de détection, représente une difficulté de taille lors du développement.

En effet, ce milieu est lentement pyrophorique, et plus généralement réactif avec tous les matériaux oxydants. La chimie du TMBi est détaillée dans les articles de Silvestru et al. [45] et de Freedman et Doak [46]. Cela implique qu'il doit être maintenu en atmosphère neutre et en environnement ultravide. Pour cela, tous les récipients contenant du TMBi doivent être munis de vannes compatibles ultravide, encombrantes et lourdes. De plus, les manipulations se pratiquent sur un banc dédié. Pour des raisons de non contamination, les transferts d'un récipient à l'autre via ce banc ne peuvent utiliser des pompes. On utilise des mécanismes d'évaporation - recondensation pour les transferts. Enfin, les matériaux en contact avec le TMBi dans le détecteur doivent être choisis avec soin, du fait de la réactivité de celui-ci [50].

Une des principales difficultés dans l'utilisation du TMBi en milieu de détection est son faible rendement lumineux. En effet, il a été mesuré que le TMBi n'émet pas de scintillation. Les photons lumineux sont produits par effet Cherenkov par le photoélectron primaire de 420 keV relativiste dans ce milieu. Il en résulte une production très rapide de ces photons (un avantage en terme de résolution en temps), mais un nombre de photons lumineux produits très faible.

Pour pallier cette faible production de lumière, une collecte optimisée des photons optiques a été prototypée pour préserver l'efficacité de détection et la résolution en temps du détecteur.

D'autre part, pour être capable de dériver et de récupérer les électrons produits lors de la détection du γ , le TMBi doit être ultra-pur, c'est-à-dire contenir un minimum d'impuretés électro-négatives susceptibles de capturer les électrons secondaires dérivant vers l'anode.

Plus généralement, le TMBi présente la difficulté d'être un milieu méconnu en terme de propriétés de détection. En effet, il n'a jamais été utilisé en détection de particules. C'est la raison pour laquelle une campagne de mesures a dû être menée pour étudier le comportement de ce milieu de détection.

1.2.4 CaLIPSO dans le contexte des liquides chauds

L'utilisation de calorimètres liquides pour la détection de particules remonte à 1954 [51] après la découverte de la haute mobilité des électrons dans les gaz nobles liquéfiés en 1948 [52]. Puis c'est en 1968 que la mobilité électronique dans les liquides hydrocarbonés à température ambiante (liquides chauds) a été mise en évidence [53].

Différents liquides ont par la suite été étudiés puis utilisés comme milieu de détection de particules [54] [55] [56].

Les différentes propriétés d'intérêt des liquides chauds pour la détection de particules ont été résumées par Holroyd et Anderson [57] et Engler [58].

Les propriétés principales d'intérêt pour un détecteur de charges liquide sont :

- Le rendement d'ionisation G_{fi} qui représente le nombre de charges libres produites pour 100 eV déposés dans le liquide
- La mobilité μ des électrons libres dans le liquide

Un résumé de ces propriétés pour les liquides chauds est présenté en Tableau 1-6.

Nom	2.2.4.4 Tétraméthylpentane	Tétraméthylsilane	Tétraméthylgermanium	Tétraméthylétain	Hexaméthyl-disilane	Triméthyl-Bismuth
Nom abrégé	TMP	TMSi	TMGe	TMSn	HMDS	TMBi
Densité (g/cm ³)	0,72	0,648	1,006	1,314	0,725	2,3
Mobilité μ_e (cm ² /V.s)	29 ± 2	105 ± 5	90	70 ± 4	21 ± 1	?
dE/dx (MeV/cm)	1,58	1,36	1,78	2,09	1,65	2,7
G_{fi} (0)	0,75 ± 0.05	0,61 ± 0.08	0,63	0,70 ± 0.1	0,35	?
G_{fi} tot	3,2	3	3	3,9	2	?
Pression de vapeur saturante à 20°C	20	864	650	130	30	60

Tableau 1-6 : Comparatif des caractéristiques de différents liquide chauds [58] [59]

A la lecture de ce comparatif, l'avantage principal que présente le TMBi par rapport à tous les autres liquides chauds est son atome central de Bismuth qui lui permet d'obtenir un rapport photoélectrique de 47% lui donnant ainsi une très bonne efficacité qui est essentielle en imagerie TEP.

Il reste maintenant à savoir si ce liquide possède les propriétés nécessaires (G_{fi} et mobilité) pour construire une chambre à ionisation efficace. Pour pouvoir mener ces mesures à bien, il faut être capable de dériver les électrons créés lors de l'ionisation ce qui requiert (comme pour tous les autres liquides chauds) de manipuler un TMBi ultrapur. C'est le premier travail qui a dû être effectué.

2 PRODUCTION DE TMBI ULTRAPUR

2.1 Ultrapurification

2.1.1 Enjeux de l'ultrapurification

La détection du signal d'ionisation permet d'effectuer la calorimétrie ainsi que le positionnement 2D de l'interaction du γ dans le détecteur grâce au plan pixellisé de collection de charges.

Ce signal provient de la création de paires d'électron-ion lors de l'interaction du γ dans le TMBi. Les charges libres créées dérivent sous un champ électrique jusqu'à l'anode pour former un signal de charge induit par le déplacement des électrons dans le détecteur après avoir traversé une grille de Frisch qui permet d'écranter le champ des ions [48].

Pour que le signal physique soit détecté, il faut que le temps de vie des électrons soit supérieur à une vingtaine de microsecondes (temps pour parcourir la largeur du détecteur), si la mobilité des électrons dans le TMBi s'avère être du même ordre que d'autres liquides organométalliques tels que le tétraméthylsilane ($105 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) [60]. Pour ce faire, la quantité d'impuretés électronégatives présentes dans le TMBi et susceptibles de capturer les électrons issus de l'ionisation doit être inférieure à 0.01 ppm en équivalent oxygène dans le liquide [61]. Le TMBi que nous recevons est pur à 99.9995% (5 ppm d'impuretés). On s'attend à un temps de vie des électrons de l'ordre de 50 ns, il faut donc le purifier d'avantage.

Pour atteindre un tel niveau de pureté, la méthode la plus efficace est l'utilisation d'adsorbants.

2.1.2 Adsorption : tamis moléculaires

2.1.2.1 Principe physique

L'adsorption, comme décrit par [62], [63] et résumé par [64] et [65] est un phénomène de surface. Contrairement à l'absorption, celle-ci a lieu à l'interface de deux phases entre une molécule de gaz ou de liquide (adsorbat) dans un fluide porteur (ou sorbat) qui sera adsorbée sur une surface solide ou liquide (adsorbant).

L'adsorption se distingue entre l'adsorption physique (physisorption) qui implique des énergies intermoléculaires relativement faibles (forces de Van der Waals et forces électrostatiques) de l'ordre de 10 à 100 meV et l'adsorption chimique (chimisorption) qui implique la formation d'une liaison chimique entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant avec une énergie supérieure à 500 meV. Une mesure de la force du lien entre l'adsorbat et l'adsorbant est donnée par la chaleur d'adsorption.

La physisorption met en jeu les forces de Van der Waals (valable pour tous les types d'adsorbants) et les forces électrostatiques (significatives seulement pour les adsorbants à structure ionique comme les zéolithes). L'intensité de la liaison est faible, le phénomène est réversible, rapide et n'implique pas de transfert d'électrons bien que la polarisation des espèces présentes puisse jouer un rôle.

La chimisorption met en jeu les énergies covalentes, il y a transfert d'électrons, une liaison chimique se crée. Les énergies de liaison mises en jeu sont plus grandes que pour la physisorption. Ce phénomène peut être lent, irréversible et peut entraîner une dissociation des espèces concernées.

La majorité des processus de séparation et de purification est basée sur la physisorption.

Le processus inverse de l'adsorption est la désorption qui est favorisée par les hautes températures et basses pressions à l'inverse de l'adsorption qui est favorisée par les basses températures et hautes pressions [63, pp. 337-379].

2.1.2.2 Adsorbants

Les critères de choix principaux pour les adsorbants [66] sont :

- Capacité : g/100g d'adsorbant que peut contenir l'adsorbant
- Sélectivité : Capacité de l'adsorbant à adsorber un type de molécule particulier
- Régénération : Régénération de l'adsorbant sans détérioration de sa structure
- Cinétique : Rapidité à adsorber
- Compatibilité chimique avec la molécule à adsorber

Leurs performances sont gouvernées en grande partie par leurs propriétés de surfaces telles que leur aire de surface spécifique (en m^2/g), leur distribution micropore/macropore ou la taille des cristaux et pellets.

Les caractéristiques d'adsorption des adsorbants sont déterminées par leur isotherme d'adsorption qui représente, à une température donnée, la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour différentes concentrations d'adsorbant (ou pressions partielles dans le cas de vapeur ou gaz).

Ces isothermes ont été regroupées en cinq catégories par [67] selon leurs formes (Figure 2-1) qui diffèrent suivant les caractéristiques du système (distribution de taille des pores, adsorption monocouche ou multicouche...) et ont été modélisées entre autres par [68], [69] et [70].

L'isotherme de type I dite isotherme de Langmuir correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbant sur une surface d'adsorbant. C'est une isotherme dite favorable car efficace à faible pression partielle d'adsorbant dans le fluide porteur. Elle décrit le comportement de nombreux systèmes d'adsorption gaz-solide. C'est celle qui nous servira de base pour nos calculs théoriques.

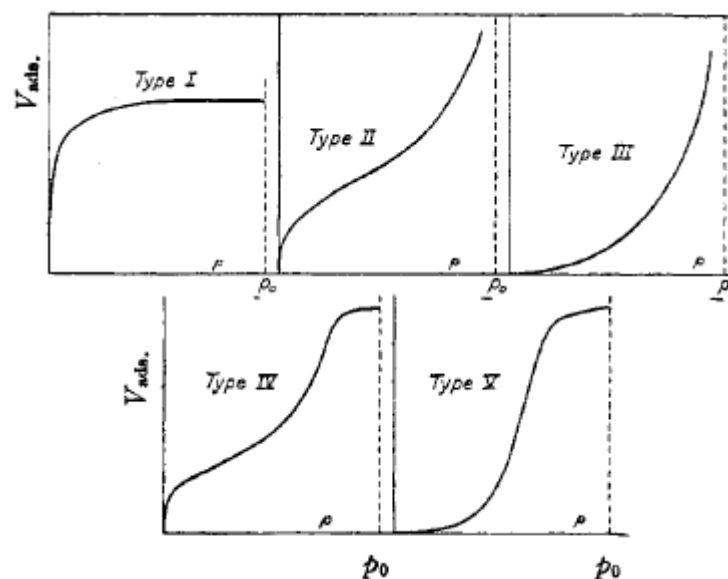


Figure 2-1 Les cinq types d'isothermes de Brunauer (1940) représentant le volume adsorbé en fonction de la pression partielle

Les adsorbants se distinguent en deux catégories :

- Adsorbants hydrophiliques tels que Silica gel, zéolithes ou aluminium activé qui ont une affinité pour les molécules polaires.
- Adsorbants hydrophobiques tels que charbon actif ou silicalites qui ont plus d'affinité pour les molécules apolaires

Notre but étant de retirer les molécules polaires électronégatives qui polluent le TMBi et empêchent la collecte du signal d'ionisation, nous allons étudier les différentes possibilités d'adsorbants hydrophiliques.

Le choix du type d'adsorbant est directement relié à la taille des pores de celui-ci. Une molécule polaire sera adsorbée si sa taille est inférieure à celle des pores de l'adsorbant (Figure 2-2). Certains ont une distribution de pore large (Silica Gel, Aluminium activé) et d'autres une taille de pore bien définie (zéolithes) (Figure 2-3).

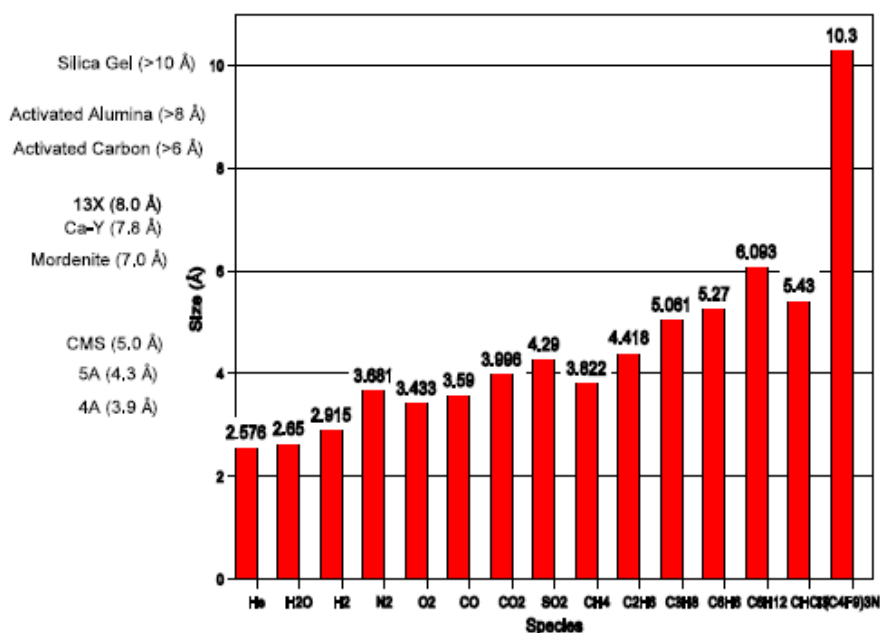


Figure 2-2 : Taille de pores typiques et tailles effectives de molécules communes [66]

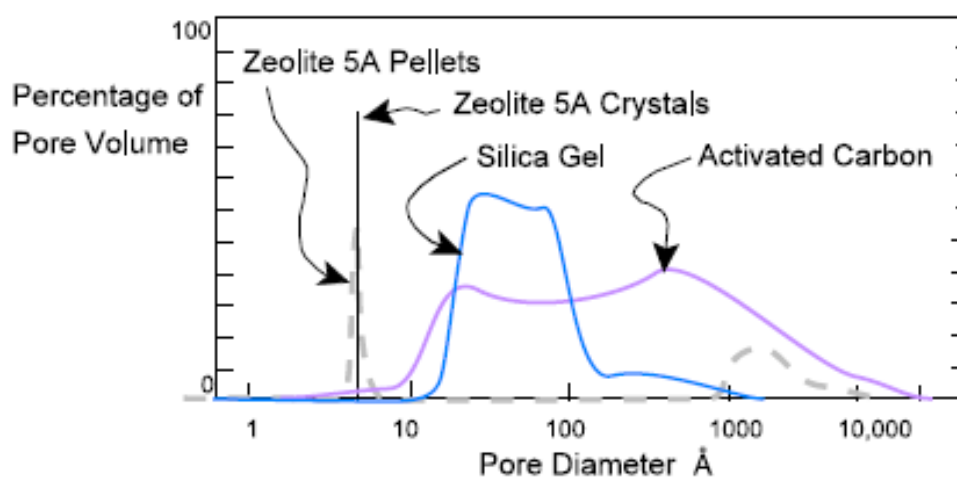


Figure 2-3 : Distribution de taille de pore de différents adsorbants [66]

2.1.2.2.1 Zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux aluminosilicates de métal microporeux avec une structure en trois dimensions constituée de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 reliés entre eux par des atomes d'oxygène [63] (Figure 2-4). Les atomes d'aluminium introduisent une charge négative qui est compensée par un cation métallique ce qui donne une structure polaire. Le diamètre d'ouverture des micropores dépend de la taille du cation : un ion potassium entraîne une ouverture de pore de 3 angströms (zéolithe 3A), un ion sodium une ouverture de 4 angströms (zéolithe 4A) et un ion calcium 5 angströms (zéolithe 5A). La structure de type 13X permet une ouverture de pore de 10 angströms (Figure 2-5).

Les zéolithes sont habituellement synthétisées à base de silice, d'alumine, de soude et d'eau sous pression autour de 100 °C (réaction hydrothermale) (Figure 2-6) [71] ou plus [72]. Le produit résultant est une poudre de microcristaux typiquement de 1 à 10 μm qui peuvent être assemblés en objets macroscopiques (quelques millimètres) pour des raisons de commodité de manipulation. Ces objets appelés pellets sont constitués des microcristaux de zéolithes et de 10 à 20% d'argile type kaolinite ou sépiolite (avec souvent l'ajout de silice ou d'alumine) pour les lier entre eux. Cependant, l'argile des pellets peut montrer des propriétés adsorbantes ce qui entraîne une perte de sélectivité de la zéolithe. De plus, les molécules doivent rentrer dans les pellets via des pores de grandes tailles (macropores) pour pouvoir être adsorbées par les cristaux (Figure 2-7). On dit que les zéolithes sous formes de pellet rajoutent une résistance au transfert de masse. Enfin, une mauvaise pelletisation peut entraîner une occultation des micropores.

Les zéolithes sont idéales pour obtenir des puretés de liquide avec des niveaux d'impuretés inférieur au ppm grâce à leur grande capacité d'adsorption à basse pression partielle d'adsorbat (entre 10 et 30 g/100g d'adsorbant) [73] [74] [75].

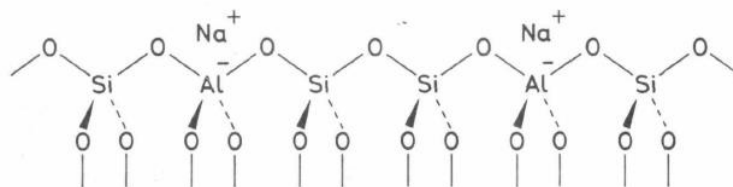


Figure 2-4 : Structure 2D d'une zéolithe 4A

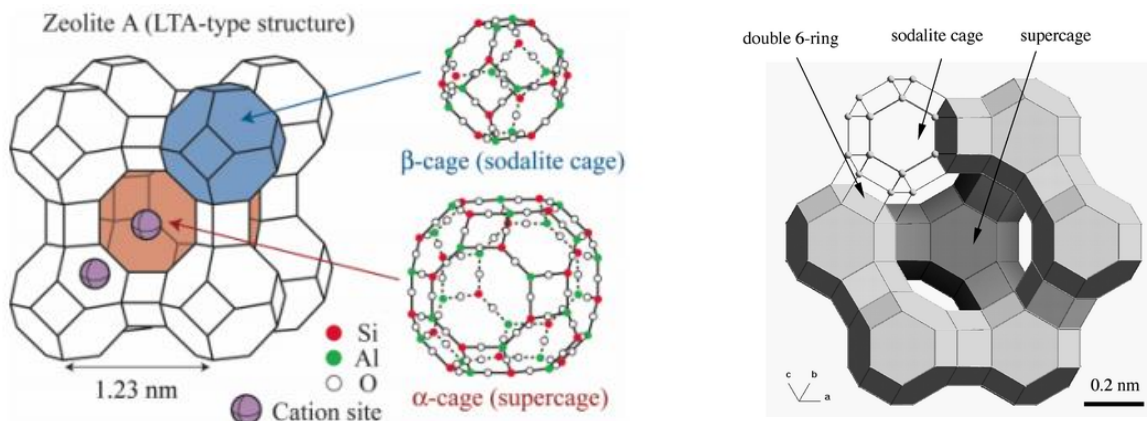


Figure 2-5 : Structure 3D d'une zéolithe de type A (à g.) et de type X (à d.)

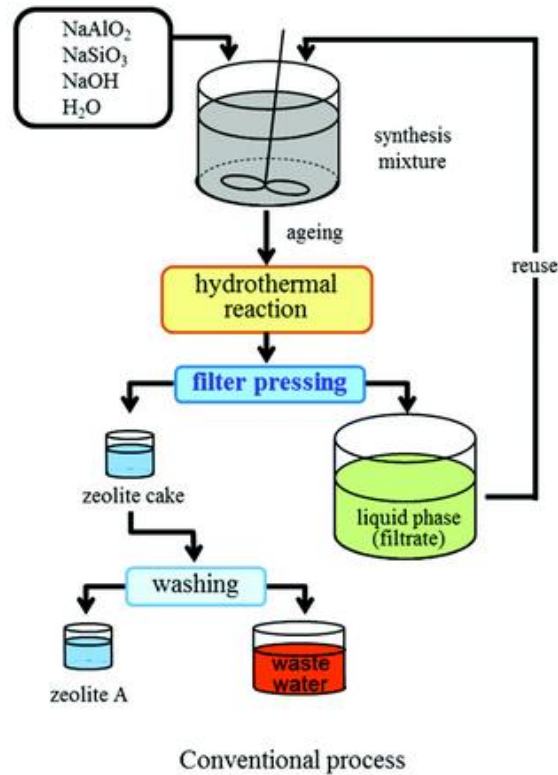


Figure 2-6 : Processus de fabrication de zéolithes A

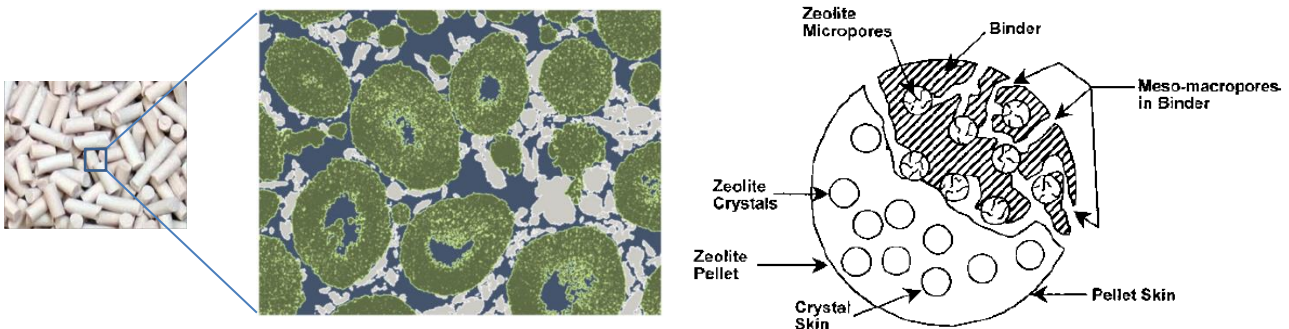


Figure 2-7 : Aspect et schéma d'un pellet avec les zéolithes (en vert), l'argile (en beige) et les macropores (en gris)

2.1.2.2.2 Silica Gel

Le silica gel est une forme partiellement déshydratée d'acide silicique de formule chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il contient de l'eau à hauteur de 5% environ sous forme de groupes hydroxyles liés aux atomes de Silicium qui rendent le matériau polaire en surface de sorte que des molécules telles que l'eau, les alcools, phénols et amines qui peuvent former des liaisons hydrogène sont adsorbées en préférence des molécules non polaires (Figure 2-8). Le silica gel perd son contenu en eau et donc sa capacité d'adsorption au-delà de 200°C environ. Il faut donc l'utiliser en-dessous de cette température. La taille de ses pores peut varier de 20 à 250 Å environ et son aire de surface de 100 à 850 m^2/g [65]. Sa capacité est plus de dix fois plus faible à basse pression partielle comparée aux zéolithes comme on peut le voir dans le cas de l'eau sur l'étude de Wan et Douglas LeVan [74]. Cependant, sa grande taille de pores peut permettre d'adsorber des molécules polaires de toutes tailles en contrepartie d'une légère perte de TMBi.

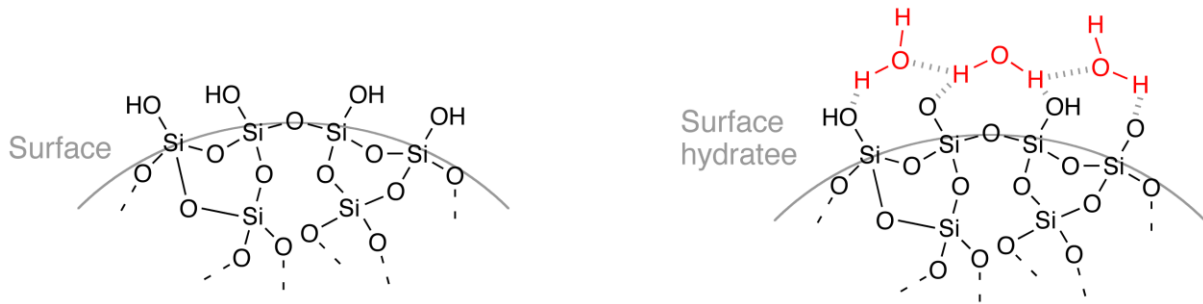


Figure 2-8 Adsorption de molécules d'eau en surface du silica gel

2.1.3 Purification par getters métalliques

Une autre méthode de purification envisagée est l'utilisation de getters métalliques. Ces getters sont notamment utilisés dans les systèmes fermés et hermétiques de type MEMS (Microelectromechanical systems) [76] ou dans les accélérateurs comme le LHC pour entretenir le vide après scellage du système malgré le dégazage de certains matériaux [77] [78].

Les getters métalliques se distinguent en deux catégories : évaporables et non-évaporables.

Les getters non-évaporables (NEG) consistent en des métaux chauffés à haute température (>400 °C jusqu'à plus de 800 °C suivant le type de getter). La couche d'oxyde présente à la surface disparaît alors et rend celle-ci très polaire et réactive. Cela permet de créer des liaisons chimiques fortes avec des composés électronégatifs.

Les getters évaporables consistent à déposer un film de matériau getter sur une surface par évaporation en chauffant; la surface en question devient alors adsorbante et très réactive.

L'adsorption des molécules se fait par chimisorption à la différence des tamis moléculaires qui adsorbent par physisorption. Elle est donc irréversible. L'énergie de liaison est donc plus forte avec un getter qu'avec un tamis moléculaire. Une fois activés, certains getters peuvent être utilisés sous vide à température ambiante. Les getters sont caractérisés par leur affinité chimique avec différents gaz et par la diffusivité des espèces chimisorbées dans le matériau.

Pour notre application, l'utilisation de getters non-évaporables est la plus simple à mettre en œuvre.

Celui que nous avons sélectionné est le getter st707 de la société SAES Getter contenant un alliage de Zirconium (70 %), de Vanadium (24.6%) et de Fer (5.4%). Celui-ci nécessite une activation sous vide à $450 \pm 50^\circ\text{C}$ pendant environ 10 minutes et permet l'adsorption de molécules telles que H_2 , H_2O , CO , CO_2 and N_2 [79].

Afin de pouvoir choisir quel type d'adsorbants serait le plus adapté à notre application, il conviendrait de connaître le type d'impuretés contenues dans le TMBi. La recherche de contaminants à l'état de trace et dont on ne connaît pas la nature est notoirement difficile. Néanmoins, c'est ce que nous avons entrepris (voir paragraphe 2.3).

2.2 Bancs d'ultrapurification

En raison de la très haute réactivité du TMBi (notamment avec l'oxygène), celui-ci doit être manipulé sous vide dans des conditions d'ultrapropreté rigoureuses. Les pièces doivent être inertes chimiquement vis-à-vis du TMBi, elles sont soit en inox soit en verre. Elles sont nettoyées et étuvées selon les conditions données par [80] puis montées sous flux laminaire avec un contrôle des fuites à 10^{-10} mbar.L/s ce qui permet d'atteindre un vide en pompage de l'ordre de 10^{-8} mbar sur l'installation après étuvage à 150 °C pendant plusieurs jours à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire, une pompe primaire et un piège à azote. Deux types de bancs de purification ont été développés : un banc dit « statique » où le TMBi sous forme liquide trempe dans des zéolithes pendant quelques jours à quelques semaines avant d'être extrait et un banc dit « dynamique » où le TMBi passe à travers un lit de zéolithes sous forme gazeuse.

2.2.1 *Ultrapurification statique*

2.2.1.1 *Appareillage*

L'adsorption statique consiste à faire tremper le liquide à purifier pendant un temps donné dans un récipient contenant des zéolithes activées.

Le banc dit « statique » que nous avons mis en place consiste en (Figure 2-9):

- Un système de pompage ultravide constitué d'une pompe turbo-moléculaire HiCube Classic de chez Pfeiffer Vacuum
- Un cylindre contenant soit du TMBi brut avec une pureté de 99.9995% de chez JSC Alkyl pour le banc TMBi soit du TMSi brut avec une pureté de 99.99% de chez Merck
- Trois cylindres contenant des zéolithes 3A, 4A ou 5A sous forme de poudre fournis par Strem Chemicals pour la purification
- Une sortie pour remplir une cellule de test précédée d'un volume tampon pour condenser le liquide avant remplissage
- Des lignes de transfert permettant de passer d'un cylindre à l'autre ou à la cellule de test par le biais de vannes ultravides tout métal à soufflet VAT
- Des capteurs de température type Pt100 sur les lignes de transfert, en haut et en bas des cylindres et sous le volume tampon
- Une jauge de pression pour contrôler le vide statique sur les lignes vides
- Une jauge baratron de chez MKS Instruments pour contrôler le flux de gaz dans les lignes de transfert

Cette méthode est normalement utilisée pour tester la capacité et la sélectivité des zéolithes mais s'avère utile dans notre cas pour vérifier la compatibilité chimique des différentes zéolithes avec le TMBi ainsi que pour augmenter le temps de contact et ainsi favoriser l'adsorption.

Afin de réduire le temps de trempage on procède habituellement à l'agitation de l'échantillon contenant les zéolithes [81] [82] [83].

Nous avons donc construit un système permettant de donner un mouvement pendulaire à nos cylindres (qu'il faut par avant démonter du banc sous flux d'argon pour limiter la contamination de celui-ci en refaisant le vide immédiatement après). On agite pendant quelques heures le tout au-dessus d'un récipient contenant de l'azote liquide de sorte à maintenir une température de l'ordre de -50 °C. La basse température nous permet d'accélérer le processus d'adsorption tout en réduisant la réactivité chimique éventuelle du TMBi avec les cristaux.

Des tests ont également été réalisés en statique où le TMBi a trempé dans les cylindres rattachés au banc pendant plusieurs semaines.

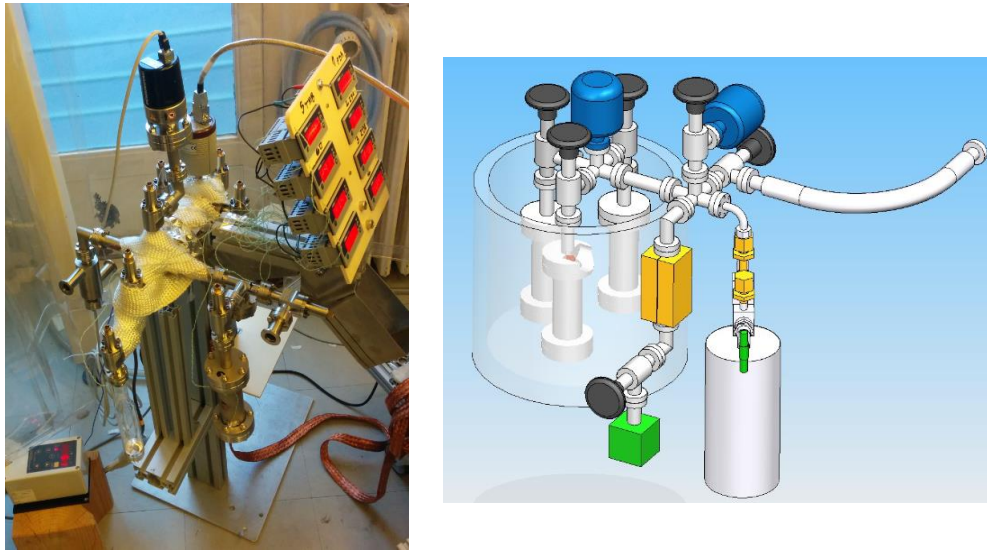


Figure 2-9 : Photo et schéma du banc statique

2.2.1.2 Modélisation du processus de purification

Les équations qui définissent la cinétique d'adsorption en face statique (batch system) proviennent des lois régissant l'adsorption sur une surface basée sur la loi de Henry et des lois de diffusion dans les milieux poreux basées sur la première loi de Fick [63].

Le taux d'adsorption physique sur une surface est toujours contrôlé par les résistances au transfert de masse (la pénétration de l'adsorbat dans l'adsorbant) qui se divise en trois types dans le cas d'un lit de zéolithes pelletisées (Figure 2-10) :

- La résistance à la traversée du fluide entourant le pellet
- La résistance à la diffusion dans les macropores du pellet
- La résistance d'entrée dans les micropores du cristal de zéolithe

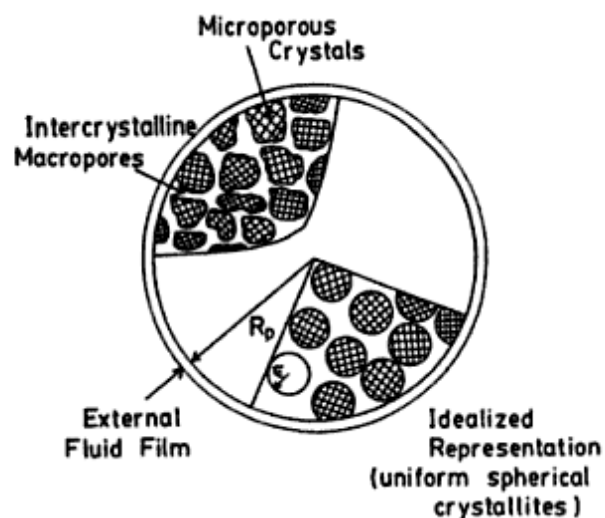


Figure 2-10 : Représentation schématique des trois résistances au transfert de masse dans un pellet d'adsorbant

La résistance dominante au phénomène d'adsorption dépend des espèces à purifier mais également des conditions d'expérimentation. Les équations différentielles régissant les trois types de diffusion sont détaillées ci-dessous.

Ces formules supposent les conditions suivantes :

- Les cristaux et les pellets sont considérés comme sphériques (ce qui est une bonne approximation)
- Le système est infiniment large (le diamètre du lit est très supérieur au diamètre des cristaux ou pellets) (Figure 2-11)
- La relation d'équilibre entre les concentrations d'adsorbat en phase fluide (dans le TMBi) et en phase adsorbée (dans la zéolithe) est linéaire et isotherme (loi de Henry valable pour de petites concentrations de sorte que les molécules n'interagissent pas entre elles) :

$$q = K_H c$$

Avec :

- q = concentration d'adsorbat (impuretés électronégatives) en phase adsorbée (en mol/unité de volume)
- K_H = constante de Henry
- c = concentration d'adsorbat dans le TMBi (en mol/unité de volume)
- Les conditions aux limites sont constantes.

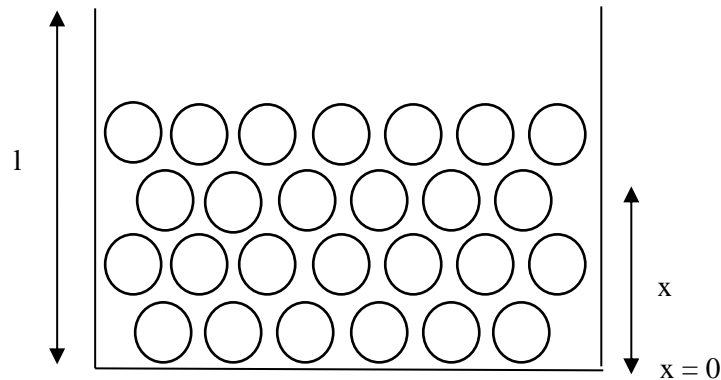


Figure 2-11 : Schéma d'un lit d'adsorbant

2.2.1.2.1 Diffusion dans les micropores

La réponse du système à une petite variation de concentration de sorbat à la surface externe du cristal est régie par l'équation de diffusion de Fick (en coordonnées sphériques) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t}$$

Équation 2-1 : Diffusion dans les micropores

La variation de concentration étant faible, on peut considérer la diffusivité D_c comme indépendante de la concentration et l'équation devient :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right)$$

Avec pour conditions aux limites (dans le cas où la quantité d'adsorbat adsorbée est faible comparée à la quantité introduite dans le système) :

$$\left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} (0, t) = 0 \quad q(r, 0) = q'_0 \quad q(r_c, t) = K_H c(x, t) = q_0$$

La solution à cette équation (en supposant D_c constant) est donnée par [63]:

$$\frac{\bar{q} - q'_0}{q_0 - q'_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right)$$

Avec :

$$\bar{q}(x, t) = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q r^2 dr$$

Où :

- r = Coordonnée radiale dans le cristal (cm)
- D_c = Diffusivité intracristalline (cm²/s)
- q = Concentration d'adsorbat dans le cristal de zéolithe (mol/unité de volume)
- q'_0 = Valeur initiale de q
- q_0 = Valeur finale de q
- \bar{q} = q moyen dans un cristal
- r_c = Rayon du cristal (m)
- K_H = Constante d'équilibre d'adsorption de la loi d'Henry
- $\frac{m_t}{m_\infty}$ = Approche fractionnelle à l'équilibre (avec m la masse adsorbée)

Cette expression converge rapidement quand t augmente de sorte que l'on peut approximer par son premier terme :

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} \sim \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c t}{r_c^2}\right)$$

Pour $m_t/m_\infty = 70\%$ cette expression dévie de la solution complète de seulement 2%.

Prenons pour exemple nos poudres de zéolithes 4A dont le diamètre est de 20 μm avec une diffusivité intracristalline D_c typique de $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ à 300K ($9.12 \cdot 10^{-13}$ pour le dioxygène) [84] [85], il faut un temps t d'environ 20 minutes pour atteindre 95 % de la capacité d'adsorption de la zéolithe ($m_t/m_\infty=0.95$).

2.2.1.2.2 Diffusion dans les macropores

Lorsque la diffusion dans les macropores est dominante, le système est régi par l'équation suivante :

$$\frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_p \frac{\partial c}{\partial R} \right) = \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

Équation 2-2 : Diffusion dans les macropores

En considérant la diffusivité dans les macropores D_p indépendante de la concentration, l'équation devient :

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right)$$

Sachant que l'isotherme d'équilibre est linéaire ($q = K_H c$), l'équation peut s'écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_H} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial c}{\partial R} \right)$$

Avec :

- R = Rayon du pellet (m)
- c = Concentration d'adsorbat dans le fluide porteur (d'impuretés dans le TMBi) (mol/unité de volume)
- D_p = Diffusivité dans les macropores (cm²/s)
- ε_p = Porosité du pellet (volume vide/volume pellet)

Cette équation est identique à celle pour la diffusion des micropores en remplaçant la diffusivité D_c par la diffusivité effective des macropores $D_e = \varepsilon_p D_p / [1 + (1 - \varepsilon_p) K]$.

Les conditions aux limites de l'équation sont donc analogues à celles des micropores :

$$c(R_p, t) = c_0 \quad c(R, 0) = c'_0 \quad q(R_p, t) = q_0 \quad q(R, 0) = q'_0 \quad \left(\frac{\partial c}{\partial R} \right)_{R=0} = \left(\frac{\partial q}{\partial R} \right)_{R=0} = 0$$

La solution également :

$$\frac{\bar{q} - q'_0}{q_0 - q'_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 \varepsilon_p D_p t}{R_p^2 (\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) K_H)} \right)$$

Prenons pour exemple un pellet de zéolite 4A de 1 mm de rayon avec une diffusivité effective de 10⁻⁸ m²/s à 300 K. Il faudrait un temps t d'environ 30 secondes pour atteindre 95 % de la capacité d'adsorption de la zéolite si la seule résistance au transfert de masse était la diffusion dans les macropores contre 20 minutes si on prend en compte la résistance des micropores d'après le paragraphe précédent. Dans cet exemple ce sera donc la diffusion dans les micropores qui sera la principale résistance au transfert de masse.

De manière générale c'est le paramètre $\gamma = (D_e/r_c^2)/(D_e/R_p^2)$ qui définira quelle résistance est prédominante et donc quelle équation régira le système. Si $\gamma > 100$, la diffusion dans le pellet sera contrôlée par la diffusion dans les macropores. Si $\gamma < 0.1$, la diffusion sera contrôlée par les micropores [86]. Pour des valeurs intermédiaires de γ , les deux contributions micropores/macropores sont à prendre en compte et une solution a été proposée par Ma et Lee [87].

2.2.1.2.3 Diffusion dans le lit de zéolithes

Dans le cas d'un lit de cristaux de zéolithes (ce qui sera notre cas) les deux types de diffusion à prendre en compte sont la diffusion dans les micropores comme décrite précédemment et la diffusion dans le lit qui est décrite par l'équation suivante :

$$D_b \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$$

Équation 2-3 : Diffusion dans le lit de zéolithes

Les conditions aux limites étant :

$$\frac{\partial c}{\partial x}(0, t) = 0 \quad c(l, t) = C(t) \quad q(r, 0) = Kc(x, 0) = 0$$

Avec :

- l = Longueur du lit de cristaux (cm)
- ϵ = Porosité du lit (volume vide/volume lit)
- D_b = Diffusivité dans le lit (cm²/s)

Une solution a été proposée par Ruthven et Lee [88] qui dans le cas où la résistance au transfert de masse est contrôlée par la diffusion dans le lit (et non pas par la diffusion dans les micropores/macropores) est donnée par :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\pi^2 D_e t}{l^2} \right]$$

Avec :

$$\frac{D_e t}{l^2} = \frac{\epsilon_p D_p C_0 t}{(1 - \epsilon_p) q_0 l^2}$$

Où :

- C_0 = Concentration d'adsorbat dans le fluide porteur à $t = 0$ (mol/unité de volume)

Il est important de rappeler que les calculs précédents sont réalisables analytiquement car plusieurs hypothèses simplificatrices ont été postulées et ne rendent pas complètement compte de la réalité.

De plus, la mesure de diffusion dans les zéolithes dépend de beaucoup de paramètres tels que la technique de mesure, la concentration, la température, la nature du fluide porteur, le fabricant... si bien que de nombreuses valeurs sont publiées pour de nombreux adsorbats ce qui rend un calcul précis impossible [89]. Ceux réalisés précédemment le sont seulement à titre d'exemple.

Notre but étant de démontrer la faisabilité de l'ultrapurification du triméthylbismuth, la prédiction du temps nécessaire à celle-ci importe peu. C'est pourquoi l'adsorption en mode statique que nous réalisons consiste à tremper pendant plusieurs jours le TMBi dans les zéolithes ou à agiter les cylindres contenant le liquide pendant quelques heures pour accélérer le processus. Dans tous les cas le temps de l'expérience est choisi suffisamment long de sorte à atteindre le maximum de capacité des zéolithes ($m_t/m_{\infty} \sim 1$).

2.2.2 *Ultrapurification dynamique*

2.2.2.1 *Appareillage*

L'adsorption dynamique consiste à faire passer le liquide en phase gazeuse sur un lit de zéolithes afin de le purifier. Cette technique est la plus utilisée pour pouvoir purifier de grandes quantités de liquide en continu notamment en pétrochimie [90].

Le banc dit « dynamique » que nous avons mis en place consiste en (Figure 2-12) :

- Un système de pompage ultravide constitué d'une pompe turbo-moléculaire, d'une pompe primaire et d'un piège à azote
- Un cylindre contenant le TMBi brut avec une pureté de 99.9995% de chez JSC Alkyl, un cylindre contenant un certain type de zéolithes fourni par Strem Chemicals pour la purification et un cylindre d'arrivée pour le TMBi purifié
- Une sortie pour remplir une cellule de test précédée d'un volume tampon pour condenser le liquide avant remplissage
- Des lignes de transfert permettant de passer d'un cylindre à l'autre ou à la cellule de test par le biais de vannes ultravides tout métal à soufflet VAT
- Des capteurs de température type Pt100 sur les lignes de transfert, en haut et en bas des cylindres et sous le volume tampon
- Deux jauges de pression J2 et J3 pour contrôler le vide statique sur les lignes vides
- Deux jauges baratron CH1 et CH2 de chez MKS Instruments pour contrôler le flux de gaz dans les lignes de transfert

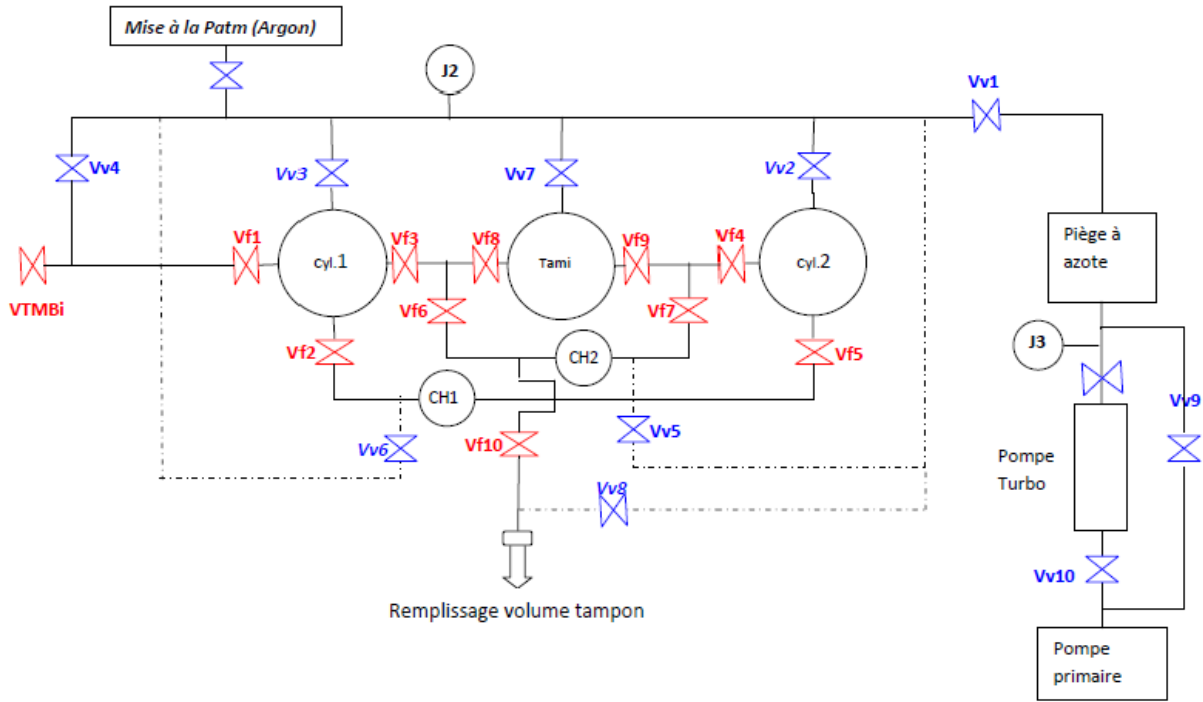


Figure 2-12 : Schéma 2D du banc dynamique d'ultrapurification

Le cylindre de départ est à température ambiante ou peut être chauffé jusqu'à 40°C pour accélérer le transfert, le cylindre d'arrivée est refroidi à l'azote liquide autour de -80°C. Le cylindre contenant les zéolithes est régulé aux alentours de -5°C avec utilisation d'un lauda. Le passage dans les zéolithes à basse température est nécessaire pour favoriser l'adsorption et diminuer la réactivité chimique du TMBi avec les zéolithes. Une photo et un schéma 3D du banc dynamique sont visibles en Figure 2-13.

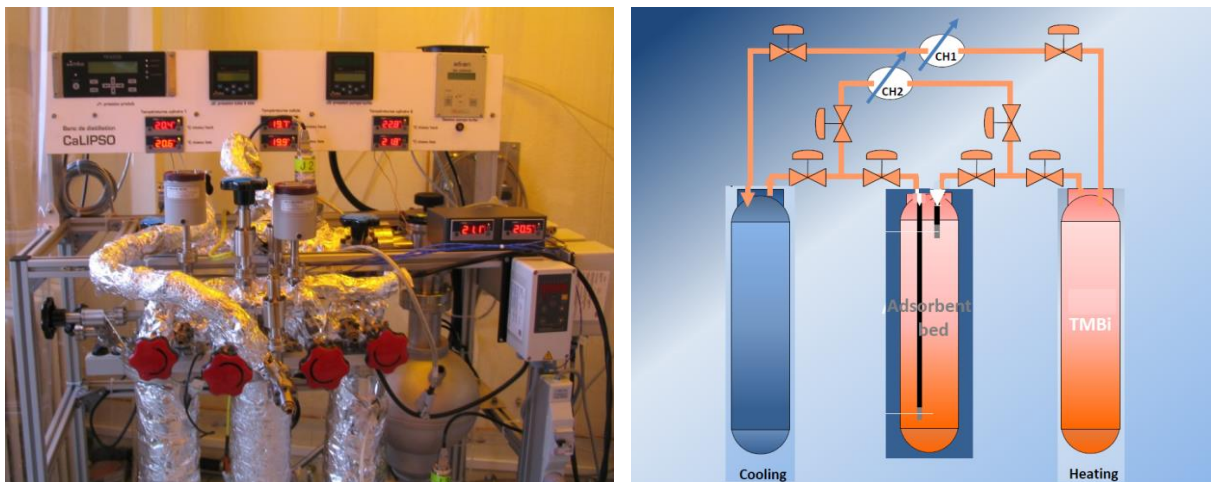


Figure 2-13 : Photo et schéma du banc dynamique

2.2.2.2 Modélisation du processus de purification

2.2.2.2.1 Mass Transfer Zone : Principe

Une isotherme d'adsorption comme expliqué au paragraphe 2.1.2.2 indique la capacité d'adsorption d'un adsorbant par un adsorbant à l'équilibre sous certaines conditions physiques (température, pression, concentration...). Cependant elle ne donne pas d'indications quant à la cinétique d'adsorption. Cela va avoir de l'importance dans le cas d'une adsorption dynamique car l'adsorbant n'est en contact avec le lit d'adsorbant que pendant un temps limité qui dépendra de la taille de l'appareillage [90].

On a vu au paragraphe 2.2.1.2 qu'il existe différentes résistances au transfert de masse : la résistance à la traversée du fluide entourant le pellet et la résistance à la diffusion dans les pores (micro et macro) pour atteindre les sites d'adsorption du cristal de zéolithe. Ceci se traduit par un gradient de concentration d'adsorbant à l'intérieur des cristaux. Dans le cas d'un lit d'adsorbant il vient se rajouter une autre résistance au transfert de masse : la résistance à la cinétique d'adsorption qu'on rencontre en adsorption dynamique et qui peut être négligée si le taux d'adsorption intrinsèque à l'intérieur du cristal est rapide, c'est-à-dire si la molécule d'adsorbant s'accroche facilement au site actif ou non.

En regardant un lit d'adsorbant dans son ensemble, on constate une diminution de la concentration d'adsorbant (impuretés électro-négatives) dans le fluide porteur (TMBi) en raison de l'adsorption le long du lit. Ces deux variations de concentration (à l'intérieur des cristaux et le long du lit) dépendent du temps et sont modélisées par deux équations différentielles, une pour la concentration d'adsorbant dans le cristal et qui a été développée au paragraphe 2.2.1.2, et l'autre pour la concentration le long du lit d'adsorbant et dont des solutions simplifiées ont été proposées par Ruthven [63] et Yang [91].

L'équation de continuité pour la concentration d'adsorbant dans le fluide le long du lit s'écrit :

$$D_E \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Avec :

- D_E = Coefficient de dispersion axiale en profondeur des impuretés dans le lit de zéolithes (cm^2/s)
- C = Concentration locale des impuretés dans le volume de TMBi (mol/unité de volume)
- U = Vitesse interstitielle du TMBi dans le lit (flux volumique du TMBi / porosité du lit)
- ε_b = Porosité des pellets
- ρ_b = Densité du lit (kg d'adsorbant par m^3 de volume de lit)
- \bar{q} = Concentration moyenne d'adsorbant dans le cristal de zéolithe (mol/unité de volume)

Une description simplifiée de l'adsorption en phase gazeuse sur un lit de zéolithes basée sur le concept de zone de transfert de masse (MTZ pour « mass transfer zone ») a été proposé par Michaels [92] en 1952 et est expliqué ci-dessous (Figure 2-14).

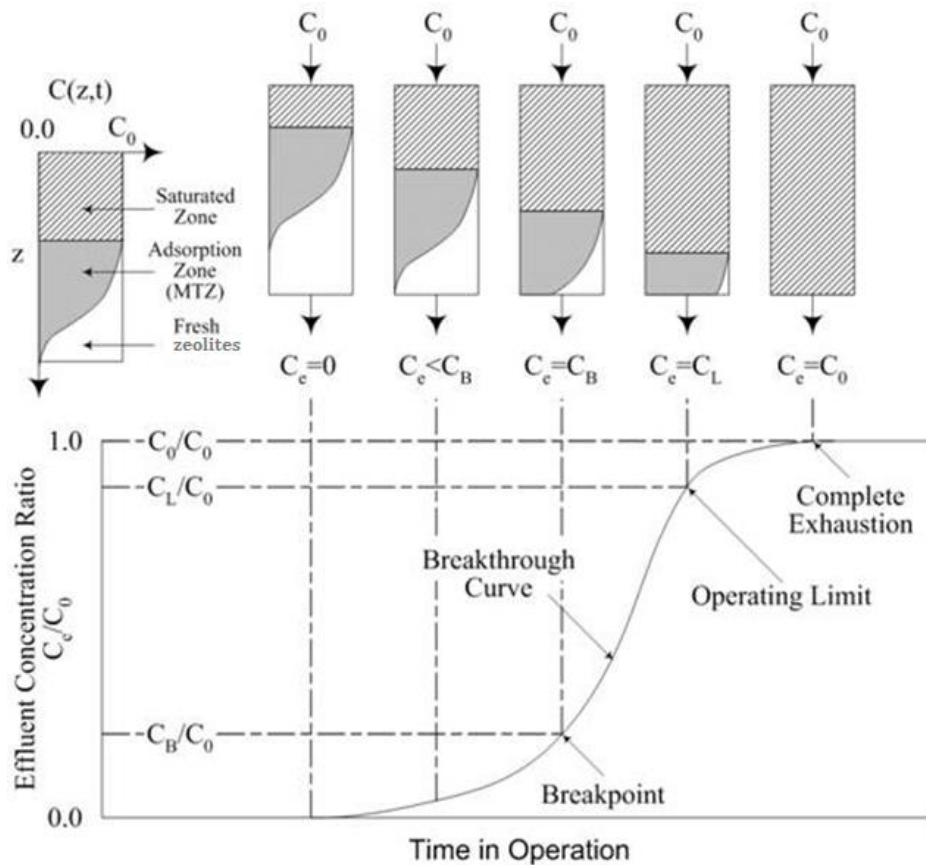


Figure 2-14 : Schéma explicatif de la zone de transfert de masse ou MTZ

Appelons C_0 la concentration d'impuretés dans le TMBi rentrant dans le lit et C cette concentration à la position axiale z . La zone du lit où l'adsorption a lieu est appelée la zone de transfert de masse (mass transfer zone ou MTZ).

La concentration d'entrée de lit C_0 diminue le long du lit en raison de l'adsorption des impuretés avec une courbe en forme de S appelé le front d'onde de transfert de masse. L'existence de cette MTZ est une conséquence directe de la résistance au transfert de masse (les résistances combinées à la diffusion dans le lit, la diffusion dans les pores des zéolithes et la résistance à la cinétique d'adsorption). Plus cette résistance sera grande, plus le TMBi devra diffuser sur une plus grande portion du lit pour se débarrasser de ses impuretés et plus la MTZ sera grande.

Au fur et à mesure que le TMBi rentre dans le lit la MTZ avance laissant derrière elle une zone saturée où les zéolithes sont au maximum de leur capacité d'adsorption alors que les zéolithes situées devant la MTZ sont « vides ».

Au bout d'un certain temps t_b (qui dépend de différents paramètres comme la concentration d'impuretés, la pression, la température...) une petite concentration d'impuretés C_b sera détectable en sortie du lit. Ce phénomène est appelé breakthrough (percée) et traduit le fait que des impuretés parviennent à sortir du lit sans être adsorbées. Le seuil de détection est défini arbitrairement (en général 2% de la concentration initiale d'impuretés).

Cette concentration C_b va augmenter jusqu'à ce qu'elle soit égale à C_0 ce qui voudra dire que le lit de zéolithes est entièrement saturé et que l'adsorption ne sera plus possible. Ce lit devra alors être régénéré. La connaissance des différents paramètres C_0 , C_b , t_b , débit volumique, vitesse interstitielle... permet de définir la taille de lit nécessaire pour une purification voulue [93] comme expliqué ci-dessous.

2.2.2.2 Calcul de la MTZ

Lorsque la MTZ avance dans le lit de zéolithes, sa longueur peut changer si l'isotherme d'adsorption du contaminant est défavorable (différent de l'isotherme de type 1 dit de Langmuir) ou si les effets de dispersion axiale deviennent importants [90], celle-ci dépendant de nombreux paramètres comme la viscosité du fluide porteur, la taille des cristaux ou la longueur du lit [94] [95]. Mais quand l'isotherme est favorable (type isotherme de Langmuir) et la dispersion axiale faible, la MTZ peut maintenir une largeur et forme relativement constante. On dit alors qu'elle est stable et que le système présente un comportement à forme constante (« constant pattern behaviour ») et c'est dans ces conditions simplifiées que nous allons pouvoir estimer les paramètres de la MTZ. Deux mécanismes principaux contribuent à la dispersion axiale : la diffusion moléculaire et l'écoulement turbulent issu de la séparation et de la recombinaison des flux autour des particules d'adsorbant.

On calcule dans un premier temps le nombre de Reynolds qui est basé sur le diamètre de la particule et la vitesse superficielle du gaz et qui nous renseigne sur la nature de l'écoulement (laminaire ou turbulent) [96]:

$$Re = \frac{\rho_{TMBi} * v_s * d_{poudre}}{\mu_{TMBi}}$$

Avec :

- ρ_{TMBi} = Densité du TMBi (kg/m³)
- v_s = Vitesse superficielle du TMBi dans le lit (= débit / section tamis*porosité du lit) (m/s)
- d_{poudre} = Diamètre d'un cristal de zéolithe (m)
- μ_{TMBi} = Viscosité du TMBi (Pa.s) tiré de l'équation d'Ergun [97] :

$$\mu_{TMBi} = \left(\frac{\Delta p d_{poudre}}{L \rho_{TMBi} v_s^2} \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} - 1.75 \right) \frac{D_p v_s \rho_{TMBi}}{(1 - \varepsilon) * 150}$$

Avec :

- Δp = Chute de pression dans le lit
- ε = Porosité du lit

Puis le nombre de Schmidt qui caractérise la diffusion du fluide :

$$Sc = \frac{\mu_{TMBi}}{\rho_{TMBi} * D}$$

Avec :

- D = Diffusivité des contaminants dans le TMBi (cm²/s)

La formule de Wakao et Funazaki [98] ou celle de Wilson et Geankoplis [99] nous permettent de calculer le coefficient de transfert de masse k_c entre le fluide entourant le cristal et le cristal via le nombre de Sherwood qui caractérise le film de transfert de masse :

$$Sh = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3} = \frac{k_c d_{poudre}}{D} \quad \text{pour } 15 < Re < 8500$$

$$Sh = \frac{1.09}{\varepsilon} Re^{1/3} Sc^{1/3} = \frac{k_c d_{poudre}}{D} \quad \text{pour } 0.0016 < Re < 55$$

Avec :

- k_c = Coefficient de transfert de masse (m/s)
- ε = Porosité du lit de zéolithes

La valeur 2 dans la formule étant la valeur asymptotique du nombre de Sherwood pour les petits nombres de Reynolds.

En supposant que l'équilibre d'adsorption suit une isotherme de Langmuir (voir 2.1.2.2) :

$$q = q_m \frac{KC}{1 + KC}$$

Avec :

- K = Constante d'adsorption à l'équilibre (m³/mol)
- q_m = Quantité maximum de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant (g d'impuretés/100g d'adsorbant)

On obtient l'équation suivante pour déterminer le temps pour parcourir la MTZ [90] :

$$\frac{1 + KC_0}{KC_0} \ln\left(\frac{C}{C_{start}}\right) + \frac{1}{KC_0} \ln\left(\frac{C_0 - C_{start}}{C_0 - C}\right) = \frac{k_m \bar{a}}{(1 - \varepsilon)\rho_p} \frac{C_0}{q_0} (t - t_{start})$$

Avec :

- C_0 = Concentration d'impuretés dans TMBi (mol/m³)
- C_{start} = Concentration d'impuretés qui sort du lit de zéolithes après purification (mol/m³)
- \bar{a} = Aire de surface spécifique externe (m²/m³)
- ρ_p = Densité des particules d'adsorbant (kg/m³)
- $t - t_{start} = t_{MTZ}$ (s)

En général on choisit arbitrairement C_{start}/C_0 faible (= 0.02) et C/C_0 grand (= 0.98) afin de calculer le temps nécessaire pour voir la concentration d'impuretés en sortie du lit de zéolithes passer de 2% à 98%. A 98% on considère le lit comme saturé ce qui nous donne la longueur de la MTZ et le temps pour le fluide porteur (TMBi) de la parcourir (Figure 2-14).

Si on néglige la résistance à la diffusion dans les pores (micro et macro) alors $k_m = k_c$ et la vitesse de propagation du front d'onde de transfert de masse u_{MTZ} s'écrit :

$$u_{MTZ} = \frac{v_s}{\varepsilon_b} \frac{1}{1 + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \rho_p \left(\frac{dq}{dC}\right)}$$

Avec :

- ε_b = Porosité du lit (volume interstitiel par unité de volume du lit) ce qui n'inclut pas le volume interne aux pores des zéolithes

Puis la longueur de la zone de transfert de masse MTZ est égale à :

$$MTZ = \frac{t_{MTZ}}{u_{MTZ}}$$

Si on prend en compte la diffusion dans les pores [100] alors

$$k_m \bar{a} = \left[\frac{1}{k_c \bar{a}} + \frac{d_{poudre}^2}{60 D_e m' (1 - \varepsilon_p) \rho_p} \right]^{-1}$$

- ε_p = Porosité interne des zéolithes (volume de pore par unité de volume de zéolithes)
- m' = Pente de l'isotherme d'adsorption sur la plage de concentration d'intérêt ($m' = (dq/dC)_{av}$)

Avec la diffusivité effective D_e :

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left[\frac{1}{1/D + 1/D_K} + D_s \frac{\rho_{TMBi} K_H R T}{\varepsilon_p} \right]$$

Avec :

- τ = Tortuosité du lit
- K_H = Constante de Henry si l'équilibre d'adsorption est linéaire
- R = Constante des gaz parfaits
- T = Température du TMBi
- D_K = Diffusivité de Knudsen (type de diffusion qui a lieu lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des pores des zéolithes) (cm^2/s)
- D_s = Coefficient de diffusion de surface (déplacement de molécules adsorbées de proche en proche sur les sites d'adsorption des zéolithes) (cm^2/s) (Figure 2-15)

$$D_K = \left(\frac{2}{3}\right) r_p \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Avec :

- r_p = Rayon des micropores de zéolithes (m)
- M = Masse molaire du contaminant (g/mol)

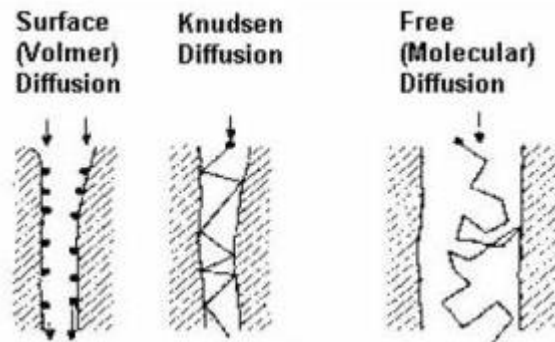


Figure 2-15 : Les différents types de diffusion dans les matériaux poreux

Le reste du calcul reste le même et la différence sur la taille de la MTZ est de quelques % [100].

2.3 Recherche de contaminants

Le Triméthylbismuth provient de la société JSC Alkyl et est reçu chimiquement pur (99.9995%) avec seulement quelques ppm d'impuretés métalliques (Tableau 2-1) mesurés par spectrométrie de masse à plasma induit couplée à une spectrométrie à émission optique (ICP-OES) ainsi que par analyse RMN (Figure 2-16).

Pour que le temps de vie des électrons dans le liquide soit suffisant ($>20 \mu\text{s}$) pour pouvoir obtenir un signal permettant de mesurer l'énergie du photon γ incident il faut que le niveau d'impuretés dans le liquide soit inférieur au centième de ppm en équivalent oxygène. Il devient donc nécessaire d'identifier les impuretés dont la concentration est en dessous du ppm. Les deux techniques que nous avons explorées sont la spectrométrie de masse et la spectrométrie infrarouge.

Elément	Concentration (ppm)	Elément	Concentration (ppm)	Elément	Concentration (ppm)
Al	< 0.5	Fe	< 0.5	Si	< 0.1
Ba	< 0.05	I	< 1.0	Sn	< 0.1
Ca	< 0.3	Mg	< 0.05	Ti	< 0.1
Cd	< 0.1	Mn	< 0.1	Zn	< 0.1
Cr	< 0.1	Na	< 1.0		
Cu	< 0.2	Ni	< 0.6		

Tableau 2-1 : Impuretés métalliques contenues dans le TMBi JSC Alkyl

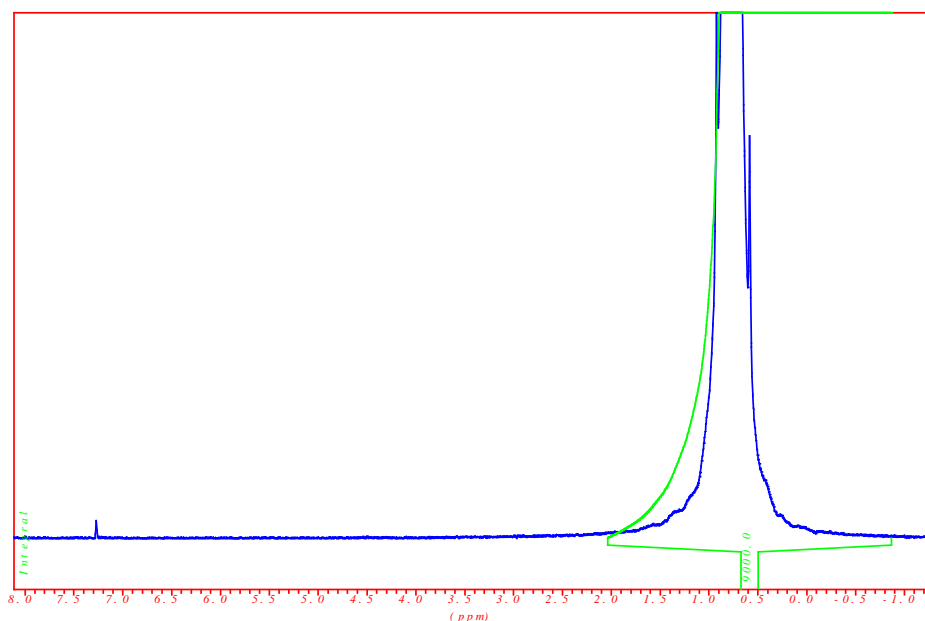


Figure 2-16 : Spectre RMN du TMBi JSC Alkyl

2.3.1 Analyse par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physico-chimique permettant de détecter, d'identifier et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse [101]. L'analyse est à réaliser avec précaution dans le cas des organométalliques en raison de leur haute réactivité, sensibilité à la chaleur, à l'oxygène ou à l'eau [102].

Les analyses de notre liquide ont été menées à la Direction de l'Energie Nucléaire du CEA (DEN/DANS) par V. Dauvois et ses collaborateurs et menées au moyen de trois appareillages (Figure 2-17) :

- Spectromètre de masse R30 à secteur magnétique fabriqué au CEA
- Spectromètre de masse à injection directe modèle quadrupole HIQUAD 700 de chez PFEIFFER
- Chromatographe en phase gazeuse (Agilent 6890) couplé à un spectromètre de masse quadrupolaire (Agilent 5973N)

Le spectre obtenu par le spectromètre R30 est visible en Figure 2-18.

On y retrouve les composés de décomposition du TMBi (Tableau 2-2). Ce spectre est fidèle au spectre de référence du NIST (Figure 2-19) [103] . Le spectromètre R30 n'a donc pas une sensibilité suffisante pour mettre en valeur des impuretés de l'ordre du ppm et en dessous. Des résultats similaires ont été obtenus avec le quadrupole HIQUAD 700 de chez PFEIFFER.



Figure 2-17 : Spectromètre à secteur magnétique R30 (à g.) et spectromètre à secteur quadrupolaire Agilent 5973N couplé au chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890 (à d.)

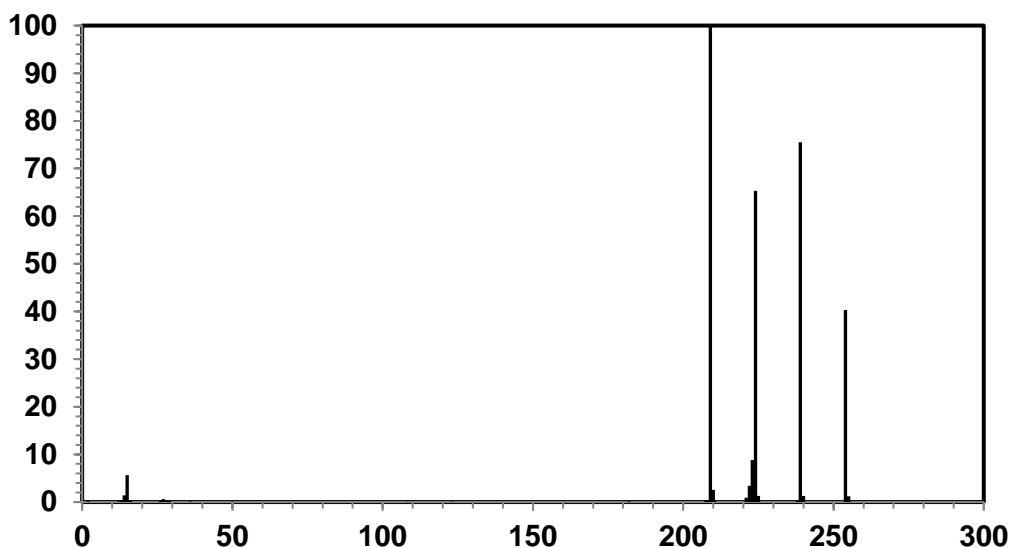


Figure 2-18 : Spectre de masse du TriméthylBismuth de JSC Alkyl mesuré au spectromètre R30

Masse	ion	Masse	ion
2	H ₂	209	Bi
12	C	210	BiH
13	CH	221	BiC
14	CH ₂	222	BiCH
15	CH ₃	223	BiCH ₂
16	CH ₄	224	BiCH ₃
26	C ₂ H ₂	239	Bi(CH ₃) ₂
27	C ₂ H ₃	254	Bi(CH ₃) ₃
28	C ₂ H ₄		

Tableau 2-2 : Identification des différents composés du spectre de TMBi JSC Alkyl

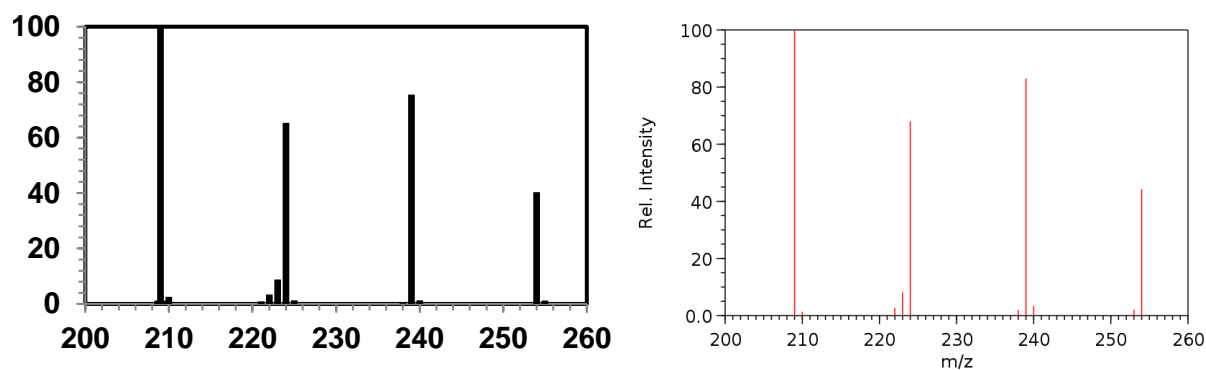


Figure 2-19 : Zoom sur les masses 200 à 260 du TriméthylBismuth JSC Alkyl (à g.) et la référence du NIST (à d.)

L'analyse à l'aide du chromatographe en phase gazeuse laisse apparaître le pic dû au TMBi (le premier pic correspondant à l'injection de gaz) (Figure 2-20), ainsi que de légères traces d'espèces différentes

qui sortent du bruit. Après avoir effectué cinq mesures successives afin d'identifier ces différentes espèces, il s'est avéré qu'elles correspondaient au moins en partie à des solvants utilisés lors d'analyses précédentes du chromatographe (diméthylether, méthylformate et diméthylperoxyde) qui ont été extraits au contact du TMBi (Figure 2-21).

Il est également possible que ces espèces apparaissent par réaction du TMBi au contact de l'air (ce qui laisserait penser à un résiduel d'air dans l'installation) ou au contact de l'inox. Pour l'instant il n'est pas possible de statuer sur l'origine des espèces détectées.

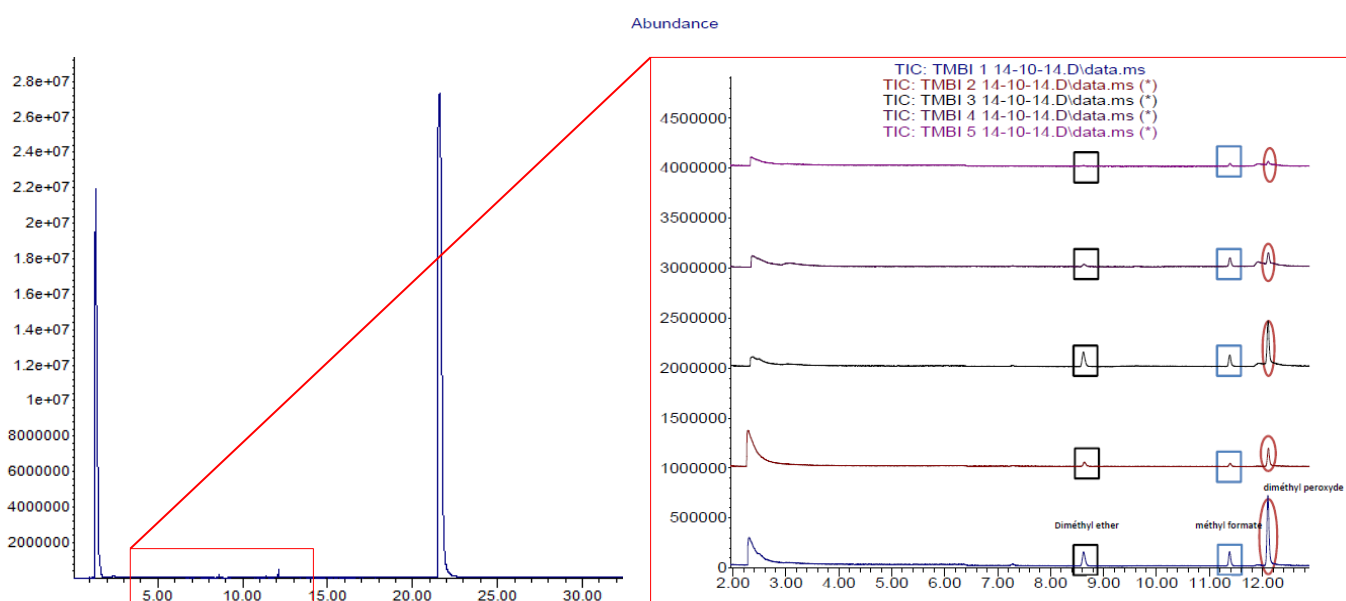


Figure 2-21 : Zoom sur les 5 mesures successives du TMBi dans le chromatographe

2.3.2 Analyse par spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge repose sur la propriété qu'ont les molécules à absorber le rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques de leur structure [104] [105].

Le spectre obtenu avec le spectromètre Tensor 27 de chez Bruker (Figure 2-22) par D. Doizi de la DEN/DANS est visible en Figure 2-23.

Les longueurs d'ondes d'absorption des différentes liaisons chimiques du TMBi correspondent à celles documentées de [106] et sont visibles en Figure 2-24.

Les diméthylether, méthylformate et diméthylperoxyde trouvés en spectrométrie de masse ne peuvent pas être formellement identifiés étant donné que leurs raies d'absorption sont aux mêmes longueurs d'onde que celles du TMBi.

Cependant, certains pics entre 2500 et 1500 cm^{-1} restent à expliquer. Une exploration à plus large spectre est envisagée.

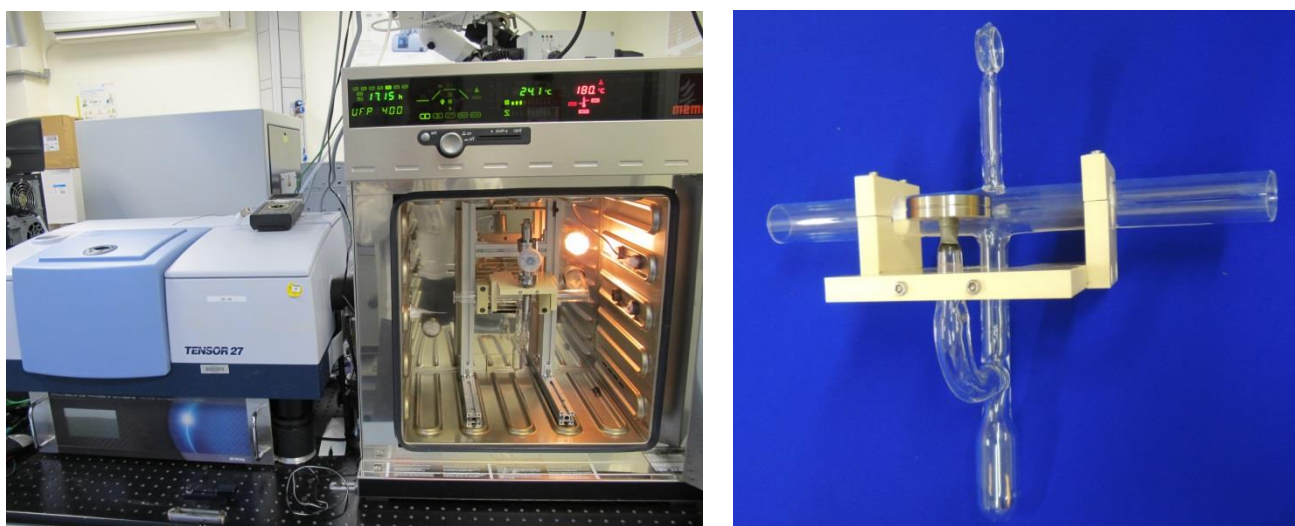


Figure 2-22 : Spectromètre Tensor 27 (à g.) avec cellule d'analyse IR (à d.)

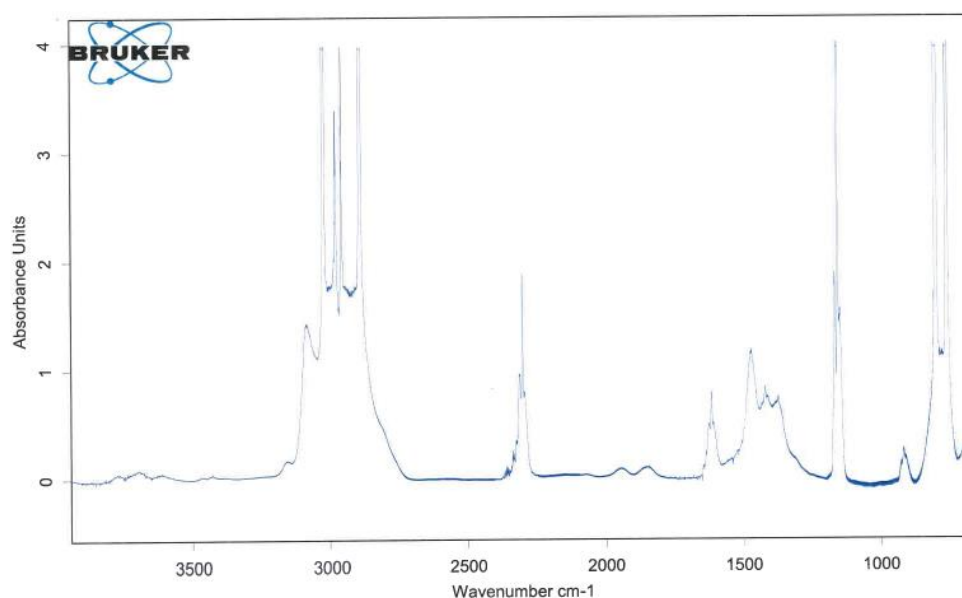


Figure 2-23 : Spectre infrarouge du TMBi JSC Alkyl

Modes vibrationnels	IR absorption (cm ⁻¹)
$\delta(\text{C-Bi-C})$	171
$\nu(\text{Bi-C})$	460
$\rho(\text{CH}_3)$	780
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1160
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$	1383
$\nu_s(\text{CH})$	2994
$\nu_{as}(\text{CH})$	3054

Figure 2-24 : Nombres d'onde d'absorption pour les modes vibrationnels du TMBi d'après Pan-soy-Hjelvik et al. [106]

Les deux méthodes explorées (spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge) pour rechercher et caractériser les contaminants présents dans le TMBi se sont avérées infructueuses en raison de la sensibilité des appareils utilisés et de la faible quantité d'impuretés présente dans le liquide.

La purification du liquide se fera donc « en aveugle » à l'aide des différents tamis moléculaires et le degré de pureté du liquide sera caractérisé par le temps de vie des électrons dans le liquide. Celui-ci est déduit de la hauteur du signal créé dans le liquide par ionisation et dont la formation est expliquée dans le chapitre suivant.

3 FORMATION DU SIGNAL : TRANSPORT DE CHARGES DANS UN LIQUIDE

3.1 Processus de pertes d'énergie dans le détecteur

Lorsque le photon γ de 511 keV pénètre dans le détecteur, il va interagir avec le milieu selon deux processus principaux comme expliqué au paragraphe 1.1.1.3 :

- Effet photoélectrique dont la section efficace est proportionnelle à $Z^5/E^{3.5}$
- Effet Compton dont la section efficace est proportionnelle à Z/E

Un photoélectron sera alors produit et va perdre son énergie dans le milieu suivant différents processus [107]:

- Diffusion inélastique sur les électrons : Ionisation / Excitation

Lors d'une diffusion inélastique, l'électron primaire interagit avec les électrons des atomes du milieu. Celui-ci transfère alors une partie de son énergie. Si celle-ci est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, alors celui-ci est éjecté de son cortège : c'est l'ionisation. La perte d'énergie par unité de longueur (Transfert d'énergie linéique ou TLE) due à ces interactions est donnée par la formule de Berger-Seltzer [108].

- Diffusion élastique sur les noyaux

Cette diffusion est due à l'interaction avec le potentiel électrique créé par le noyau de l'atome (diffusion coulombienne). La trajectoire de l'électron est modifiée et sa perte d'énergie négligeable.

- Diffusion inélastique sur les noyaux : Bremsstrahlung

Cette diffusion a lieu pour les électrons de haute énergie. L'électron interagit alors avec le champ électrique du noyau en émettant un photon qui emporte une partie de son énergie. L'électron est ralenti et sa trajectoire modifiée. On appelle également ce phénomène rayonnement de freinage.

- Effet Cherenkov

C'est l'émission du rayonnement électromagnétique par toute particule chargée traversant un milieu transparent d'indice n avec une vitesse supérieure à la vitesse de phase de la lumière dans ce milieu (c/n). Sous l'action du champ électrique engendré par la particule en mouvement, les atomes se polarisent ; en se dépolarisant ils libèrent sous forme de photon l'énergie cédée par la particule. La perte d'énergie due à cet effet est très faible.

De toutes ces différentes interactions possibles, seuls les phénomènes d'ionisation et excitation seront significatifs à nos énergies. Le calcul de transfert d'énergie linéique par la formule de Bethe-Bloch étant compliqué, on introduit la notion d'ionisation spécifique I_s :

$$\left| -\frac{dE}{dx} \right| = I_s \omega$$

Avec :

- I_s = Ionisation spécifique (nombre d'ionisations qu'induit le passage de la particule incidente par unité de parcours)
- ω = Energie moyenne d'ionisation

Le passage d'une particule dans un milieu gazeux ou liquide crée donc un nuage constitué d'ions positifs et d'électrons dont le nombre est égal à l'énergie déposée E_{dep} sur l'énergie moyenne d'ionisation ω .

Les paires ainsi formées peuvent se recombiner et devenir des atomes neutres si l'électron est suffisamment proche de son ion parent. Langevin dans sa thèse [109] a été le premier à évaluer la perte de paires d'électron-ion dans le nuage par recombinaison. Pour expliquer ses données, il a démontré qu'une force attractive dominait le processus de recombinaison : la force Coulombienne [110].

Depuis, plusieurs théories rendent compte de la recombinaison des électrons produits par l'ionisation. Il y eut d'abord la théorie de la colonne d'ionisation développée par G. Jaffé [111] puis modifiée par H. Kramers [112], puis la théorie d'Onsager [113].

Le nombre d'électrons créés par l'ionisation s'écrit : $N_0 = E_{dep}/\omega$ et la charge Q des électrons libérés de la recombinaison s'écrit : $Q = R * N_0 e$ où R est un facteur dépendant du champ électrique et de la densité de l'ionisation initiale. La charge collectée sera donc inférieure à la charge créée par l'interaction de la particule incidente.

Nous allons voir dans ce chapitre comment mesurer la charge créée par l'ionisation et comment la relier à la charge Q des électrons qui échappent à la recombinaison.

3.2 Formation de signal dans une chambre à faces parallèles

Une chambre d'ionisation est un détecteur qui repère le passage d'une particule en mesurant la charge totale des électrons et des ions libres produits lors de l'ionisation du milieu par la particule [114] [115]. Dans le cas d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles, une plaque collectrice nommée anode est portée à un potentiel positif par rapport à la cathode elle-même connectée au pôle négatif de la source de tension (Figure 3-1).

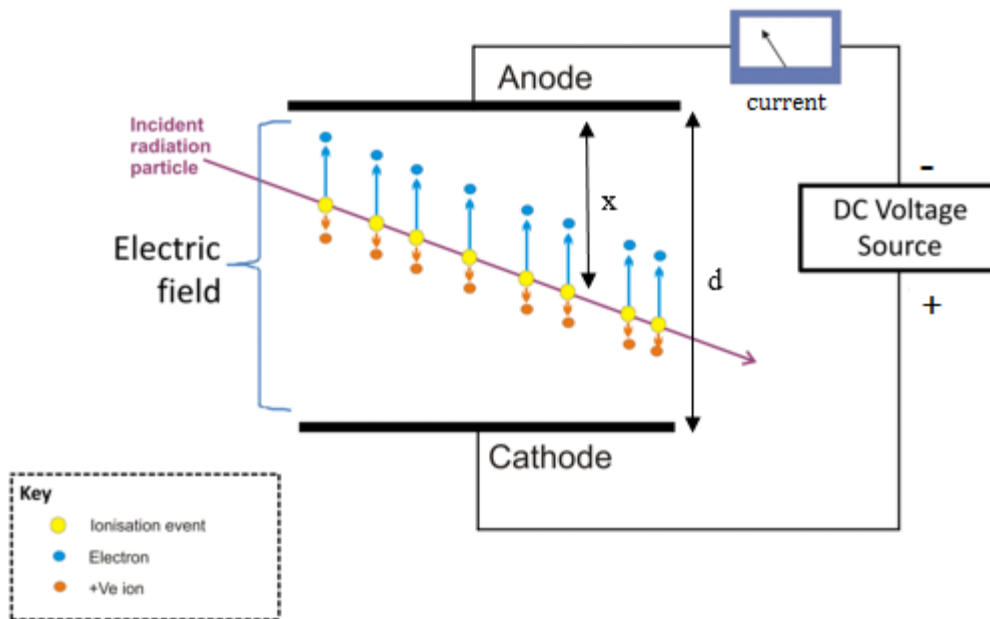


Figure 3-1 : Principe de la chambre d'ionisation

Lorsque la particule ionisante dissocie électrons et ions, ceux-ci vont dériver en raison du champ électrique vers l'anode pour les électrons et vers la cathode pour les ions. Cette dérive va induire instantanément un courant sur les électrodes qui va disparaître lorsque toutes les charges seront collectées [116] [117].

Le temps de dérive des charges pour une distance d est donnée par :

$$t_{d(e^-)} = \frac{d}{\mu_{e^-} E}$$

$$t_{d(ion)} = \frac{d}{\mu_{ion} E}$$

Avec :

- μ = Mobilité des charges ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
- E = Champ électrique (V/cm)

Et la charge totale créée par l'électron et par l'ion sur l'anode collectrice est :

$$q_{e^-} = \frac{+qx}{d}$$

$$q_{ion} = \frac{-q(d-x)}{d}$$

Avec :

- q = Charge créée au passage de la particule ionisante (C)
- d = Distance entre les deux plaques (cm)
- x = Distance à l'anode où s'est produite l'ionisation (cm)

On remarque que la charge collectée totale est bien égale à q .

En pratique la mobilité des ions est beaucoup moins importante que celle des électrons, de l'ordre d'un facteur 1000 [118] [119]. Nous pouvons voir la conséquence sur la Figure 3-2 qui montre la tension (qui est l'image de la charge) induite sur l'anode par une particule ionisante en fonction du temps : si l'électronique de lecture intègre le signal de charge sur un temps t^- de l'ordre de la microseconde (valeur usuelle), seul le signal induit par la dérive des électrons sera intégré [120] et donc la charge collectée dépendra de la position de l'interaction de l'ionisation initiale. Pour intégrer la charge totale il faudrait intégrer sur un temps t^+ qui serait environ 1000 fois plus important que t^- afin de collecter le signal dû aux ions. Pour éviter ce problème on utilise ce qu'on appelle une grille de Frisch dont la théorie sera développée plus loin dans cette partie.

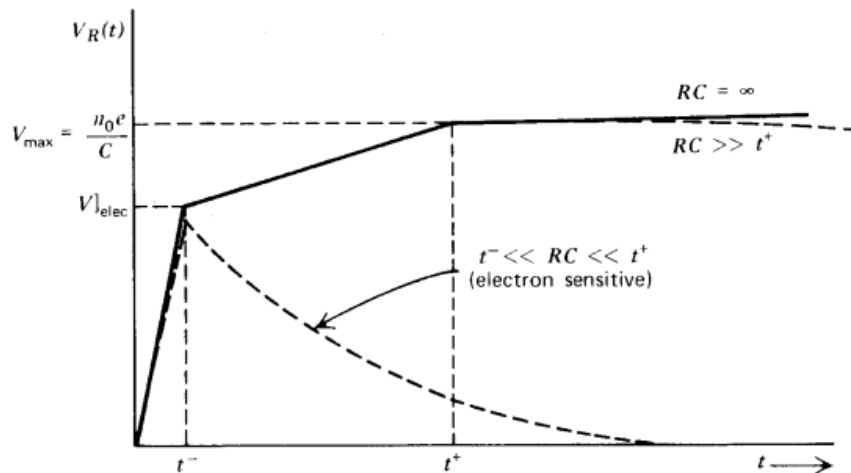


Figure 3-2 : Lecture du signal par un préamplificateur de charge avec une constante d'intégration RC

Pour la suite des calculs, nous ne prendrons en compte que la contribution des électrons au signal.

3.2.1 Signal généré par une paire d'électron-ion

Dans le cas de la création d'une paire d'électron-ion dans le TMBi, le courant induit sur l'anode est [115] :

$$i(t) = \frac{e}{t_d}$$

Avec :

- e = Charge de l'électron (C)
- t_d = Temps de dérive des électrons (s)

La charge est obtenue par intégration pendant un temps t , ce qui donne :

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt = \frac{e}{t_d} t$$

Équation 3-1 : Charge collectée dans le cas d'une paire d'électron-ion créée dans un liquide pur

La Figure 3-3 montre la forme du courant et de la charge induits par la paire d'électron-ion créée à une distance x de l'anode de la chambre. La courbe rouge représente le signal électron, la courbe jaune le signal ion et la courbe noire le signal total égal à la somme des deux. On voit que le courant est créé instantanément lors de la dérive de charge et devient nul lorsque la charge totale (électron + ion) est collectée. La charge induite, elle, augmente linéairement jusqu'à collection de l'électron à $t = t_d^-$ puis avec une pente plus faible (en raison de la mobilité plus petite de l'ion) jusqu'à t_d^+ .

Si l'électronique intègre le signal pendant quelques microsecondes alors la charge collectée sera seulement celle des électrons car le signal dû au mouvement des ions sera très faible en un temps si court, la vitesse de dérive des ions étant beaucoup trop petite. La charge induite par l'électron sera alors dépendante de la position d'interaction x dans le détecteur comme expliqué précédemment.

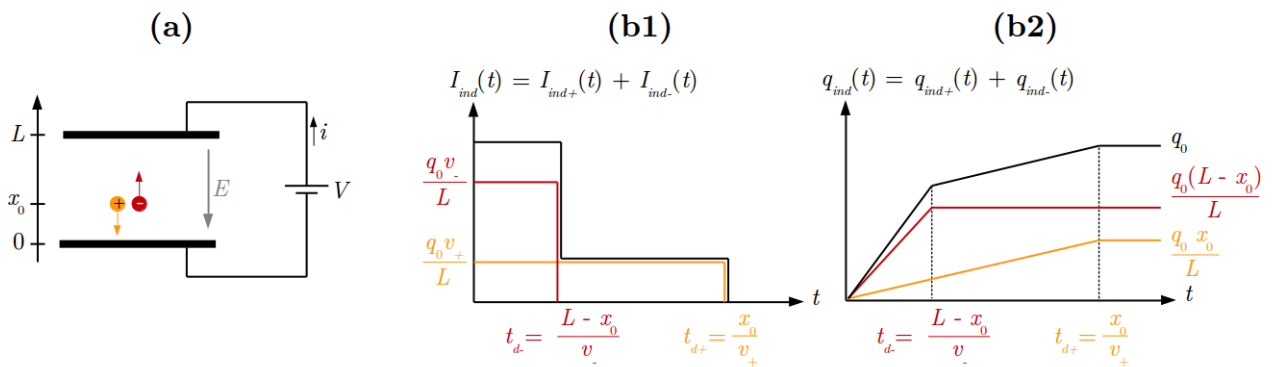


Figure 3-3 : Schéma et fonctionnement d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles dans le cas d'une paire d'électron-ion (a) avec le signal en courant (b1) et en charge (b2)

3.2.2 Signal généré par une trace continue d'une particule ionisante

Lorsqu'une particule traverse la chambre en ionisant le TMBi, d'une électrode à l'autre de manière continue, le courant induit sur le collecteur est de la forme :

$$i(t) = \frac{N_0 e}{t_d} \left(1 - \frac{t}{t_d}\right)$$

Avec N_0 le nombre de paires d'électron-ion créées au passage de la particule. $N_0 e / t_d$ est donc le courant porté par N_0 électrons. On remarque que comme dans le cas d'une paire d'électron-ion le courant disparaît à $t = t_d$ lorsque la charge est collectée.

Par intégration de l'équation précédente, la charge est :

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt = N_0 e \left[\frac{t}{t_d} - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{t_d}\right)^2 \right]$$

Équation 3-2 : Charge collectée dans le cas d'une trace ionisante dans un liquide pur

L'Équation 3-2 montre que la dépendance en position de la charge n'a plus lieu d'être car la particule ionise tout le long de son parcours et traverse le détecteur d'électrode à électrode. Lorsque $t = t_d$ on a $Q(t_d) = N_0e/2$ qui correspond à la charge des électrons collectés (si t était supérieur au temps de dérive des ions alors la charge collectée serait la charge totale créée N_0e).

La Figure 3-4 montre que le courant induit diminue au cours du temps car les charges créées le long de la trace d'ionisation sont collectées petit à petit alors que la charge induite augmente selon l'Équation 3-2.

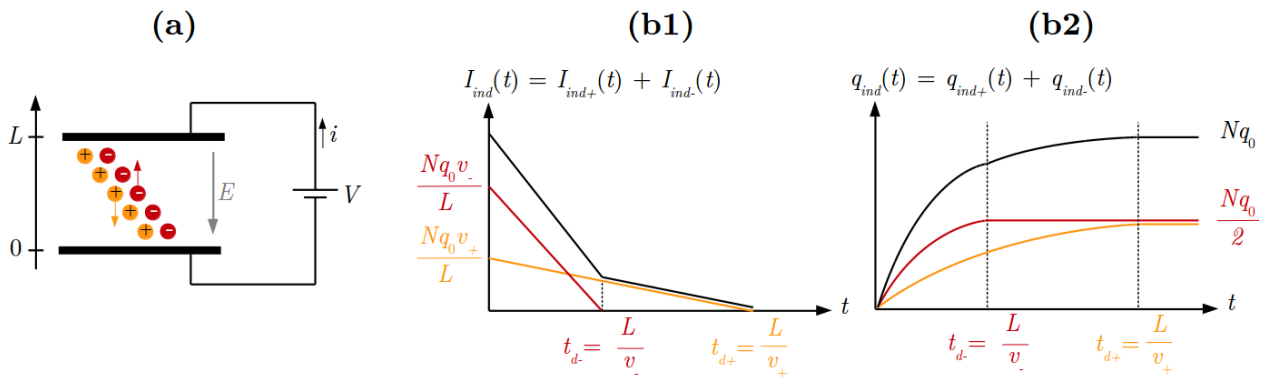


Figure 3-4 : Schéma et fonctionnement d'une chambre d'ionisation à plaques parallèles dans le cas d'une ionisation continue (a) avec le signal en courant (b1) et en charge (b2)

3.2.3 Effet du piégeage des électrons pendant leur dérive

Les équations précédentes supposent un liquide parfaitement pur et par conséquent que tous les électrons produits par l'interaction sont collectés. En réalité des impuretés électronégatives contenues dans le liquide vont capturer des électrons, produire des ions qui dérivent lentement et contribuer ainsi à diminuer le signal.

En supposant la probabilité de capture des électrons constante au cours de leur parcours, les équations précédentes deviennent :

- Signal induit par une paire d'électron-ion

$$i(t) = \frac{q}{t_d} \frac{x}{d} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec :

- τ le temps de vie d'un électron libre dans le milieu liquide (s)

Ce qui nous donne par intégration l'équation de Hecht [121] qui donne la charge collectée au cours du temps :

$$Q(t) = q \frac{x}{d} \frac{\tau}{t_d} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$$

Et quand $t > t_d$, on calcule la charge collectée totale :

$$Q(t > t_d) = q \frac{x}{d} \frac{\tau}{t_d} \left[1 - e^{-\frac{t_d}{\tau}} \right]$$

Équation 3-3 : Charge collectée dans le cas d'une paire d'électron-ion créée dans un liquide impur

- Signal produit par une particule ionisante traversant la chambre

Le courant induit devient :

$$i(t) = \frac{N_0 e}{t_d} \left(1 - \frac{t}{t_d} \right) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$Q(t) = N_0 e \frac{\tau}{t_d} \left[\left(\frac{t}{t_d} - 1 \right) e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\tau}{t_d} \left(e^{-\frac{t}{\tau}} - 1 \right) + 1 \right]$$

Et quand $t > t_d$ (charge collectée totale):

$$Q(t > t_d) = N_0 e \frac{\tau}{t_d} \left[\frac{\tau}{t_d} \left(e^{-\frac{t_d}{\tau}} - 1 \right) + 1 \right]$$

Équation 3-4 : Charge collectée dans le cas d'une ionisation continue créée dans un liquide impur

3.3 Chambre à ionisation avec grille de Frisch

Une grille de Frisch a pour but de nous affranchir de la dépendance de la forme du signal collecté par rapport à la position de la création de paire d'électron-ion dans le détecteur [48] [49]. Cette grille est une référence de potentiel que l'on place à proximité du plan de collection de charge. Elle sert à écranter le champ des ions présent de l'autre côté de la grille. La conséquence est que le signal ne sera induit sur le collecteur que par les électrons passant au travers de la grille (dans le cas probable où l'interaction a lieu entre la cathode et la grille).

Comme on peut le voir sur la Figure 3-5, une particule ionisante traversant le détecteur à une distance y de la grille va créer des paires d'électron-ion dans la chambre.

Les électrons vont dériver vers l'anode et les ions positifs vers la cathode. La présence de la grille fait que ni les électrons ni les ions n'induiront de charge sur l'anode. Seuls les électrons vont dériver en direction de l'anode jusqu'à traverser la grille de Frisch (qui est à une distance d de l'anode) où ils induiront une charge égale à la somme de tous les électrons une fois collectés.

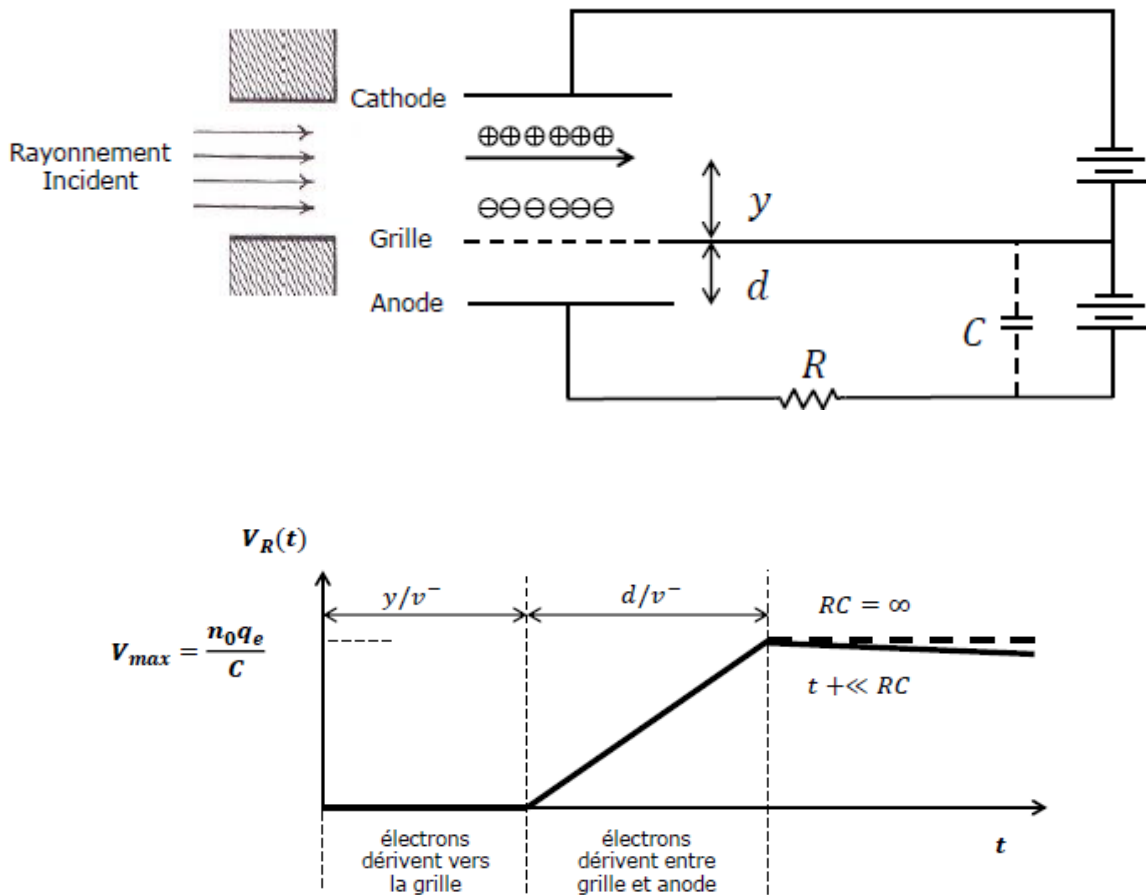


Figure 3-5 : Schéma et forme de signal d'un détecteur d'impulsion de charge avec grille de Frisch

La grille est caractérisée par son inefficacité et sa transparence car une grille de Frisch n'est en réalité jamais complètement efficace. Les ions induisent toujours un faible signal sur l'anode. L'inefficacité d'une grille de Frisch se calcule [122], une bonne grille de Frisch ayant une inefficacité inférieure à 0.1%. Ce paramètre doit être pris en compte lorsque l'on cherche à réaliser des mesures précises en énergie, le mouvement des électrons entre la cathode et la grille pouvant induire un léger signal sur l'anode avant de traverser la grille [123].

Un signal typique d'une anode de chambre d'ionisation avec grille de Frisch est montré sur la Figure 3-6. La structure temporelle est la suivante :

- T_S : Temps de l'interaction – Production de paire d'électron-ion
- T_S à T_G : Les électrons dérivent dans le champ cathode-grille jusqu'à la grille et induisent un léger signal sur l'anode dû à l'inefficacité de la grille de Frisch.
- T_G : Le premier électron atteint la grille,
- T_L : Le dernier électron atteint la grille
- T_F : Le dernier électron a atteint l'anode.

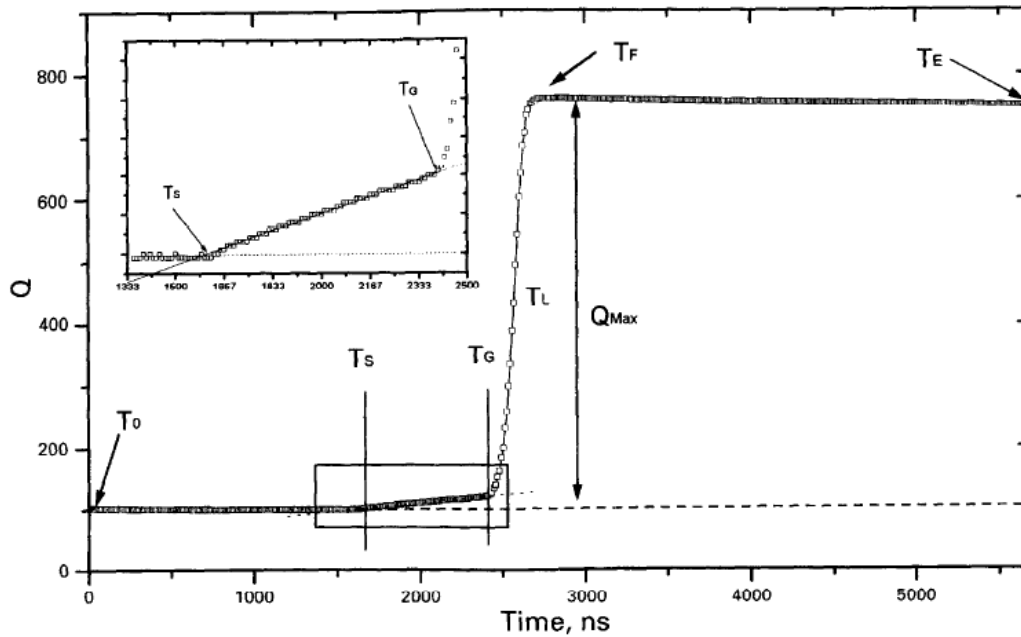


Figure 3-6 : Signal anode typique d'une chambre d'ionisation avec grille de Frisch [122]

Si l'interaction a lieu entre la cathode et la grille, pour une énergie déposée donnée, le signal induit dans un liquide pur sur l'anode sera toujours le même et égal au rapport de la distance grille-anode sur la vitesse de dérive des électrons.

Pour qu'une grille soit transparente aux électrons qui ont dérivé entre la cathode et la grille, le champ électrique entre la grille et l'anode (champ de grille) doit être au moins trois fois supérieur au champ électrique entre la cathode et la grille (champ de dérive) [124]. Ceci est illustré sur la Figure 3-7, où on peut voir la charge collectée qui augmente avec le champ en raison de la durée de vie limitée des électrons [61] jusqu'à tendre vers la prédiction donnée par Bunemann [49], mais aussi que la charge est complètement collectée lorsque le rapport des champs est supérieure à 3.

En revanche dans le cas où l'ionisation a lieu directement entre la grille et l'anode alors le signal sera proportionnel à la distance entre le lieu de l'ionisation et l'anode comme dans le cas d'une chambre d'ionisation classique. Ce cas reste rare car la grille est toujours beaucoup plus proche de l'anode que de la cathode de manière à respecter la valeur des champs électriques pour rendre la grille transparente.

Les équations deviennent donc indépendantes de la position x :

$$i(t) = \frac{q}{t_d} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$Q(t) = q \frac{\tau}{t_d} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right]$$

Ainsi, l'utilisation d'une grille de Frisch facilite grandement la mesure en énergie de la particule incidente.

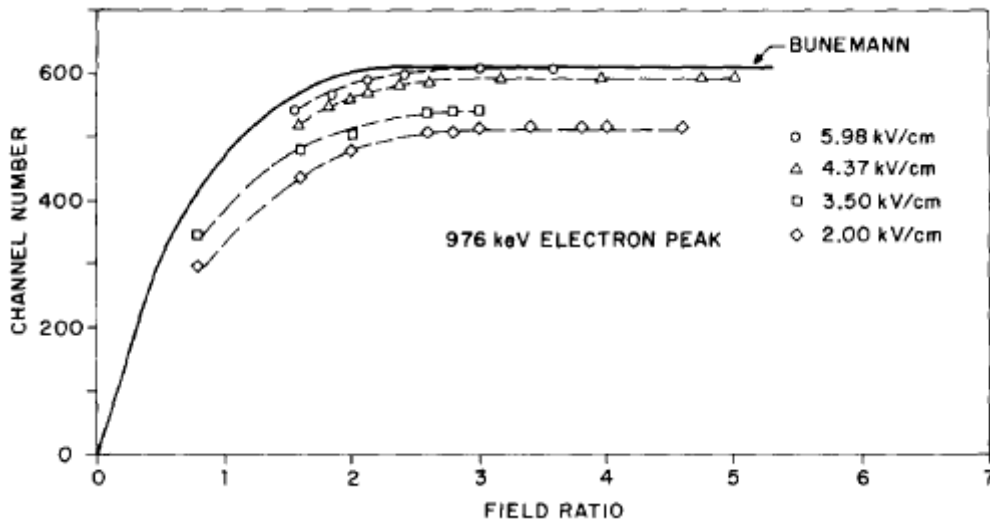


Figure 3-7 : Hauteur de pulse d'un électron de 976 keV en fonction du ratio champ de grille/champ de dérive à quatre valeurs du champ de dérive [61]

3.4 Modélisation du rendement de production de charge

Les équations précédentes rendent compte des signaux induits par le mouvement des charges dans une chambre d'ionisation. En réalité, les charges créées lors de l'ionisation du milieu de détection par une particule ionisante ne vont pas toutes participer à la dérive des charges et donc à la formation du signal. En effet, les électrons arrachés lors de l'ionisation vont soit devenir libres, dériver dans la chambre et induire un signal sur l'anode, soit se recombiner avec leur ion parent. C'est la recombinaison germinale.

Cette probabilité de recombinaison est très différente selon que le milieu de détection est liquide ou gazeux. Une mesure qui compare le courant d'une chambre d'ionisation remplie d'air et une remplie d'isooctane est donnée en Figure 3-8.

On constate bien que dans un gaz (courbe rouge) le milieu étant beaucoup moins dense et la mobilité des électrons étant très grande comparée à celle dans les liquides, ceux-ci échappent à la recombinaison germinale à des valeurs de champ très basses. En revanche, dans l'isooctane (courbe noire), les collisions avec les molécules avoisinantes réduisent très rapidement l'énergie de l'électron. Il a alors une faible probabilité de devenir libre et l'application du champ électrique va tendre à tirer l'électron hors de la zone d'attraction coulombienne de son ion parent et le rendement d'ionisation augmentera avec le champ électrique.

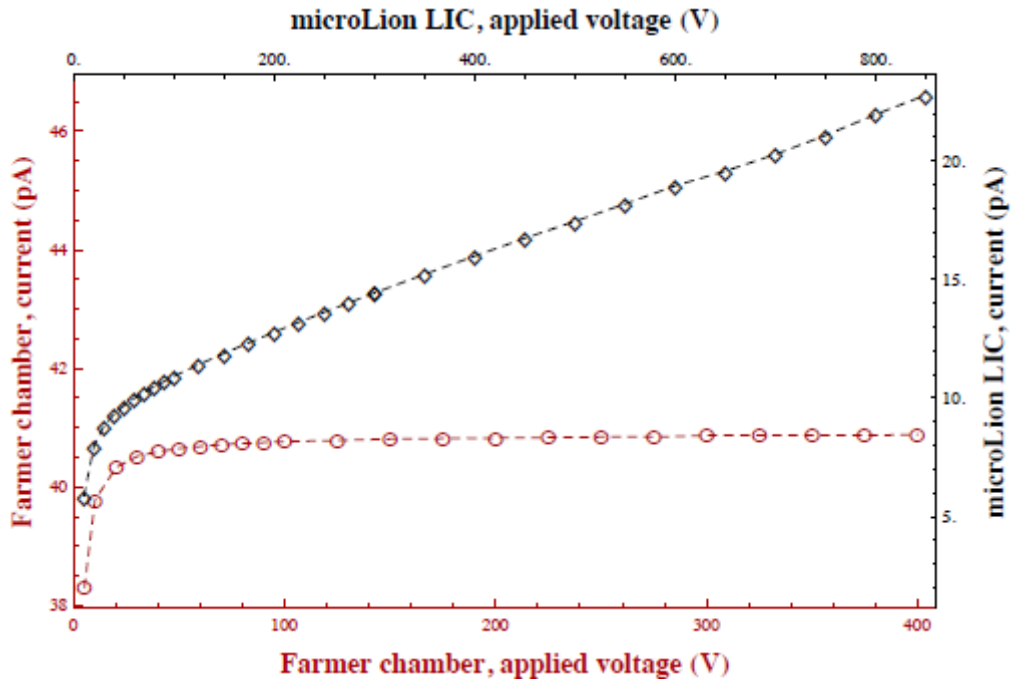


Figure 3-8 : Comparaison des courants d’ionisation en fonction du champ électrique entre une chambre Farmer remplie d’air et une chambre microLion LIC remplie d’isooctane [125]

La question du rendement de production de charge est centrale pour la conception des détecteurs. Plusieurs théories rendent compte des mesures d’ionisation dans les liquides. Elles se classent en deux catégories : celles qui considèrent la trace ionisée dans son ensemble avec notamment Jaffé [111] et Kramers [112] et leur théorie de colonne de recombinaison et celles qui considèrent l’ionisation comme un phénomène discret avec Onsager [113]. Ces théories sont développées plus en détail ci-dessous.

3.4.1 Théorie de Jaffé

Jaffé a développé sa théorie d’ionisation en colonne sur une idée de Paul Langevin. Lorsqu’une ou plusieurs particules pénètrent dans un liquide ionisable, elles créent une ionisation sous la forme d’une colonne dont l’extension latérale atteindra quelques nanomètres au moment de la thermalisation des électrons. Le nombre important de paires d’électron-ion produites conduit à l’expansion du noyau de la colonne par diffusion, les électrons diffusant plus vite que les ions positifs bien que l’attraction coulombienne tende à les rapprocher. Si un champ électrique est appliqué conjointement à l’ionisation, il va séparer les ions et plus particulièrement extraire les électrons périphériques de la colonne car la mobilité des électrons est beaucoup plus élevée que celle des ions. Il y a donc une combinaison de trois paramètres : recombinaison, diffusion et champ électrique.

Jaffé a modélisé ce processus en posant les (fortes) hypothèses suivantes [111] :

- La densité initiale des ions positifs et négatifs est la même :

$$n_+ = n_- = n_{\pm}$$

- La distribution spatiale initiale des électrons et des cations est identique et ils se répartissent suivant une loi gaussienne

$$n_{\pm} = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-\left(\frac{r}{b}\right)^2}$$

Avec :

- r = Distance de l'électron à la colonne d'ionisation (nm)
- b = Rayon moyen de la colonne d'ionisation (équivalent de la distance de thermalisation de l'électron) (nm)
- La mobilité des électrons et des cations est égale :

$$\mu_+ = \mu_- = \mu$$

- Les coefficients de diffusion sont identiques

$$D_+ = D_- = D$$

Partant de ces hypothèses, Jaffé a décrit le phénomène par une équation comprenant trois termes : un terme de diffusion, un second traduisant la dérive de l'ion dans le champ et un terme de recombinaison. L'équation s'écrit :

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n_{\pm}}{\partial r} \right) \pm \mu E \frac{\partial n_{\pm}}{\partial r} - \alpha n_+ n_-$$

Équation 3-5 : Equation différentielle de Jaffé de la colonne d'ionisation

Jaffé a d'abord négligé le terme de recombinaison pour la résolution de l'intégration de l'Équation 3-5. Il a trouvé que la fraction des électrons qui échappent à la recombinaison est alors :

$$N = \frac{N_0}{1 + F(E)}$$

Avec :

$$F(E) = \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \sqrt{\frac{\pi}{z}} S(z)$$

Où :

$$z = \frac{b^2 \mu^2 E^2}{2D^2}$$

Avec :

- α = Coefficient de recombinaison
- N_0 = Nombre de paires d'électron-ion créées au passage de la particule ionisante
- D = Coefficient de diffusion (cm²/s)
- $S(z)$ = Fonction qui tend vers 1 quand le champ électrique augmente

Le nombre d'électrons échappant à la recombinaison en fonction du champ est donc égal à :

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{4b\mu\sqrt{2\pi E}}}$$

Avec :

- μ = Mobilité moyenne des ions (cm²/V.s)
- b = Rayon moyen de la colonne d'ionisation (cm)

Dans le cas où la trace ionisante fait un angle θ avec la direction du champ électrique on substitue E par $E \cdot \sin \theta$.

3.4.2 Théorie de Kramers

Constatant le désaccord entre la prédiction de Jaffé et les mesures réalisées par Gerristen [126] de l'ionisation dans les gaz nobles liquéfiés, Kramers [112] revint sur le travail de Jaffé en disant que négliger la recombinaison pour faciliter le calcul entraîne une erreur dans les liquides où la recombinaison doit être le facteur prépondérant dans le comportement initial de la colonne.

Il réécrit l'Équation 3-5 de Jaffé en posant le changement de variable $t' = \mu/E$ et en remplaçant α par la constante de recombinaison de diffusion contrôlée simplifiée de Langevin [109] $\alpha = 8\pi\mu e$ d'une part et en utilisant l'expression d'Einstein pour le coefficient de diffusion $D = \mu kT/q$ d'autre part. De plus, il considère les distributions initiales des ions et des électrons différentes ($b \neq b^+$). L'équation devient :

$$\frac{\partial n_{\pm}}{\partial t} = kT \left(\frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_{\pm}}{\partial y^2} \right) \pm eE \frac{\partial n_{\pm}}{\partial x} - 8\pi e^2 n_+ n_- = [d] + [f] + [r]$$

Équation 3-6 : Equation différentielle de Kramers de la colonne d'ionisation

Avec :

- k = Constante de Boltzmann
- T = Température absolue
- $[d]$ = Terme de diffusion
- $[f]$ = Terme de champ
- $[r]$ = Terme de recombinaison

A $t = 0$, l'ordre de grandeur de ces termes étant :

$$[f]_0 \approx \frac{eEN_0}{\pi b^3} \quad [d]_0 \approx \frac{kTN_0}{\pi b^4} \quad [r]_0 = \frac{8\pi e^2 N_0^2}{\pi^2 b^4}$$

A partir de cette équation, Kramers évalua l'importance de chacun des termes $[d]$, $[f]$ et $[r]$. Il montra, dans le cas de l'argon liquide et pour des grandes valeurs de champ électrique ($E > 7000$ V/cm), que le terme de diffusion est négligeable. Dans ce cas précis, il fournit une solution qui donne le nombre d'électrons ou d'ions devenus libres :

$$N = \frac{2N_0 f}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\zeta}}{f e^{\zeta} + 1} d\zeta = N_0 f \Psi(f)$$

Avec :

$$f = \frac{bE}{4\sqrt{\pi}eN_0}$$

$$\zeta = \frac{y^2}{b^2}$$

$\psi(f)$ est une fonction qui, pour une grande valeur de f a pour limite :

$$\lim_{f \rightarrow \infty} \psi(f) = \frac{1}{f} - \frac{1}{f^2 \sqrt{8}}$$

Ce qui donne pour une grande valeur de E (et donc de f) :

$$N = N_0 \left(1 - \frac{1}{f\sqrt{8}} \right)$$

Par la suite, il proposa une solution à bas champ électrique dans laquelle la diffusion n'est plus considérée comme négligeable :

$$N = \frac{N_0 f}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\zeta}}{f^* e^{\zeta} + 1} d\zeta = N_0 f \Psi(f^*)$$

Avec :

$$f^* = \frac{f}{\text{erf}(cf)}$$

Où :

$$c = \frac{8\Theta\sqrt{\pi}e^2N_0}{kT}$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$$

Avec Θ un coefficient proche de 1.

Lorsque $cf \ll 1$ (E petit) on peut approximer la valeur de $\psi(f^*)$ par une constante et le nombre d'électrons qui échappe à la diffusion devient :

$$N = N_0 f K$$

Avec :

$$K = \frac{2}{3} \left(\ln \left(\frac{160e^2N_0}{kT} \right) \right)^{\frac{3}{2}}$$

Pour de faibles valeurs de champ le nombre d'électrons libres créés varie donc linéairement avec E. De la même manière que Jaffé, dans le cas où la trace ionisante fait un angle θ avec la direction du champ électrique on substitue f par $f \cdot \sin \theta$.

En résumé, Jaffé et Kramers ont calculé deux solutions à la théorie de la colonne d'ionisation. Jaffé, en négligeant en première partie de calcul la recombinaison trouve la solution asymptotique suivante pour une grande valeur de E :

$$N = \frac{N_0}{1 + F(E)}$$

$$F(E) = \frac{\alpha N_0}{4b\mu\sqrt{2\pi E} \sin\theta}$$

Kramers négligea lui la diffusion à haut champ dans le cas des gaz nobles liquéfiés et trouva la solution suivante :

$$N = N_0 \left(1 - \frac{1}{f\sqrt{8}} \right)$$

$$f = \frac{bE}{4\sqrt{\pi e} N_0}$$

Nous remarquons que les deux solutions montrent un nombre d'électrons libres créés qui augmente avec le champ électrique.

3.4.3 Théorie d'Onsager

Dans la théorie de Lars Onsager, une particule de haute énergie traversant le liquide dépose une faible partie de son énergie par petites quantités de quelques dizaines d'électrons-volts. Les électrons éjectés peuvent avoir assez d'énergie pour à leur tour ioniser une ou plusieurs molécules à proximité. Ces microzones possèdent un diamètre de quelques nanomètres et sont séparées de quelques centaines de nanomètres. Les électrons secondaires ont donc des énergies très faibles qu'ils vont perdre par des chocs successifs avec les molécules environnantes jusqu'à leur thermalisation.

Les microzones contiennent au moins une paire d'électron-ion. Les électrons qui se thermalisent dans la zone très proche de l'ion parent sont attirés par le champ coulombien et se recombinent rapidement. Les autres sont extraits sous l'action d'un champ électrique et deviennent des électrons libres.

3.4.3.1 Calcul de la probabilité d'échappement

Onsager calcula la probabilité pour un électron d'échapper à un champ coulombien sous un champ électrique externe [113] [127] [128].

Il suppose l'électron agité d'un mouvement brownien. L'électron subit alors à la fois le champ électrique extérieur et le champ coulombien. L'équation qui régit le mouvement de l'électron est alors:

$$\frac{\partial P(r, t)}{\partial t} = \text{div}(D * \text{grad}(P)) + \frac{\mu}{e} P * \text{grad}(U)$$

Avec :

$$U = -yeE \cos\theta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r y}$$

Où :

- P = Probabilité de trouver l'électron à la distance r et à l'instant t
- D = D₊ + D₋ avec D₊ et D₋ les constantes de diffusion des ions et des électrons
- μ = μ₊ + μ₋ avec μ₊ et μ₋ les mobilités des ions et des électrons
- y = Distance qui sépare l'électron de l'ion parent à l'instant initial et dont la direction fait un angle θ avec le champ électrique extérieur (Figure 3-9)
- ε₀ = Coefficient de permittivité diélectrique du vide
- ε = Coefficient diélectrique relatif du milieu

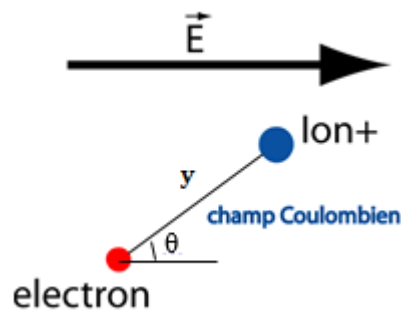


Figure 3-9 : Particule ionisée sous un champ électrique E

Onsager proposa une solution comportant une série. La probabilité pour l'électron de devenir libre est donnée par :

$$\Phi_{fi}^E(E, y) = \exp\left(-\frac{r_c}{y}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{qEy}{kT}\right) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{qEy}{kT}\right)^m}{(1+m)!} \sum_{j=0}^{m-1} (m-j) \frac{\left(-\frac{r_c}{y}\right)^{j+1}}{(j+1)!} \right]$$

Avec

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

Où :

- r_c = Rayon d'Onsager (distance à laquelle l'attraction coulombienne est égale à l'énergie thermique d'agitation kT)

Par la suite Freeman [129] calculera cette probabilité en moyennant sur tous les angles θ et Terlecki et Fiutak [130] corrigeront le travail de Freeman en remplaçant la distribution isotropique en θ par une série de puissance de E plus adéquate et en moyennant sur $\cos\theta$:

$$P(r, E) = e^{-\frac{r_c}{r}} \left[1 + \alpha E - \frac{1}{3} \left(\frac{2r}{r_c} - 1 \right) * (\alpha E)^2 \right]$$

$$\alpha = \frac{e^3}{8\pi\epsilon\epsilon_0(kT)^2}$$

Équation 3-7 : Probabilité de Terlecki et Fiutak pour l'électron de devenir libre

3.4.3.2 Calcul du rendement d'ionisation

A partir de cette probabilité, si l'on connaît à la fois la distribution des parcours de thermalisation des électrons et le nombre de paires d'électron-ion G_{tot} créées pour 100 eV déposé dans le liquide, on peut calculer le rendement d'ionisation $G_{fi}(E)$ qui correspond au nombre d'électrons échappant à la recombinaison germinale en fonction du champ électrique appliqué.

Si $F(r)$ est la distribution des distances de thermalisation qui peut être définie sous forme gaussienne ou exponentielle le rendement d'ionisation s'écrit :

$$G_{fi}(E) = G_{tot} \int_0^{\infty} F(r) \cdot P(r, E) dr$$

Avec sous forme gaussienne :

$$F(r) = \frac{4r^2}{\sqrt{\pi}b^3} e^{-\left(\frac{r^2}{b^2}\right)}$$

ou sous forme exponentielle :

$$F(r) = \frac{1}{b} e^{-\frac{r}{b}}$$

Et :

- G_{tot} = Nombre total de paires d'électron-ion créées dans le liquide par 100 eV d'énergie déposée
- b = Distance de thermalisation la plus probable

La valeur du rendement d'ionisation à champ nul (appelé capacité d'ionisation) $G_{fi}(0)$ s'écrit :

$$G_{fi}(0) = G_{tot} \int_0^{\infty} e^{-\frac{r_c}{r}} \cdot F(r) dr$$

La théorie d'Onsager [128] nous donne une valeur approximée au premier ordre pour une faible valeur de E du G_{fi} :

$$G_{fi} = G_{fi}(0)(1 + \alpha E)$$

$$\alpha = \frac{e^3}{8\pi\epsilon\epsilon_0(kT)^2}$$

Connaissant la pente α (si l'on a mesuré ϵ), le fit du rendement d'ionisation en fonction du champ électrique nous donne les paramètres b , G_{tot} et τ/t_d qui sont caractéristiques de chaque liquide [131] [132] [133] [56] [58] [134].

3.4.3.3 Confrontation aux données expérimentales

Différentes mesures de courbes G_{fi} publiées sont montrées sur la Figure 3-10. On voit que les liquides tétra-alkyl ayant la même structure moléculaire avec un atome centrale de silicium, germanium ou étain ont le même $G_{\text{fi}}(E)$ avec typiquement 0.8 à 6 kV/cm, et la même capacité d'ionisation $G_{\text{fi}}(0)$ d'environ 0.6.

Pour l'argon liquide, les mesures représentées montrent à haut champ E une saturation du $G_{\text{fi}}(E)$ à 4.2. En effet, il faut 23.6eV [135] pour créer une paire d'électron-ion, il est donc créé au total 4.2 paires pour 100 eV d'énergie déposée. Comme dans ce liquide la distance de thermalisation des électrons est grande, l'application d'un champ externe permet de libérer tous les électrons des paires d'électron-ion créées par l'ionisation et un champ E très élevé ne pourra pas en extraire plus.

Pour le TMP comme pour les autres liquides organométalliques mesurés, la distance de thermalisation des électrons est petite, il faut un champ externe assez fort pour libérer les électrons de leur ion parent, les mesures présentées sur la Figure 3-10 montrent que sur un grand intervalle le $G_{\text{fi}}(E)$ est une fonction linéaire du champ E . On illustre ainsi le calcul d'Onsager qui dit que la probabilité qu'un électron s'échappe de la recombinaison est proportionnelle au champ extérieur E . De plus la pente prédite par Onsager s'ajuste très bien sur les données expérimentales.

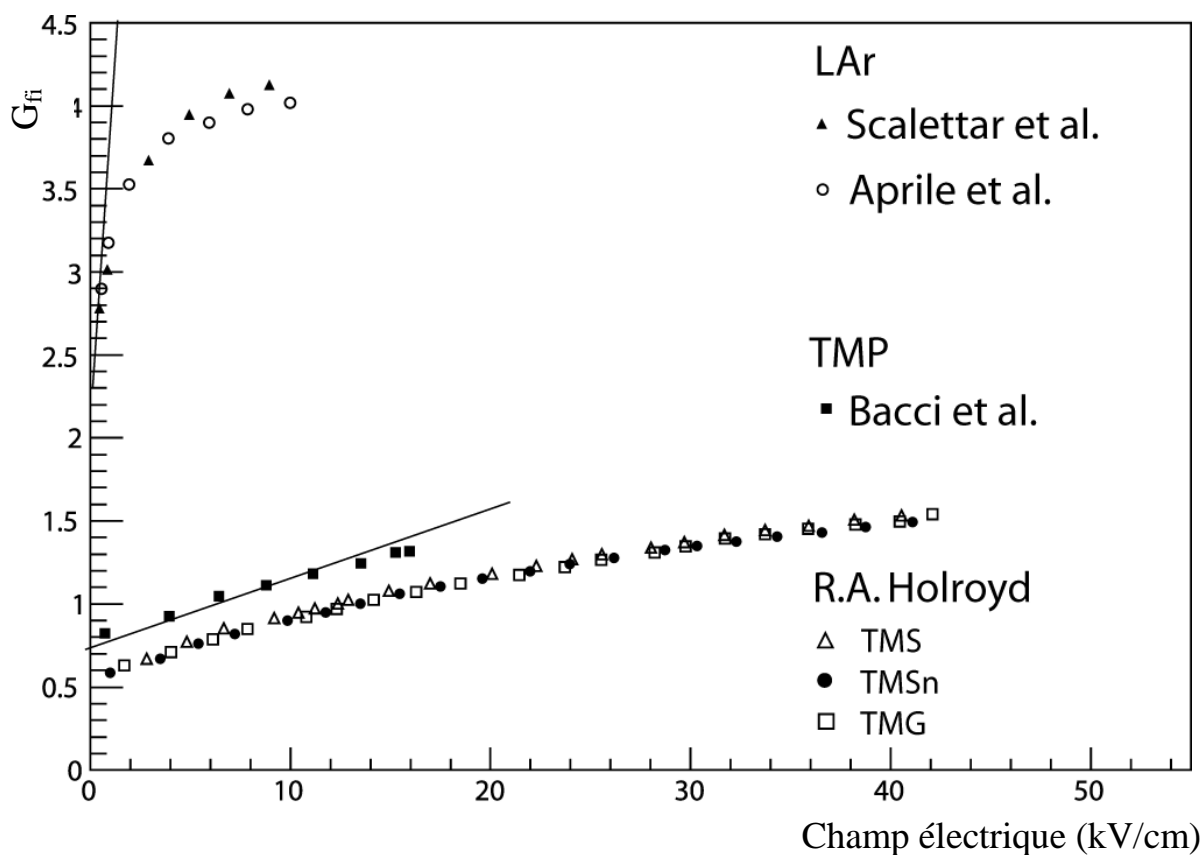


Figure 3-10 : Exemple de courbes G_{fi} pour TMS, TMSn et TMG d'après Holroyd [134], Bacci [131], Aprile [61] et Scalettar [132]

Le Tableau 3-1 montre les paramètres d'ionisation expérimentaux mesurés pour différents liquides.

Liquide	μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) mobilité	r (Å) rayon d'Onsager	$G(0)$	b (Å) longueur de thermalisation (Onsager)	G_{tot}	b (Å) rayon moyen colonne ionisa- tion (Jaffé/Kra- mers)
Argon (85 K)	475	1240	2.3	660	4.25	4500
TMS	100	300	0.69	166	3	1200
TMG	90	283	0.65	156	3	
TMS _n	70	253	0.63	115	4	
TMP	30	288	0.76	202	2.8	1400

Tableau 3-1 : Ajustement des paramètres b , $G(0)$ et G_{tot} du modèle d'ionisation pour différents liquides d'après [58] [134]

Il est à noter que la valeur de G_{tot} correspond au cas à très haut champ où tous les électrons créés ont été collectés. On remarque cependant qu'en phase gazeuse, l'énergie nécessaire pour créer une paire d'électron-ion est de l'ordre de 25 eV, une valeur de 23.5 eV ayant été mesurée pour le TMS [136]. Par conséquent, une valeur de $G_{\text{tot}} = 100/23.5 = 4.25$ serait attendue. Cet effet signifie que dans les liquides une plus petite part de l'énergie déposée l'est par ionisation et une plus grande part est dissipée par excitation vibrationnelle (chaleur) en comparaison avec la phase gazeuse. Ces mesures corroborent les calculs de Mozumber et Magee [137], qui ont obtenu une valeur $G_{\text{tot}} = 3.0$ pour les liquides hydrocarbonés. Ils avaient pour cela utilisé une simulation Monte-Carlo pour suivre les processus d'ionisation en détail en incluant les énergies vibrationnelles perdues en-dessous de 0.4 eV et qui excitent les vibrations intramoléculaires sur les molécules les plus proches.

3.4.4 Saturation de la charge collectée dans les milieux liquides : Modèle de Birks

Il a été observé expérimentalement que pour les liquides « chauds », la charge collectée ne dépend pas linéairement de la perte d'énergie de la particule la traversant [138]. On observe une saturation pour des dépôts d'énergie importants comme pour les particules fortement ionisantes. Pour prendre en compte ce phénomène, on utilise une fonction proposée par Birks [139] et habituellement employée dans le cas des scintillateurs :

$$Q = Q_0 * F_{\text{BIRKS}}$$

Où :

$$F_{\text{BIRKS}} = \frac{1}{1 + K_B \frac{dE}{dx} \cos\theta} \frac{d}{dE}$$

Avec :

- θ = Angle d'incidence de la trace ionisante par rapport au champ électrique
- K_B = Constante de Birks qui dépend de E et de θ
- Q_0 = Charge collectée sans prendre en compte la saturation de Birks

La constante K_B diminue lorsque le champ électrique ou l'angle d'incidence augmente. Sa valeur est de 0.141 cm/MeV dans le TMSi à 0° d'incidence et 10 kV/cm [138].

En résumé, l'expression complète de la charge collectée dans le cas d'une paire d'électron-ion est de la forme :

$$Q(t > t_d) = E_{déposée} * G_{fi}(0) * \Phi_{fi}^E(E, y) * \frac{x \tau}{d t_d} \left[1 - e^{-\frac{t_d}{\tau}} \right]$$

Et dans le cas d'une trace ionisante traversante :

$$Q(t > t_d) = E_{déposée} * G_{fi}(0) * \Phi_{fi}^E(E, y) * \frac{\tau}{t_d} \left[\frac{\tau}{t_d} \left(e^{-\frac{t_d}{\tau}} - 1 \right) + 1 \right] * \frac{1}{1 + K_B \frac{dE}{dx} \cos\theta} \frac{d}{dx}$$

3.4.5 Méthode de mesure en courant du rendement d'ionisation

La mesure du rendement d'ionisation est centrale dans la caractérisation des liquides chauds pour la détection de particules. On peut mesurer le G_{fi} à partir de la mesure du courant d'ionisation provoqué par une source radioactive irradiant le liquide en fonction du champ électrique.

On utilise pour cela la méthode de Pardo et al. [140] qui relie ces deux grandeurs avec la formule suivante :

$$G_{fi}(E) = 100 * \frac{I_{ionisation}}{e * E_{dep} * A * Acceptance}$$

Avec :

- $I_{ionisation}$ = Courant d'ionisation (A)
- e = Charge d'un électron (C)
- E_{dep} = Energie déposée dans le liquide (eV)
- A = Activité de la source (Bq)
- $Acceptance$ = Nombre d'interactions dans le liquide/nombre d'évènements simulés

Les valeurs de l'énergie déposée et de l'acceptance étant obtenues par simulation Monte-Carlo.

3.5 Instrumentation de mesure

Nous décrivons ici les appareillages utilisés pour les mesures des paramètres d'ionisation du TMBi.

3.5.1 Cellule de mesure du rendement d'ionisation

Une cellule qui contient au total 13.7 cm³ de liquide permettant de mesurer entre autres le rendement d'ionisation G_{fi} (dite « cellule Gfi ») dans le TMBi a été conçue (Figure 3-11).

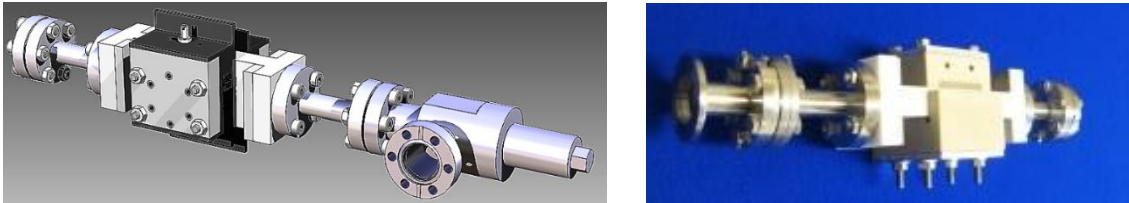


Figure 3-11 : Dessin (à g.) et photo (à d.) de la cellule Gfi

Elle est constituée des éléments suivants (Figure 3-12) :

- Un corps de chambre en céramique Al₂O₃ avec un volume sensible de 1.6 cm³ contenant le TMBi
- Deux rondelles d'inox séparées de 12 mm pour servir d'anode et de cathode

Le TMBi est introduit dans le corps de chambre à l'aide de piquages CF16 en inox que l'on peut monter sur les bancs d'ultrapurification via une vanne VAT ultravide tout inox.

La haute tension est appliquée sur la cathode alors que sur l'anode se fait la lecture de signal. Dans les deux cas le contact se fait via un clou en inox enfiché dans la rondelle (Figure 3-13).

L'étanchéité du corps de chambre avec les électrodes et les piquages en inox est également assurée par :

- Deux plaques en aluminium faisant pression sur deux plastiques PLA (Polyactic acid) en contact direct avec les électrodes en inox et traversées de quatre tiges filetées serrées de part et d'autre
- Quatre tiges filetées traversant le corps de chambre et les piquages CF16 et serrées de part et d'autre de celui-ci par des brides.

Le contact avec le corps de chambre des piquages CF16 et des électrodes se fait via des joints étain qui assurent l'herméticité de l'ensemble. Les fuites sont contrôlées à des taux inférieurs à 10⁻¹¹ mbar.L/s.

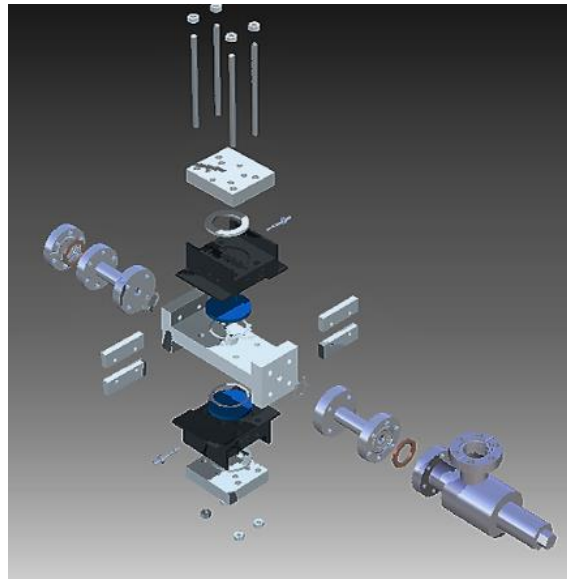


Figure 3-12 : Vue éclatée de la cellule Gfi

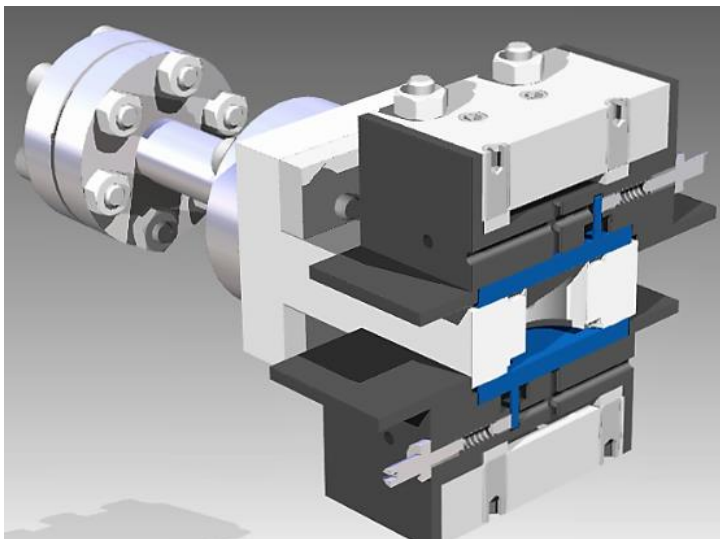


Figure 3-13 : Coupe de la cellule Gfi (à g.) et photo de l'électrode en inox (à d.) apparaissant en bleu sur le schéma

La mise sous tension de la cathode va permettre de dériver les charges créées par interaction d'un rayonnement ionisant dans le TMBi. Il y a alors apparition d'un courant qui sera lu par un picoampèremètre comme détaillé ci-après.

3.5.2 *Electronique bas bruit (courant et charge)*

Les signaux que nous cherchons à détecter ont de très faibles valeurs, de l'ordre du pA et du fC. Il faut donc une électronique de lecture adaptée aux mesures bas bruit et identifier et traiter les possibles sources de perturbations.

En compatibilité électromagnétique (CEM) on nomme la « source » d'où provient la perturbation « menace », et « victime » l'appareillage qui est vulnérable au signal parasite. On cherche à réduire le couplage entre les deux [141].

Par couplage il faut comprendre liaison, passage ou transmission des perturbations de la source vers la victime. Il existe différents modes de couplages en CEM mais on classe ces couplages en deux catégories principales : le couplage en mode conduit et le couplage par rayonnement (Figure 3-14).

Le couplage en mode conduit signifie que la perturbation se transmet via un conducteur et des composants. Pour le couplage par rayonnement, la perturbation à la victime se transmet via un champ modélisé par un circuit électrocinétique.

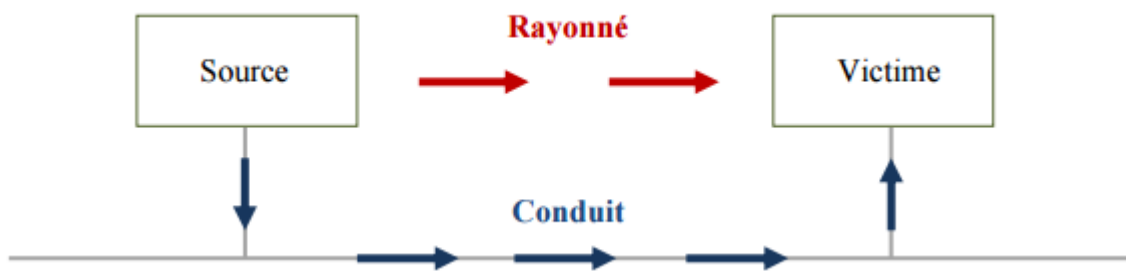


Figure 3-14 : Modes de transmission des perturbations

Nos mesures à réaliser sont très bas bruit, un travail très conséquent a dû être fait pour diminuer les différentes sources de bruit au maximum.

3.5.2.1 Mesure de courant

Pour procéder aux mesures de courant de la cellule Gfi, nous utilisons un picoampèremètre Keithley 6517B qui peut mesurer de 0.01 fA à 20 mA avec une résolution de 10 aA (Figure 3-15).



Figure 3-15 : Picoampèremètre Keithley 6517B

Les courants que nous cherchons à mesurer dans notre expérience sont de l'ordre du pA et en-dessous. Pour réaliser ces mesures dans de bonnes conditions il a fallu prendre les mesures suivantes :

- Les matériaux de la cellule ont été choisis pour avoir une résistivité très élevée (céramique, plastiques PLA) pour que les courants pouvant circuler dans les matériaux de la cellule soient très faibles et ne perturbent pas notre mesure bas bruit. La résistivité de la cellule mesurée est de l'ordre de $30 \cdot 10^{15}$ Ohms (Figure 3-16).
- La cellule a été vissée à un plan référentiel de masse.
- Tous les câbles et connecteurs ont été blindés avec du téflon.
- Les connecteurs HT de l'alimentation ainsi que le connecteur tri-axe du picoampèremètre sont vissés dans la boîte et isolés afin d'écraner le couplage capacitif entre la HT et la mesure.
- Les signaux ainsi que la haute tension sont transmis via des câbles blindés (les plus courts possible) à la cellule.
- Un filtre RC avec $R = 1$ GOhm et $C = 330$ pF a été placé avant le picoampèremètre pour protéger celui-ci en cas de claquage dans la cellule (Figure 3-17)

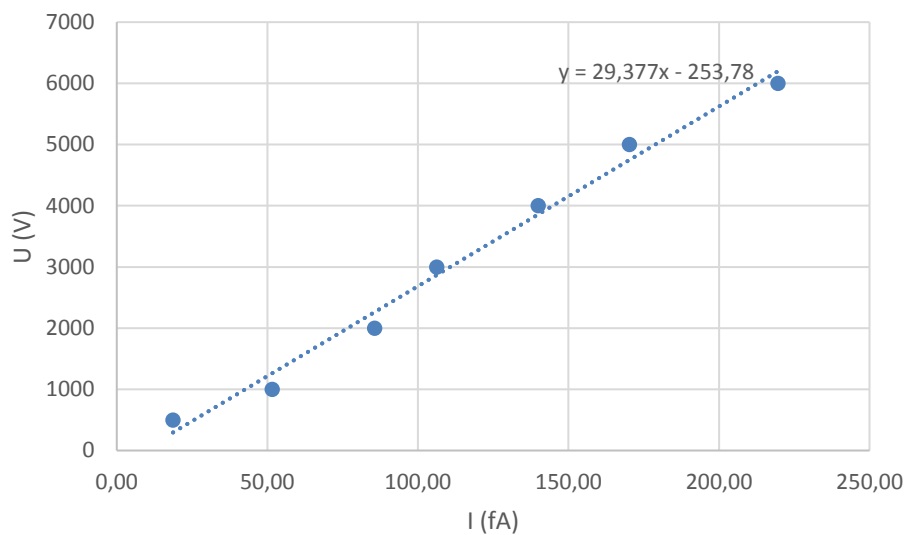


Figure 3-16 : Résistivité de la cellule Gfi

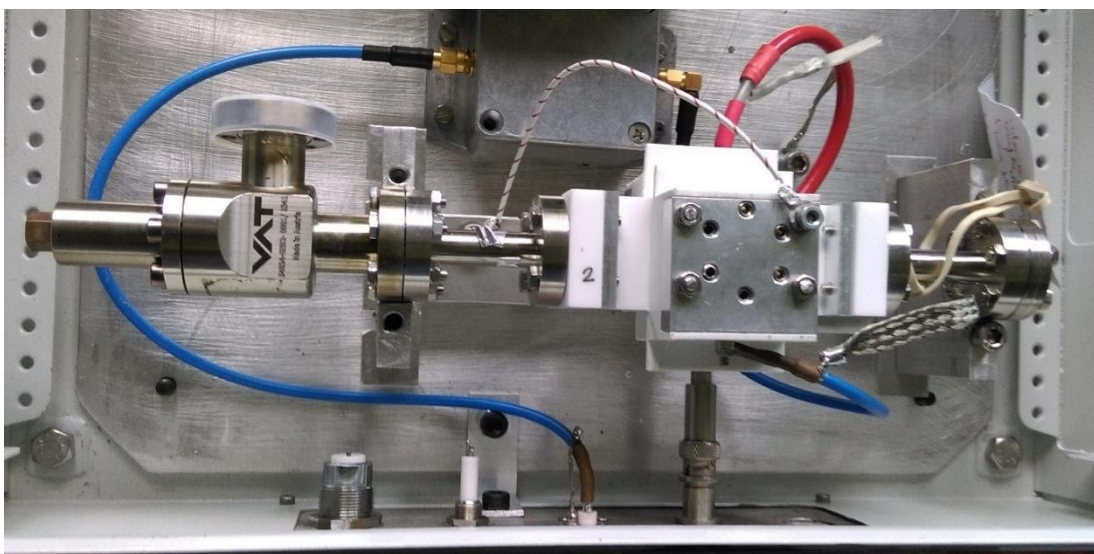


Figure 3-17 : Photo du système de mesure en courant bas bruit

L'alimentation haute tension utilisée est une CAEN N470 programmable 8 kV. L'alimentation haute tension étant bruitée, un filtre passe-bas a été ajouté entre l'alimentation et la cellule (Figure 3-18). Il s'agit d'un filtre RC à trois étages avec trois condensateurs de 1.7 nF (50 kV) et trois résistances de 1 G Ω (40 kV). Sa constante de temps est donc de 1.7 seconde et sa fréquence de coupure de 0.1 Hz.

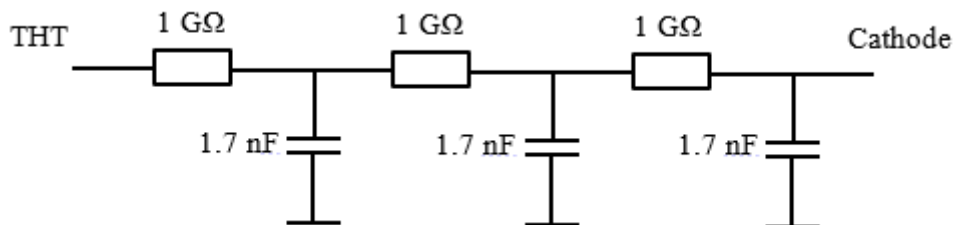


Figure 3-18 : Filtre haute tension pour la mesure en courant

En prenant de telles précautions, la valeur du courant mesuré dans la boîte sans cellule était inférieure à 10 fA jusqu'à une tension de 8 kV.

3.5.2.2 Préaliminateur de charge (1 voie)

Dans le cadre de notre cellule G_{fi} où une seule voie de lecture de signal est nécessaire nous utilisons un préamplificateur de charge Cremat CR-110 avec un bruit plancher de 200 électrons RMS (Figure 3-19) suivi d'un amplificateur ORTEC 671 de gain 100 ce qui nous donne une valeur de l'ordre de 55 électrons/mV avec toute la chaîne de mesure.

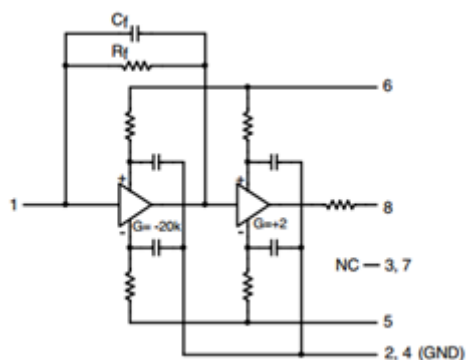


Figure 3-19 : Schéma bloc du préamplificateur de charge CREMAT CR-110

Pour réaliser les mesures en impulsion de charge, un travail conséquent a aussi été effectué pour l'élimination des sources de bruit.

Dans un premier temps, des tresses de masses ont été utilisées pour relier le CREMAT et la cellule sur un plan de masse commun mais une telle méthode augmentait le bruit RMS de notre système. Après de nombreux tests, la configuration suivante a été adoptée : la cellule est reliée à la masse via des plots métalliques qui sont vissés dans un plan de masse tout comme le préamplificateur de charge. Le tout est dans une boîte métallique posée sur un deuxième plan de masse dans lequel sont connectées toutes les masses des appareils utilisés : alimentation stabilisée, générateur de signaux, oscilloscope, amplificateur

et alimentation haute tension. Cela nous a permis d'obtenir le bruit nominal de 200 électrons RMS du préamplificateur.

Celui-ci est sensible à la capacité du détecteur auquel il est relié, le bruit RMS étant augmenté de 4 électrons par pF de capacité d'entrée. Le câble reliant le préamplificateur à la cellule ayant une capacité propre, nous avons choisi un câble très basse capacité et l'avons fait le plus court possible.

L'estimation de la capacité de la cellule est la suivante :

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

Avec :

- ϵ_0 = Permittivité diélectrique du vide
- ϵ_r = Permittivité diélectrique relative du matériau
- S = Surface des armatures en regard
- d = Distance entre les armatures

Nous avons identifié trois différentes capacités dans la cellule :

- Entre les deux électrodes de 13 mm de diamètre séparées par 12 mm de vide

$$C_{\text{electrodes/vide}} \cong 0.1 \text{ pF}$$

- Entre les deux surfaces des deux électrodes collées contre la céramique séparées par 12 mm de céramique de permittivité diélectrique relative de 10

$$C_{\text{electrodes/céramique}} \cong 5 \text{ pF}$$

- Entre les électrodes et les quatre tiges filetées traversantes

$$C_{\text{electrodes/tiges}} \cong 0.4 \text{ pF}$$

La capacité totale estimée de la cellule se trouve donc entre 5 et 6 pF ce qui devrait ramener un bruit RMS sur le préamplificateur de l'ordre de 20 électrons.

Ces valeurs ont été mesurées expérimentalement avec un analyseur HP 4194A et ont donné les résultats suivants :

- Cellule G_{fi} sous azote : 7.7 pF
- Cellule G_{fi} remplie de TMSi : 7.0 pF
- Cellule G_{fi} remplie de TMBi : 8 pF

Les valeurs oscillent entre 7 et 8 pF et sont légèrement supérieures à celles estimées. Ceci est dû à l'estimation assez grossière des surfaces en regard les unes des autres, dans l'estimation des différentes capacités de la cellule et à la mesure elle-même qui nécessite des câbles pour connecter à l'appareil et qui possèdent également une capacité propre.

On remarque aussi que la cellule TMSi possède une capacité inférieure à la cellule gaz malgré sa permittivité diélectrique relative qui est supérieure à celle de l'azote. Cela est dû à la céramique de la cellule qui proviennent de différents fournisseurs et dont les permittivités diélectriques relatives doivent être légèrement différentes les unes des autres. Or on remarque bien dans les ordres de grandeurs que c'est la capacité due à la céramique qui prédomine, le liquide contenu dans la chambre n'ayant qu'une faible influence sur la capacité totale.

L'alimentation CAEN N470 s'est avérée trop bruitée pour être utilisée pour les mesures en charge. Nous avons donc utilisé une alimentation bas bruit ORTEC 459 avec le connecteur et les câbles isolés au téflon. Le même filtre haute tension a été utilisé que pour les mesures en courant.

Ces différentes techniques ont permis de mesurer un bruit nominal de 200 électrons de notre préamplificateur CREMAT en fonctionnement relié à la cellule.

3.5.1 Acquisition de données

Pour visualiser en temps réel des signaux provenant du préamplificateur de charge, nous disposons d'un oscilloscope LeCroy 6030 de bande passante de 350 MHz.

Lorsque nous avons des signaux à enregistrer et traiter pour nos expériences nous disposons d'une carte d'acquisition MATAcq développée au CEA/DSM/IRFU/SEDI par Dominique Breton et Eric Delagnes [142].

La carte MATAcq est une carte d'acquisition de signaux analogiques rapides (Figure 3-20). Elle réalise le codage de 4 canaux analogiques de bande passante réglable jusqu'à 300 MHz sur 14 bits à une fréquence d'échantillonnage réglable jusqu'à 2 GHz et sur une profondeur de 2560 canaux. Pour nos mesures, la fréquence d'échantillonnage choisie était de 100 MHz afin d'enregistrer le signal sur une plage de 25 μ s.



Figure 3-20 : Carte MATAcq

La théorie de formation du signal ainsi que l'instrumentation nécessaire pour réaliser nos mesures de temps de vie et de paramètres d'ionisation dans de bonnes conditions ont été développées dans ce chapitre. Le suivant sera consacré aux simulations Monte Carlo des signaux attendues dans la cellule G_{fi} et aux mesures correspondantes.

4 MESURES ET INTERPRETATIONS

Depuis la découverte de la mobilité électronique dans les liquides chauds à la fin des années 60 [53], les paramètres d'ionisation de différents liquides ont été mesurés. Afin de pouvoir utiliser le TMBi comme milieu de détection de photons γ , les paramètres suivants du liquide doivent être connus :

- Le rendement d'ionisation ou G_{fi} : le nombre d'électrons libres créés (pouvant donc participer à la dérive de charges) pour 100 eV déposés dans le liquide qui permettront de remonter à l'énergie du γ incident
- La mobilité électronique dans le TMBi : grandeur qui dépend du champ électrique et qui permettra de remonter à la profondeur d'interaction dans le détecteur

La mesure de ces deux grandeurs nécessite un liquide purifié pour que les électrons puissent dériver dans la chambre et permettre une mesure de charge. C'est pourquoi le premier défi est d'obtenir un temps de vie des électrons dans le liquide de plusieurs dizaines de microsecondes pour effectuer ces mesures dans les meilleures conditions possibles.

4.1 Travail sur l'ultrapurification

4.1.1 Historique

Le travail a commencé dès 2010 avec la construction du banc dynamique. Dès que nous avons disposé des outils pour mesurer un signal d'ionisation dans le TMSi et que nous avons montré que le TMBi était un liquide "ionisable", nous avons commencé le travail d'ultrapurification du TMBi.

Nous avons suivi la technique employée par nos prédécesseurs pour purifier les liquides chauds (TMSi, TMP) qui consiste en :

- 1) Plusieurs dégazages pour retirer les gaz légers dissous dans le liquide (on gèle le liquide et on pompe dessus)
- 2) Plusieurs distillations sous vide pour retirer les substances plus lourdes (on chauffe un pot contenant le TMBi, on refroidit un autre pot dans lequel il va migrer par transfert thermodynamique)
- 3) Un ou plusieurs passages en phase vapeur à travers un tamis moléculaire activé pour retirer les impuretés électronégatives

Le fait d'obtenir du commerce des liquides déjà distillés et avec des niveaux de pureté acceptables (TMSi de chez Merck, grade 99,99% et TMBi de chez Alkyl, grade 99.9995%) nous a permis de nous dispenser de l'emploi de colonne de distillation.

En suivant nos prédécesseurs, le premier tamis moléculaire que nous avons utilisé sur le banc dynamique était constitué de zéolithes 4A sous forme de pellets. Le passage du TMBi à travers ce tamis n'améliorait pas de façon significative nos premières mesures de courant. C'est en voulant comprendre le temps de transfert du TMBi à travers ce lit de pellets à température ambiante qui s'effectuait un peu trop rapidement que nous nous sommes aperçus, après avoir évalué la vitesse superficielle du gaz sur les pellets, que la viscosité dynamique du TMBi (tirée de l'équation d'Ergun) était très élevée ($7.3 \cdot 10^{-4}$ Pa.s) et s'apparentait à un liquide. Il s'ensuit deux conséquences importantes :

- a) Nous avons un nombre de Reynolds très petit. J'ai compris ce qui se passait après avoir lu [99] : le gaz s'écoulait à travers le lit de pellets comme si c'était un lit de billes d'acier. Le TMBi passait donc autour des pellets sans les traverser. L'écoulement du TMBi à travers le lit est très laminaire.

En effet, le calcul du nombre de Reynolds nous donne (voir 2.2.2.2.2) :

$$Re = \frac{\rho_{TMBi} * v_s * d_{poudre}}{\mu_{TMBi}}$$

Avec :

- ρ_{TMBi} = Densité du TMBi = 2.3 g/cm³
- v_s = Vitesse superficielle du TMBi dans le lit (= débit / section tamis*porosité du lit) = 2.29 m/s
- d_{poudre} = Diamètre d'un pellet ~ 1.4 mm
- μ_{TMBi} = Viscosité du TMBi (Pa.s) tirée de l'équation d'Ergun = 7.3.10⁻⁴ Pa.s

On obtient alors $Re \sim 1.10^{-2}$.

- b) Il faudra prendre un nombre de Sherwood qui correspond à celui d'un liquide si l'on veut calculer les caractéristiques de l'adsorption, à savoir :

- la vitesse approximative du front de l'onde de transfert de masse,
- la longueur de la zone de transfert de masse,
- le temps requis pour avoir un TMBi ultra pur.

La réalisation du calcul pour un passage au travers d'un lit de zéolithes avec les valeurs calculées de viscosité dynamique du TMBi comme expliqué au chapitre 2 nous donne :

- une vitesse du front de l'onde de transfert de masse de 0.293 mm/s,
- une longueur de la zone de transfert de masse de 8 m,
- un temps nécessaire pour saturer le lit à 98% de 750 h.

Avec ces chiffres, nous comprenons mieux pourquoi le passage au travers du lit de 30 cm de zéolithes en pellet n'a pas eu d'impact sur la pureté de notre liquide.

Nous avons ensuite changé le tamis pour de l'aluminium activé, le passage s'est alors accompagné d'une très forte production (plusieurs dizaines de mbar) de gaz méthane accompagné peut-être d'hydrogène. Cette forte réaction chimique était causée par la présence d'impuretés (soude, oxyde de fer, CaO, silice). Il a fallu alors faire une recherche des types de tamis qui seraient les plus adaptés au TMBi sans être amené à changer complètement notre protocole de purification.

Différents types de tamis moléculaires ont déjà été utilisés pour la purification des liquides chauds : silica gel [143], zéolithes 4A [144] [145], 5A, 13X [54]. Nous avons construit deux bancs statiques où le liquide trempera dans le tamis. Le premier est dédié au TMBi et permettra d'étudier sa compatibilité chimique avec les différents tamis. Un autre dédié au TMSi que l'on sait purifier à l'aide de tamis 4A.

Les zéolithes 3A, 4A, 5A, 13X sous forme de pellet et de poudre proviennent de Strem Chemical, le silica gel SG 125 de Grace Material technologies. Les résultats de comptabilité chimique avec le TMBi montrent systématiquement une réaction avec les tamis sous forme de pellet, et aucune réaction avec ceux sous forme de poudre. En outre, Le TMBi a violemment réagi avec le silica gel, ce qui nous a

forcés à l'abandonner. On a aussi constaté qu'en laissant le TMBi en contact avec les tamis sous forme de poudre pendant une journée, il finit quand même par être adsorbé en raison de sa polarisabilité. Cet effet est encore plus rapide pour les tamis 4A, 5A et 13X dont la taille des pores est plus grande que celle de la molécule de TMBi si bien que le TMBi rentre dans les pores et voit une surface interne des cristaux de zéolithes largement plus grande que leur surface externe. Il est donc plus fortement adsorbé. Ces différents travaux très consommateurs en temps nous ont occupés pendant 2 ans.

4.1.2 *Méthode employée pour la purification*

Les résultats sur les caractéristiques de l'écoulement et de la compatibilité chimique du TMBi avec les différents types de tamis nous imposent d'utiliser uniquement les zéolithes sous forme de poudre avec la contrainte de respecter des temps de contact courts. On décline ces exigences pour chaque banc :

- **Cas du banc dynamique.** Le temps de contact y est court puisque le temps de traitement du TMBi en phase vapeur à travers les zéolithes sous forme de poudre n'excède pas 3h même si l'on refroidit fortement le tamis pour améliorer l'efficacité d'adsorption.
- **Cas du banc statique.** Pour être sûr de remplir une cellule avec du liquide purifié avant la fin d'une journée de travail tout en respectant un temps de contact de quelques heures seulement entre le liquide et le tamis, nous devons prévoir toutes les opérations à effectuer sur ce banc entre le moment où l'on remplit le cylindre contenant le tamis et celui où l'on remplit la cellule.

Le déroulé du protocole des opérations à suivre pour le banc statique est écrit ci-dessous, il est très serré en temps. La Figure 4-1 montre l'appareil fait maison qui nous permet d'améliorer le contact entre le TMBi en phase liquide et les poudres et de le refroidir simultanément afin d'améliorer l'adsorption. C'est un agitateur qui imprime un mouvement pendulaire au cylindre lui-même placé au-dessus d'un dewar contenant de l'azote liquide.



Figure 4-1 : Dispositif d'agitation pendulaire des cylindres de zéolithes

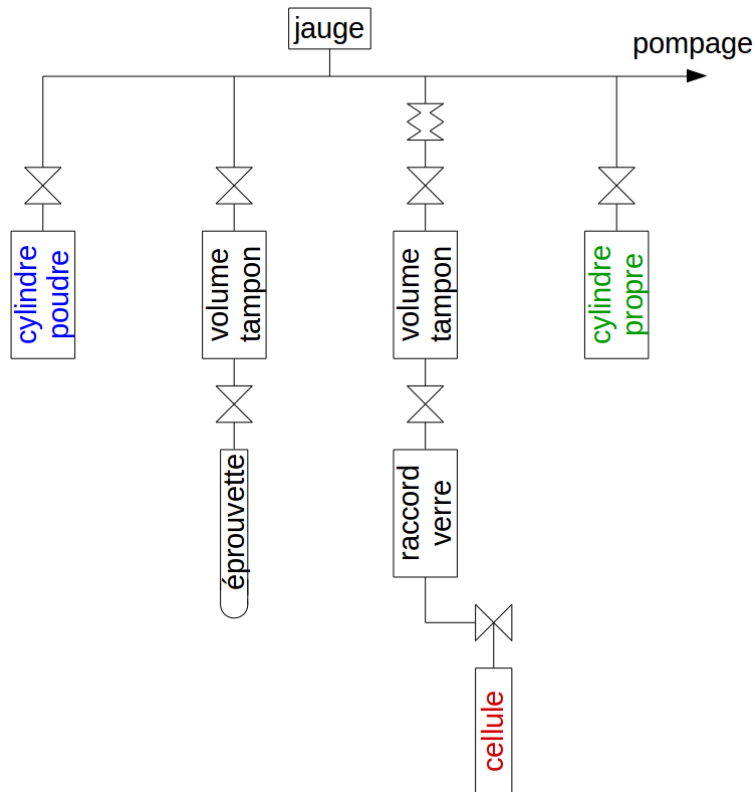


Figure 4-2 : Schéma 2D du banc statique

La procédure de purification sur le banc statique (Figure 4-2) est la suivante :

1. Monter la cellule avec une circulation d'argon sur le banc pour empêcher l'air de rentrer et de polluer les lignes
2. Pomper sous étuvage à 150°C jusqu'à atteindre le vide limite (10^{-6} mbar) sur le banc

Début de journée :

3. Transférer depuis l'éprouvette 25 mL de liquide dans le cylindre poudre
 - Cylindre contenant le tamis à -60°C
 - Chauffer éprouvette à 30°C pour accélérer le processus
4. Fermer le cylindre contenant le tamis avec le liquide
5. Laisser ce cylindre à -60°C pendant pompage du banc pendant 2 heures (avec piège à azote)
6. Retirer cylindre poudre avec le banc sous argon
7. Boucher le banc et le pomper (avec piège à azote) pendant agitation du cylindre
8. Agiter le cylindre pendant 2 h à -60°C
9. Remonter cylindre avec le banc sous argon
10. Pomper jusqu'à atteindre vide limite (avec piège à azote) en laissant le cylindre à -60°C
11. Transférer le liquide dans le volume propre
 - Volume propre à -90°C
 - Chauffer cylindre poudre à 40°C pour accélérer le processus
12. Pomper et dégazer le volume propre une fois le transfert terminé
13. Transférer le liquide du volume propre au volume tampon
 - Volume tampon à -30°C pour préserver vanne et soudure
 - Chauffer volume propre à 40°C pour accélérer le processus

14. Réchauffer le volume tampon à température ambiante
15. Transférer en phase liquide dans la cellule en passant par le raccord verre pour vérifier le volume transféré
16. Transférer TMBi restant dans volume propre
17. Pomper le banc pendant deux heures avec le piège à azote
18. Retirer cellule avec le banc sous argon (éventuellement en monter une autre pour le prochain passage)
19. Mettre le banc en pompage

L'opération prend donc une grosse journée en raison des différents temps de montage/démontage des cylindres et du pompage du banc.

4.1.3 Mesure des paramètres d'ionisation du liquide dans le cas d'un liquide pur

Les deux paramètres que nous cherchons à mesurer sont le rendement de production de charges (G_{fi}) et la mobilité des électrons dans le liquide.

- Mesure en impulsion du G_{fi} dans le cas d'un liquide pur

Dans le cas d'une chambre à ionisation contenant *un gaz pur*, le nombre d'électrons « équivalents collectés » (car dans une chambre d'ionisation c'est la charge induite et non la charge collectée que l'on mesure, voir 3.2) en fonction du temps est égal à (voir 3.2.2) :

$$N_{e_{collectés}^-}(t) = N_0 \left[\frac{t}{t_d} - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{t_d} \right)^2 \right]$$

Avec :

- N_0 = Nombre d'électrons créés lors de l'ionisation
- t_d = Temps de dérive des électrons dans le liquide (s)

Soit quand on intègre le signal sur le temps de dérive total des électrons :

$$N_{e_{collectés}^-}(t = t_d) = \frac{N_0}{2}$$

Dans le cas d'*un liquide*, le nombre d'électrons participant à la dérive de charge est inférieur au nombre d'électrons créés lors de l'ionisation N_0 , il faut prendre en compte le G_{fi} qui dépend du champ électrique. L'équation devient (par définition de $G_{fi}(E)$) :

$$N_{e_{collectés}^-}(t = t_d) = \frac{N_0}{2} \frac{G_{fi}(E)}{100 \text{ eV}}$$

Nous mesurons le nombre d'électrons collectés à l'amplitude maximale de l'impulsion à plusieurs valeurs de champ électrique afin d'obtenir les valeurs de $G_{fi}(E)$.

- Mesure en impulsion de la mobilité des électrons dans le cas d'un liquide pur

Partant toujours de l'hypothèse que notre liquide est pur, nous pouvons effectuer une mesure de la mobilité des électrons à partir de l'équation de la charge collectée dans le cas des liquides purs :

$$N_{e_{collectés}^-}(t) = N_0 * \frac{G_{fi}(E)}{100 \text{ eV}} \left[\frac{t}{t_d} - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{t_d} \right)^2 \right]$$

Nous mesurons la différence de temps entre le déclenchement donné par les scintillateurs et le moment où le signal arrive à son maximum ce qui signifiera que l'électron libre créé le plus à proximité de l'anode aura atteint la cathode. Ce temps sera alors égal au temps de dérive t_d des électrons dans la chambre :

$$t_d = \frac{d}{v_d} = \frac{d}{\mu E}$$

Avec :

- d = Distance entre les électrodes (cm)
- v_d = Vitesse de dérive des électrons (cm/s)
- μ = Mobilité des électrons dans le liquide (cm²/V.s)
- E = Champ électrique (V/cm)

Nous pouvons donc déduire du temps de montée du signal la mobilité des électrons dans le liquide. Nous répétons alors cette mesure pour plusieurs valeurs de champ électrique afin d'en améliorer la précision. Pour que cette mesure soit possible il ne faut pas de mise en forme du signal car le temps de montée dû à la dérive des charges sera perturbé par celle-ci.

Dans le cas idéal, les électrons libres doivent avoir un temps de vie suffisant pour dériver jusqu'à l'anode sans être capturés (au moins égal à trois fois le temps de dérive des charges).

En réalité notre liquide n'est pas pur à ce jour et il faut prendre en compte le temps de vie τ des électrons dans la mesure de signal et des paramètres d'ionisation.

4.1.4 Stratégie pour la mesure de la pureté

Afin de valider notre procédure d'ultrapurification et pouvoir mesurer les paramètres d'ionisation du liquide, il nous faut pouvoir mesurer sa pureté.

- Mesure du courant d'ionisation dans la cellule

La première mesure que nous pouvons effectuer est celle du courant d'ionisation créé par une source γ dans le liquide. Ce courant est la somme des contributions du courant des électrons et des ions (voir 3.2.3).

$$i(t) = \frac{N_0 e}{t_{d_{electron}}} \left(1 - \frac{t}{t_{d_{electron}}}\right) e^{-\frac{t}{\tau_{electron}}} + \frac{N_0 e}{t_{d_{ion}}} \left(1 - \frac{t}{t_{d_{ion}}}\right) e^{-\frac{t}{\tau_{ion}}}$$

Équation 4-1 : Courant d'ionisation créé dans la cellule G_{fi}

Dans un liquide impur, les électrons sont capturés rapidement et deviennent des anions. La charge est alors conservée. En revanche, ces anions dérivent ensuite lentement dans la chambre sous l'effet du champ électrique et ont une plus grande probabilité de recombinaison avec les cations présents dans le liquide que les électrons. La recombinaison fait alors disparaître les charges créées ce qui diminue le courant.

La simple mesure de courant DC créé dans la cellule ne nous permet pas de distinguer les contributions en courant (et donc les temps de vie) respectivement des électrons et des ions. Il faut utiliser les mesures en charge qui vont nous permettre d'isoler la contribution des électrons en raison du temps d'intégration de l'impulsion (quelques μ s) qui ne permet de mesurer que le mouvement des électrons (qui sont beaucoup plus mobiles que les ions).

Si on distingue des signaux sortant du bruit dans nos mesures, nous pouvons qualifier la pureté avec deux méthodes différentes.

- Etude du cas où $\tau \ll t_d$: Mesure directe du temps de vie avec un empilement des évènements (« stacking »)

La traversée du muon dans la cellule est instantanée. Par conséquent chaque électron est considéré comme arraché au même moment. Tous les électrons vont alors dériver de manière synchrone (dans l'hypothèse où $\tau \ll t_d$) dans le liquide et avec le même temps de vie τ (Figure 4-3).

Le signal mesuré provient du mouvement des électrons dans la cellule. Le temps de montée du signal sera alors égal au temps de vie des électrons.

Pour parvenir à mesurer ce temps de vie, nous avons besoin d'un amplificateur rapide avec un temps de montée inférieur à τ que nous cherchons à mesurer. La contrepartie est que ce type d'amplificateur est bruyant. Le signal provenant du signal muon du scintillateur nous donne une synchronisation en temps des évènements dans le détecteur. Nous allons donc sélectionner tous les évènements qui sont situés au-dessus d'un certain seuil grâce au post-amplificateur shaper de bruit optimisé et nous allons additionner (« stacking ») tous les signaux correspondant enregistrés auprès de l'amplificateur rapide. De cette manière le signal s'additionne et le bruit se moyenne. Nous pouvons donc mesurer le front de montée du signal qui sera égal au temps de vie des électrons dans le liquide.

Ceci nous permet de suivre nos progrès de techniques d'ultrapurification.

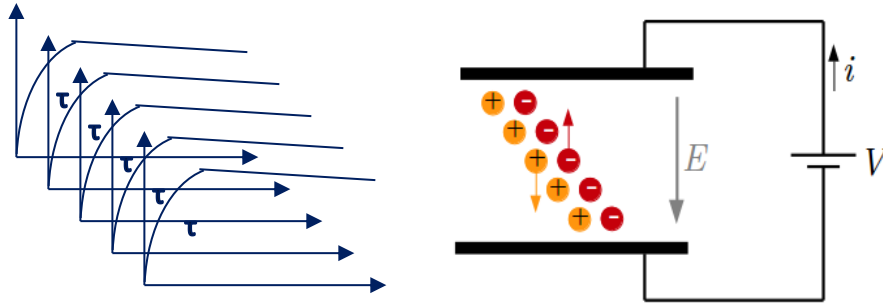


Figure 4-3 : Principe du « stacking » où l'on additionne les signaux muons avec le temps de vie des électrons qui est égal au temps de montée du signal

- Etude du cas où $\tau \sim t_d$: Mesure de τ et mobilité μ

Comme expliqué au paragraphe 3.2.3, le nombre d'électrons équivalent collectés total dans une chambre d'ionisation remplie d'un gaz est de la forme :

$$N_{e_{collectés}^-} = N_0 \frac{\tau}{t_d} \left[\frac{\tau}{t_d} \left(e^{-\frac{t_d}{\tau}} - 1 \right) + 1 \right]$$

Avec N_0 le nombre de paires d'électron-ion initial.

Mais dans le cas des liquides, le nombre d'électrons libres créés est inférieur à N_0 et dépend du rendement d'ionisation du liquide $G_{fi}(E)$.

Le nombre d'électrons « équivalents collectés » pour 100 eV déposés est en réalité :

$$N_{e_{collectés}^-} = E_{dep} G_{fi}(E) \frac{\tau}{t_d} \left[\frac{\tau}{t_d} \left(e^{-\frac{t_d}{\tau}} - 1 \right) + 1 \right]$$

Équation 4-2 : Charge collectée issue d'une trace ionisante dans un liquide

Dans le cas d'un liquide comme le TMSi où le $G_{fi}(E)$ et la mobilité sont connus, on peut déduire le temps de vie τ à partir du nombre d'électrons équivalent collectés.

Lorsque ces différents paramètres ne sont pas connus comme dans le cas du TMBi, on peut d'abord déduire le G_{fi} par une mesure du courant d'ionisation DC comme expliqué au paragraphe 3.4.5 :

$$G_{fi}(E) = \frac{I_{ionisation}}{e * E_{dep} * A * Acceptance} = \frac{I_{ionisation}}{e * \Delta\epsilon}$$

Équation 4-3 : Mesure du G_{fi} en fonction du courant d'ionisation

Avec :

- $I_{\text{ionisation}}$ = Courant d'ionisation DC (A)
- e = Charge d'un électron (C)
- E_{dep} = Energie déposée dans le liquide (eV)
- A = Activité de la source (Bq)
- Acceptance = Nombre d'interactions dans le liquide/nombre de γ simulé
- $\Delta\epsilon$ = Energie déposée dans le milieu par seconde (eV/s)

On fait ensuite plusieurs acquisitions muons sur la cellule G_{fi} en modifiant la valeur du champ électrique entre les électrodes de la cellule. On obtient des spectres en amplitude révélant pour chacun d'eux une distribution de charge mesurée ayant la forme d'une Landau. On dispose donc des valeurs suivantes : charges collectées, champs électriques correspondants.

On connaît, par la mesure en courant, la courbe G_{fi} du TMBi, et par la simulation, le nombre de paires d'électron-ion créées dans le liquide.

À partir de ces valeurs (charge collectée, champ E) on peut réaliser un ajustement à deux paramètres (temps de vie, mobilité) de la fonction à partir de l'Équation 4-2 [134] [145] [146].

Cependant, le G_{fi} obtenu à partir du courant d'ionisation va dépendre (comme expliqué précédemment) du courant des électrons mais aussi du courant des ions. De plus ce courant sera d'autant plus faible que le liquide sera impur.

Par conséquent le G_{fi} mesuré par cette méthode sera un « G_{fi} effectif » qui mesurera le nombre de charges libres (et non d'électrons) créées dans le liquide pour 100 eV déposés et qui sera fonction de la pureté de notre liquide.

Une indication du nombre de charges libres équivalentes collectées auquel on peut s'attendre à partir de la mesure de courant est donné par :

$$N_{\text{charges collectées}}(t = t_d) = E_{\text{dep}} G_{fi}(E)$$

La valeur obtenue par cette méthode (comme nous le verrons par l'expérience) aura tendance à sous-estimer le nombre d'électrons équivalents collectés en raison de la recombinaison volumique des ions qui n'est pas visible dans les mesures en impulsion.

4.2 Simulation GEANT4

Les mesures ne pourraient pas être finalisées ni interprétées sans les simulations Monte Carlo que j'ai mises en œuvre.

Nous utilisons GEANT4 (GEometry ANd Tracking) [147] [148] : un outil de développement de simulations de type Monte Carlo issu du CERN et très utilisé dans le domaine des applications médicales et plus spécifiquement pour celles orientées vers la TEP.

4.2.1 Architecture du programme

L'architecture minimale du programme me permet de faire toutes mes simulations. J'ai seulement implémenté concrètement les classes qui permettent de :

- Définir la cinématique initiale des particules
- Réaliser la construction des cellules de tests qui comprend la définition des matériaux utilisés et la géométrie basée sur un assemblage de volumes imbriqués et déterminés à partir des dessins CAO
- Visualiser cette géométrie pour vérifier son intégrité

J'ai aussi codé celles qui, au cours du cheminement des particules à travers le détecteur, permettent de :

- Gérer le traitement des particules générées et les processus physiques décrits dans le Tableau 4-1 survenant à chaque pas du cheminement dans tous les volumes sensibles
- Calculer des observables associées à chaque trace et à chaque évènement
- Ecrire le fichier ASCII de données simulées à la fin du run qui sera relu pour calculer les histogrammes de l'analyse

4.2.2 Les processus physiques utilisés

Un des succès de GEANT4 est la mise à disposition d'un calcul précis des sections efficaces des interactions électromagnétiques pour des énergies entre quelques eV et une centaine de keV [149]. Dans le tableau suivant sont résumées les bibliothèques utilisées et les seuils de coupures en énergie pour chaque processus physique concernant les photons et électrons de basse énergie (inférieurs ou de l'ordre du MeV). Il faut néanmoins spécifier que GEANT4 travaille en « range » et non pas en énergie, si bien que je dois adapter pour chaque milieu et pour chaque processus physique la longueur du pas minimum de la trace à la coupure en énergie que je veux (la correspondance est donnée dans un tableau sur la sortie d'un run de GEANT4).

J'utilise les bibliothèques basses énergies au moyen des méthodes fournies par l'ensemble des classes G4Livermore :

Processus	Energie standard	Basse énergie
Effet Photoélectrique	10 keV	250 eV
Diffusion Compton	10 keV	250 eV
Bremsstrahlung	1 keV	250 eV
Ionisation	1 keV	10 eV
Diffusion multiple	1 keV	1 keV

Tableau 4-1 : Seuils de coupure en énergie pour les processus photons/électrons de basses énergies

L'implantation de ces processus dans GEANT4 est valable jusqu'à des énergies de 10 eV. Ils peuvent être utilisés pour des γ incidents jusqu'à 100 GeV, et quelques GeV seulement pour les électrons. Les données utilisées pour le calcul des sections efficaces et pour l'échantillonnage de l'état final sont extraites des bibliothèques suivantes :

- EPDL97 (Evaluated Photons Data Library) [150]
- EEDL (Evaluated Electrons Data Library) [151]

4.2.3 Source Cobalt 60

4.2.3.1 Modélisation

La source de Cobalt 60 (période 5.272 ans) produit deux photons et un spectre de β^- de 318 keV d'énergie maximale (Figure 4-4).

Les deux photons sont simulés dans le même évènement, leur point d'émission est tiré plat sur toute la surface de la pastille (5 mm de diamètre). L'effet de profondeur est négligeable puisque l'épaisseur de la pastille est très petite, environ 50 μm . Quant à la direction de chaque photon, elle est tirée isotrope dans 4π stéradian. Le spectre électrons qui s'étend jusqu'à 318 keV n'est pas simulé car ils ne sont pas assez énergétiques pour parvenir jusque dans le volume sensible de la cellule.

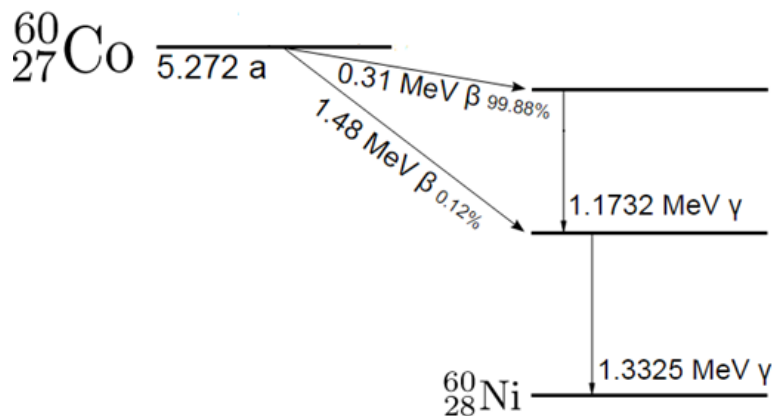


Figure 4-4 : Spectre du Cobalt 60

4.2.3.2 Processus de dépôt d'énergie

L'interaction d'un rayon γ dans le liquide est à l'origine de la création d'électrons secondaires qui seront dérivés jusqu'à l'anode créant ainsi le signal mesuré.

Ces électrons secondaires sont produits suivant trois processus distincts comme expliqué au paragraphe 1.1.1.3.

Le photon incident va éjecter un électron primaire d'une couche électronique de l'atome par effet photoélectrique ou effet Compton (Figure 4-5).

Cet électron primaire va être éjecté (dans le cas de l'effet photoélectrique) avec une énergie égale à l'énergie du photon incident moins son énergie de liaison. Par exemple, l'énergie de liaison de l'électron de la couche K du Bismuth est d'environ 91 keV, donc l'interaction d'un γ de 511 keV va produire un photoélectron de $511 - 91 = 420$ keV. Cet électron primaire va ensuite ioniser le milieu et arracher des électrons secondaires qui vont constituer une partie du signal.

Après éjection de l'électron primaire, il manque alors l'électron de la couche K. Un réarrangement des couches électroniques de l'atome va avoir lieu (électron de la couche L va passer sur la couche K, celui de la couche M sur la couche L, etc...) qui va s'accompagner de l'émission de rayons X de fluorescence dont l'énergie sera égale à la différence des énergies de liaisons des couches concernées. Par exemple, le passage de l'électron de la couche L à la couche K va s'accompagner de l'émission d'un rayon X dont

l'énergie sera égale à $E_{\text{liaison}}(\text{K}) - E_{\text{liaison}}(\text{L}) = 91 - 16 = 75 \text{ keV}$. Ce photon X va alors produire un photoélectron par effet photoélectrique ou Compton qui va à son tour ioniser le milieu et créer des charges secondaires participant au signal.

Enfin, le photon X de fluorescence peut également éjecter un électron d'une couche supérieure de l'atome ou il a été créé, produisant ainsi un électron dit électron Auger dont l'énergie sera égale à l'énergie du photon X moins son énergie de liaison. Ce photoélectron créera lui aussi des électrons secondaires par ionisation qui participeront au signal.

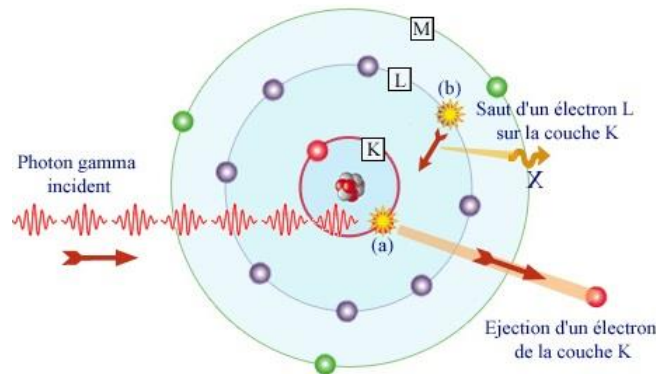


Figure 4-5 : Interaction du γ dans la matière par effet photoélectrique

4.2.3.3 Spectre d'énergie déposée dans le TMSi

Le spectre d'énergie déposée par la source de Cobalt 60 dans le TMSi pour 10 millions d'événements générés en prenant en compte uniquement la contribution de l'énergie de l'électron primaire créé par effet photoélectrique ou effet Compton est le suivant (Figure 4-6) :

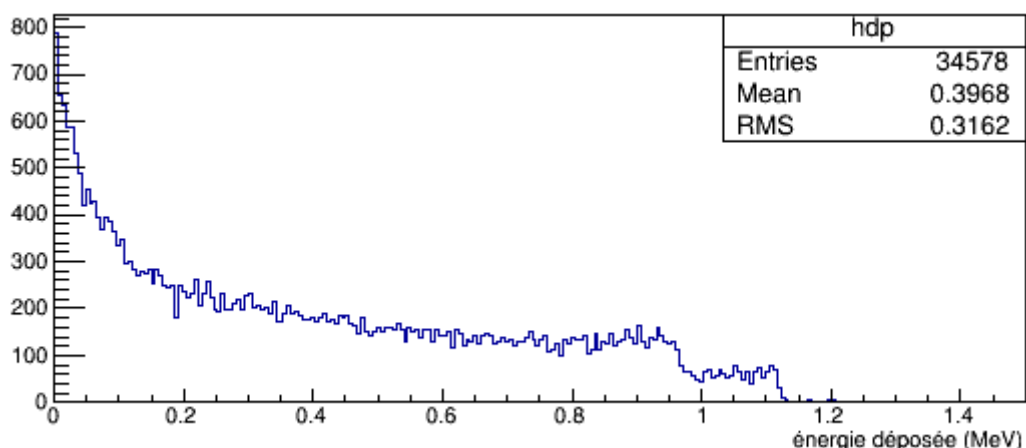


Figure 4-6 : Energie déposée dans le TMSi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte uniquement l'énergie déposée par l'électron primaire

L'énergie déposée moyenne est de 0.3968 MeV.

On remarque que les raies du Cobalt 60 de 1.17 et 1.33 MeV ne sont pas visibles sur le spectre. En effet, le faible numéro atomique du Silicium ($Z = 14$) a pour conséquence une très faible probabilité d'interaction photoélectrique dont la section efficace varie en Z^5 . Les γ interagissent dans le liquide en très grande majorité par effet Compton, on ne recueille ainsi qu'une fraction de l'énergie du photon incident. En revanche on remarque deux fronts Compton sur le spectre qui correspondent à l'énergie maximale T_{max} transférable à l'électron par effet Compton et qui est égale à [9]:

$$T_{max} = \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} E_\gamma$$

Où :

$$\alpha = \frac{E_\gamma}{m_e c^2}$$

Avec :

- E_γ = Energie du photon incident
- $m_e c^2$ = Energie de masse de l'électron = 511 keV

Ce qui donne $T_{max}(1.17 \text{ MeV}) = 0.96 \text{ MeV}$ et $T_{max}(1.33 \text{ MeV}) = 1.115 \text{ MeV}$, qui correspondent aux deux fronts Compton visibles sur le spectre.

Si on prend maintenant en compte l'énergie déposée également par les photons X de fluorescence et les électrons Auger on obtient le spectre de la Figure 4-7 pour 8 millions d'évènements générés :

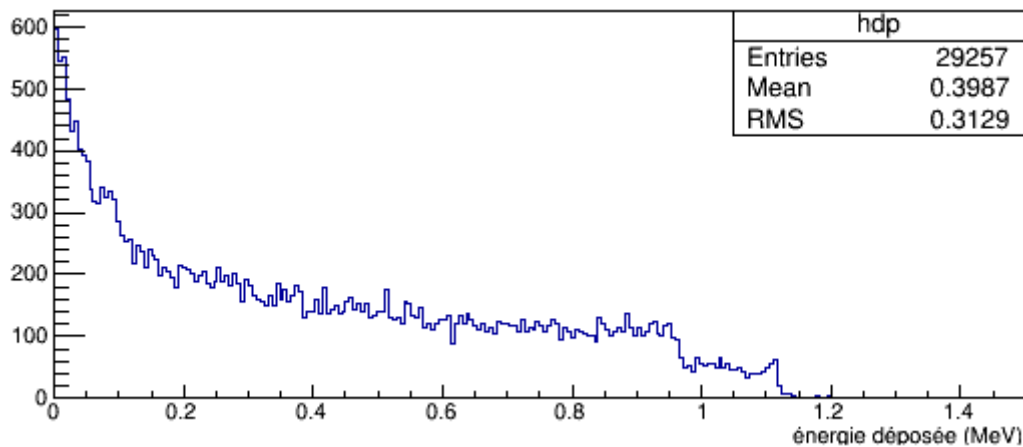


Figure 4-7 : Energie déposée dans le TMSi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte également la fluorescence X et les électrons Auger

L'énergie moyenne déposée est de 0.3987 MeV.

La différence d'énergie déposée est faible en raison des faibles énergies de liaisons du Silicium. En effet un photon X produit par le passage de l'électron de la couche L à la couche K aura une énergie égale à $E_{liaison}(K) - E_{liaison}(L) = 1.69 \text{ keV}$. Cette énergie est négligeable comparée à l'énergie du photoélectron primaire.

4.2.3.4 Spectre d'énergie déposée dans le TMBi

Le spectre d'énergie déposée par la source de Cobalt 60 dans le TMBi pour 10 millions d'évènements générés en prenant en compte uniquement la contribution de l'énergie de l'électron primaire créé par effet photoélectrique ou effet Compton est le suivant (Figure 4-8) :

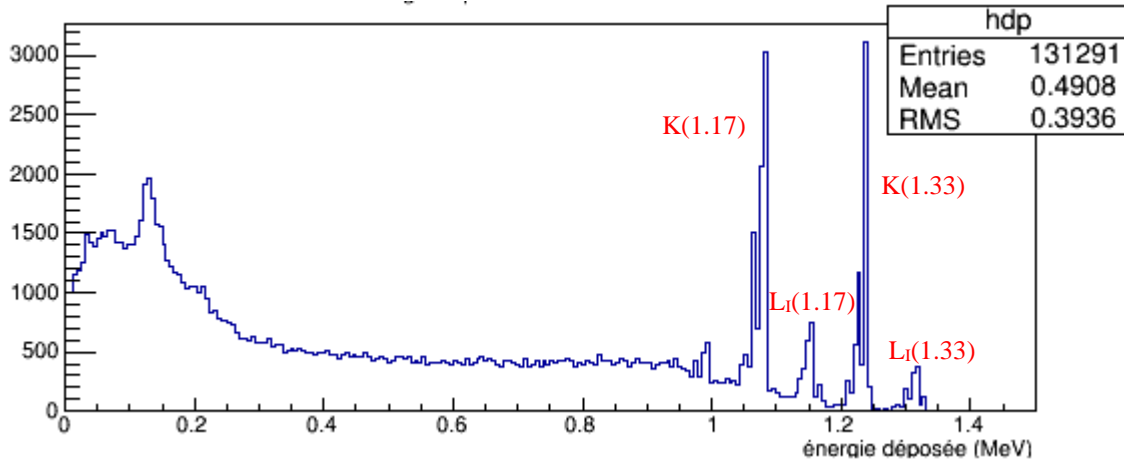


Figure 4-8 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte uniquement l'énergie déposée par l'électron primaire

L'énergie déposée moyenne est de 0.4908 MeV.

On remarque cette fois que le fort numéro atomique du Bismuth ($Z=83$) fait que la probabilité d'interaction photoélectrique dans le liquide est notable. Les raies du Cobalt 60 sont bien définies.

C'est ce qui justifie l'utilisation du TMBi en imagerie TEP où une calorimétrie est nécessaire pour détecter les photons de 511 keV et rejeter les coïncidences diffusées.

Si on prend maintenant en compte l'énergie déposée également par les photons X de fluorescence et les électrons Auger on obtient le spectre de la Figure 4-9 :

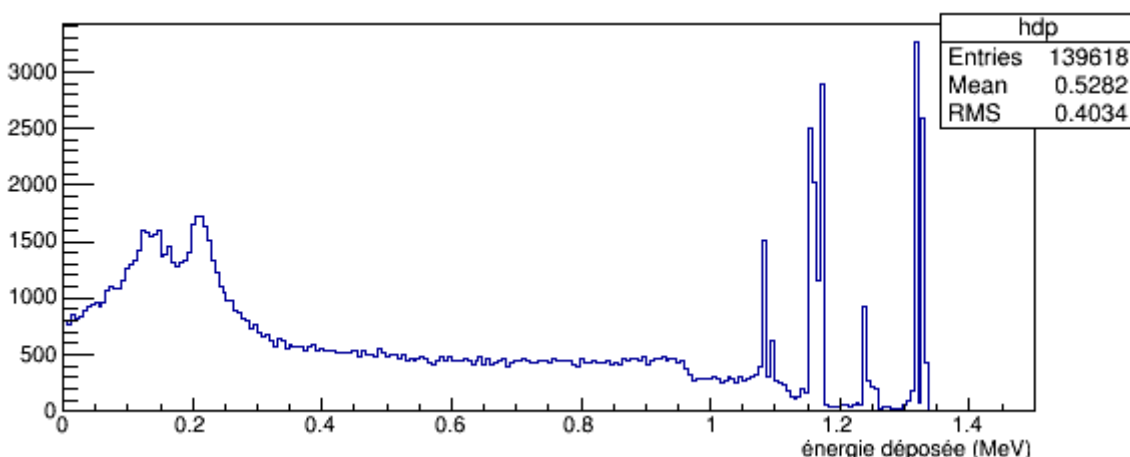


Figure 4-9 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60 en prenant en compte également la fluorescence X et les électrons Auger

On remarque cette fois que, contrairement au cas du TMSi, la prise en compte de la fluorescence X et des électrons Auger modifie notablement le spectre de dépôt d'énergie. Les photons X ayant une énergie maximale de 75 keV (couche K à la couche L), leur contribution au spectre est visible.

On remarque également que la probabilité d'interaction totale est plus grande que dans le TMSi à cause de la plus grande densité du TMBi (2.3 g/cm^3 contre 0.641 g/cm^3 pour le TMSi).

En résumé, nous obtenons comme énergie moyenne déposée 0.3987 MeV pour le TMSi avec une acceptation de $3.6571 \cdot 10^{-3}$ et une énergie moyenne déposée de 0.5282 MeV pour le TMBi avec une acceptation de $1.3962 \cdot 10^{-2}$. Ces différentes mesures vont nous permettre de remonter au G_{fi} lors de la mesure du courant d'ionisation par la source de Cobalt 60.

4.2.4 Muons

GEANT4 prend en compte la perte d'énergie des muons issue de l'ionisation du milieu traversé. Il simule aussi la production de delta rays, ces électrons arrachés qui ionisent à leur tour le milieu sensible donnant de larges fluctuations de perte d'énergie.

4.2.4.1 Génération de muons monoénergétiques

La Figure 4-10 montre une simulation du dépôt d'énergie dans le TMSi pour des muons de 1 GeV. La perte d'énergie au pic de la gaussienne est de 1.2 MeV/cm avec un sigma de 0.4134 MeV .

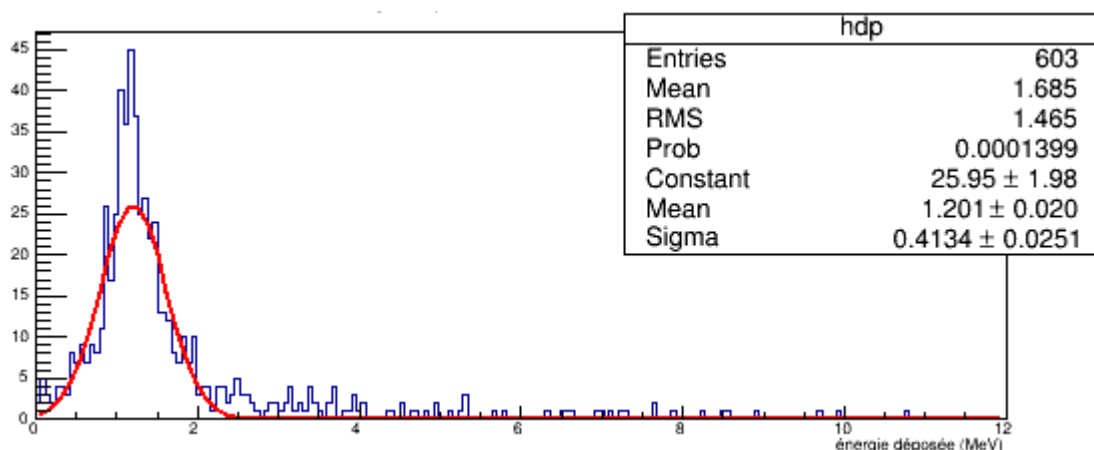


Figure 4-10 : Energie déposée dans le TMSi par des muons de 1 GeV

Dans le cas du TMBi, une première simulation de dépôt d'énergie en fonction de l'énergie du muon a été effectuée. On voit sur la Figure 4-11 que la perte d'énergie au minimum d'ionisation dans le TMBi est de 2.69 MeV/cm .

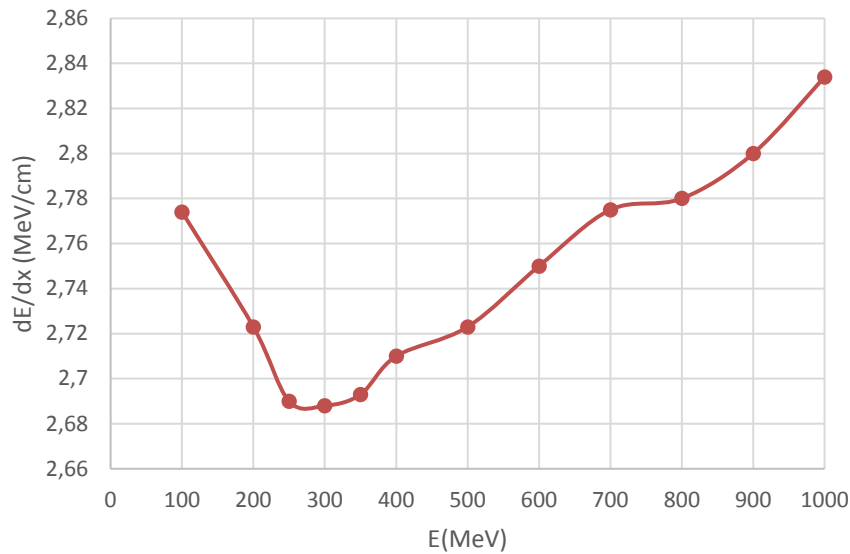


Figure 4-11 : Perte d'énergie des muons dans le TMBi en fonction de l'énergie

Une simulation du dépôt d'énergie par des muons de 1 GeV est montrée en Figure 4-12.

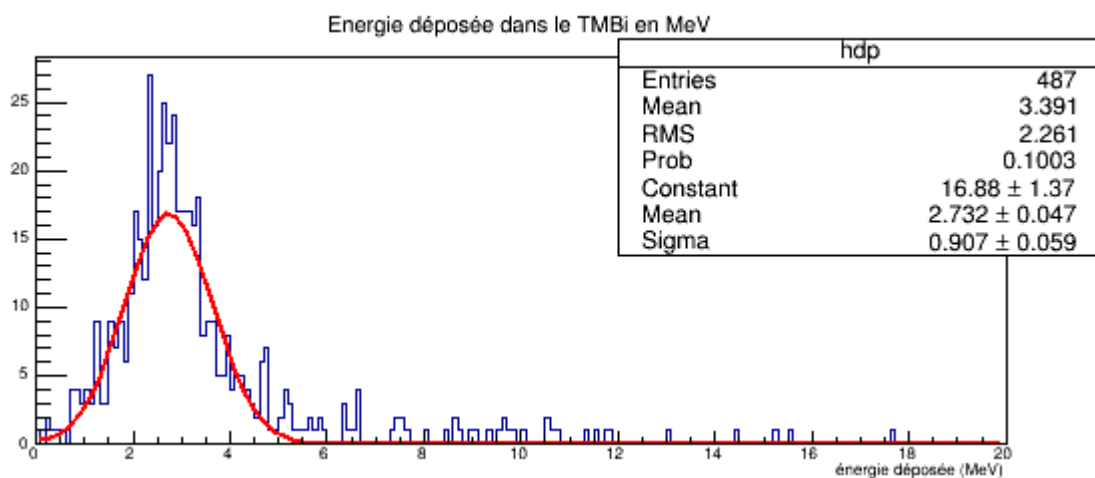


Figure 4-12 : Energie déposée dans le TMBi par des muons de 1 GeV

Le volume sensible simulé a une profondeur de 1 cm. L'énergie déposée est de 2.732 MeV pour des muons de 1 GeV avec un sigma de 0.907 MeV ce qui est compatible avec la Figure 4-11.

4.2.4.2 Génération de muons atmosphériques

Les muons atmosphériques sont issus de la désintégration d'hadrons produits dans les interactions entre la haute atmosphère et le vent solaire.

Le spectre des muons atmosphériques a été mesuré par O.C. Alkoffer et al. [152], leur flux calculé par H. Lee et S. A. Bludman [153].

La distribution zénithale pour les muons d'énergie inférieure à 1 GeV est en $\cos^3\theta$ et pour ceux d'énergie supérieure à 1 GeV en $\cos^2\theta$ [154].

La distribution en impulsion pour des muons d'énergie comprise entre 0.2 et 10 GeV est modélisée par [155] [156]:

$$C_0 * p_{muon}^{p_0+p_1 \ln(p_{muon})}$$

Avec :

$$C_0 = 3.08 \cdot 10^{-3}$$

$$p_0 = -0.5483$$

$$p_1 = -0.3977$$

Le spectre en impulsion des muons simulés est montré en Figure 4-13.

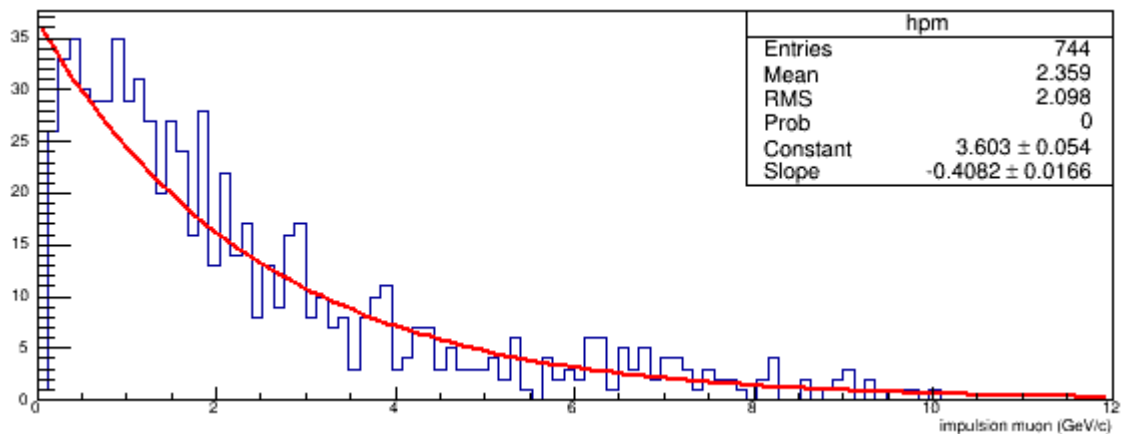


Figure 4-13 : Spectre en impulsion des muons atmosphériques simulés par GEANT4

Les Figure 4-14 et Figure 4-15 montrent le dépôt d'énergie par les muons atmosphériques respectivement dans le TMBi et le TMSi.

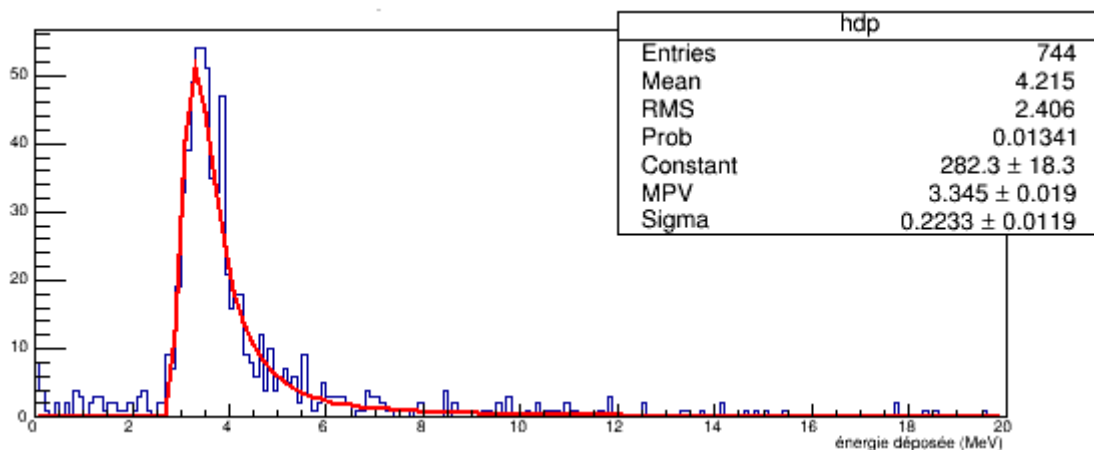


Figure 4-14 : Energie déposée dans le TMBi par des muons atmosphériques

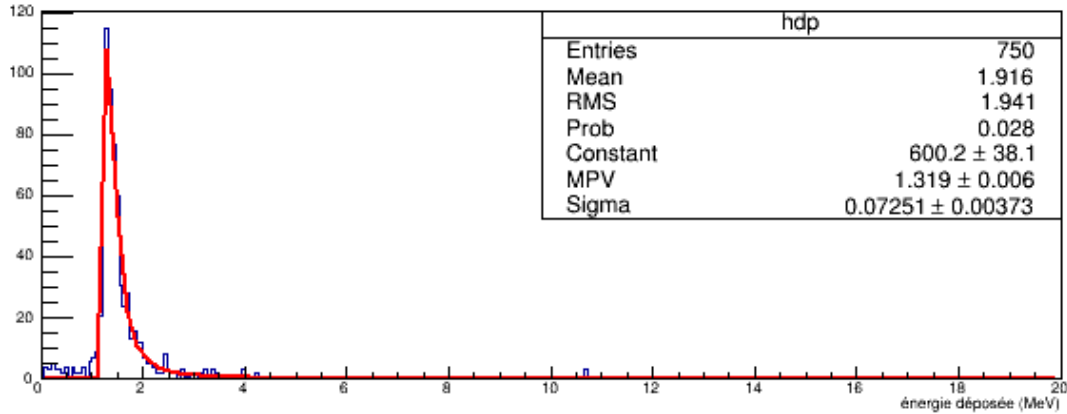


Figure 4-15 : Energie déposée dans le TMSi par des muons atmosphériques

Le volume simulé est celui d'une cellule G_{fi} de profondeur 12 mm. L'énergie déposée au pic de la Landau est de 3.345 MeV avec un sigma de 0.2233 MeV. Sachant que l'énergie des muons la plus probable d'après la Figure 4-13 est de 1.062 GeV et que la Figure 4-11 nous montre une perte d'énergie de 2.84 MeV/cm environ à cette énergie on estime une perte d'énergie dans les 12 mm de TMBi de $2.84 \times 1.2 = 3.408$ MeV. Nous sommes donc cohérents dans nos simulations.

Dans le cas du TMSi, nous obtenons une énergie au pic de la Landau de 1.319 MeV ce qui correspond à une perte d'énergie de 1.1 MeV/cm à cette énergie.

4.3 Mesures

4.3.1 Mesures de calibration des cellules en mode G_{fi}

Afin de pouvoir valider nos mesures de courant d'ionisation obtenues par une source de ^{60}Co (Figure 4-16), nous avons commencé par étudier nos cellules contenant un gaz connu très peu ionisant. Ceci afin de mesurer et comprendre les courants systématiques pouvant se rajouter aux courants d'ionisation qui seraient dus à l'environnement de mesure ainsi qu'aux cellules elles-mêmes.

En effet, même en l'absence de liquide dans la cellule, la source radioactive induit des courants de plusieurs dizaines de fA qui proviennent de charges électriques arrachées dans les matériaux de la cellule. Ces courants peuvent être diminués en reliant les parties métalliques du corps de cellule à la masse de sorte à dévier ces courants (voir Figure 4-17).

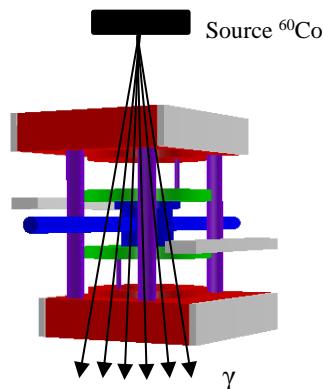


Figure 4-16 : Principe de la mesure de courant d'ionisation

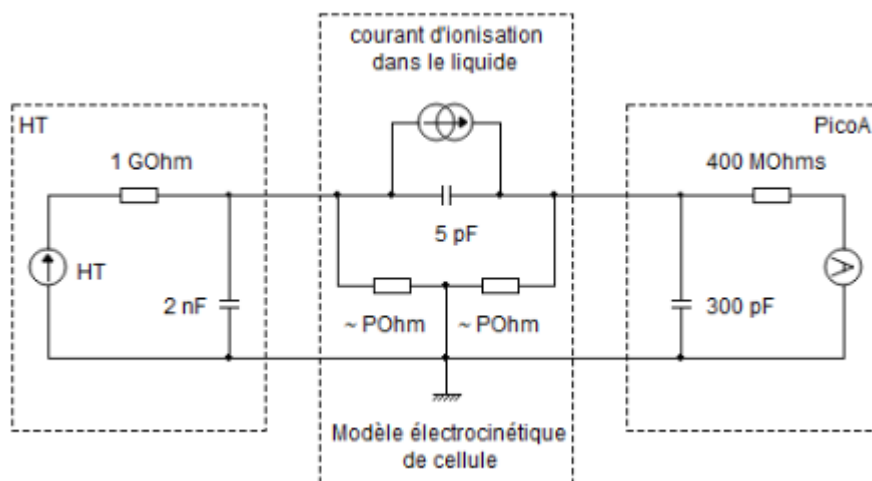


Figure 4-17 : Schéma électrique simplifié de mesure de courant d'ionisation dans la cellule G_{fi}

Cependant, de faibles courants persistent et sont dépendants de la tension, de la cellule et des conditions de l'expérience (température, humidité...). Par conséquent, chaque cellule doit être testée dans des conditions contrôlées et remplie de gaz de sorte à protéger les équipements d'éventuels claquages. Le gaz choisi est l'azote en raison de sa très bonne tenue en tension [157], la loi de Paschen prédisant une tension de claquage à 40 kV pour un bar d'azote au travers une épaisseur de 12 mm.

Les courants moyens obtenus pour différentes valeurs de la tension sont montrés dans la Figure 4-18 et selon une présentation log-log dans lesquelles on porte le courant versus la tension.

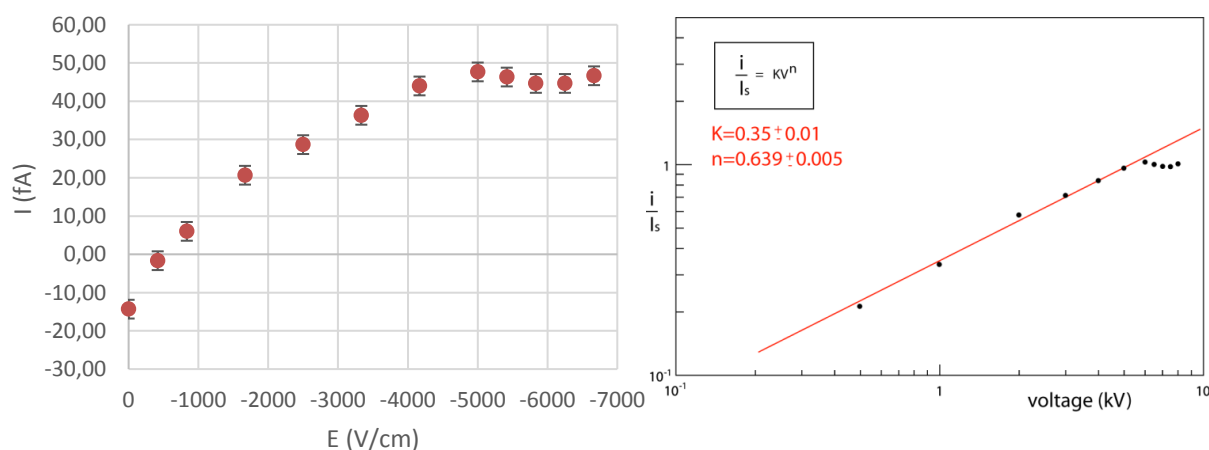


Figure 4-18 : Courant systématique créé dans la cellule azote par l'irradiation de notre source de ^{60}Co (à g.) et selon une représentation log-log (à d.)

Comme attendu pour une chambre d'ionisation remplie de gaz sous forte pression [158] [159], on observe une saturation du courant à haute tension ($I_s = 46 \pm 1.2$ fA) et une variation du courant mesuré en fonction de la tension appliquée de la forme :

$$\frac{I}{I_s} = KV^n$$

Avec :

- I = Le courant d'ionisation
- I_s = Le courant de saturation
- V = La tension entre les électrodes
- K = Une fonction du débit de dose et du type de radiation
- n = Un index

Cependant il est impossible que l'azote soit directement à l'origine de cette ionisation, en effet :

- 1) Le programme de transport d'électrons dans des mélanges de gaz « Magboltz » décrit et référencé en [160] montre que pour une cellule remplie d'azote sous une pression d'un bar, les prémices de l'ionisation dans l'azote sont détectées pour un champ électrique de 3kV/cm, l'avalanche ne se produisant que bien au-delà de 10kV/cm.
- 2) [158] a mesuré l'index n pour différentes sources (tables II et III), on déduit de leurs mesures que l'index $n=0.639$ que je mesure pour notre cellule remplie de gaz est beaucoup trop grand pour une source de rayonnement γ .

Ces observations nous confortent dans l'idée que les γ issus du Cobalt 60 interagissent dans le corps de la cellule et non dans le gaz lui-même. Plusieurs explications sont possibles, la plus probable est que l'interaction du γ incident produit des électrons, lesquels vont à leur tour soit ioniser l'azote ou charger le plastique entourant la cellule soit ces deux processus à la fois.

Cette mesure a été réalisée pour toutes les cellules afin de corriger ce courant systématique aux différentes tensions lors de chaque mesure G_{fi} sous liquide. Ces mesures sont montrées en Figure 4-19.

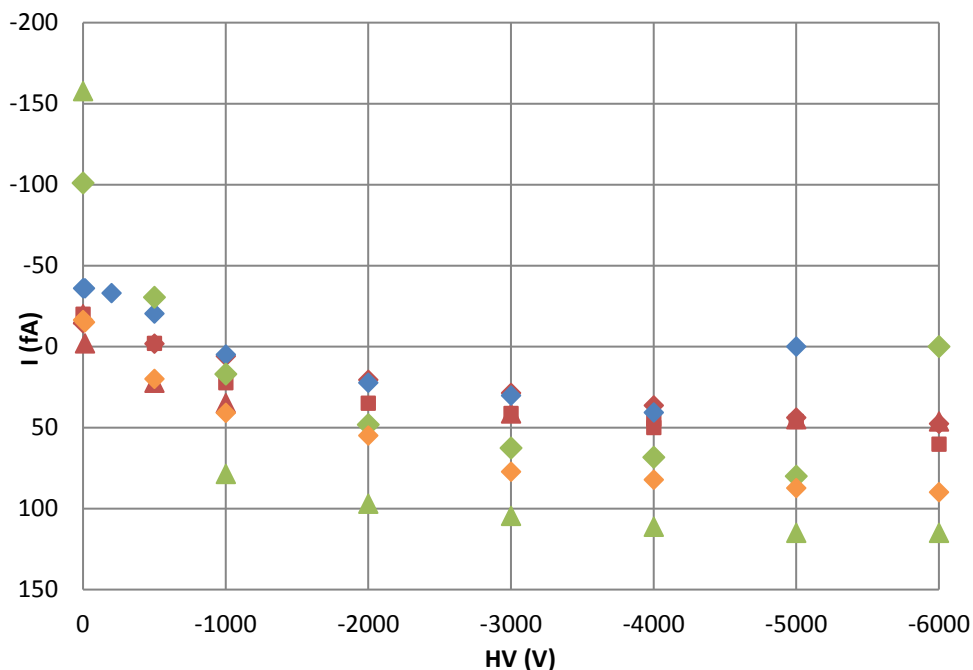


Figure 4-19 : Courant systématique créé dans les différentes cellules azote par l'irradiation de notre source de ^{60}Co en fonction de la tension pour un gap de 12 mm

On remarque que ces mesures sont toutes similaires dans la forme des courbes. Il existe des offset globaux dus au manque de stabilité des composants MOFSET présents dans le picoampèremètre qui sont

différents pour chaque mesure et qui se traduisent par des courants mesurés de sens opposés à basse tension. Ce phénomène sera visible aussi dans les mesures sous liquide. Par conséquent les courants mesurés avec les gaz et les liquides seront corrigés d'une valeur d'offset global prise à tension nulle de sorte que la valeur de courant d'ionisation soit nulle à zéro. Puis les valeurs de courants mesurés à champ non nul dans les liquides seront corrigées par les valeurs d'offset correspondantes obtenues avec les cellules sous gaz.

4.3.2 Mesures avec la cellule G_{fi}

4.3.2.1 Mesure en courant

- But de la mesure

A partir de cette mesure on va remonter à la courbe du G_{fi} comme expliqué au paragraphe 3.4.5.

Une extrapolation de la courbe à champ nul permet d'obtenir la valeur de $G_{fi}(0)$ qui correspond au rendement de production de charge à zéro Volt.

De plus, la mesure de la pente de la courbe à haut champ (qui est linéaire) se relie par le modèle d'Onsager à la constante diélectrique de notre liquide.

- Appareillage

La mesure en courant consiste à irradier la cellule G_{fi} avec une source de Cobalt 60 et à mesurer le courant d'ionisation créé.

L'appareillage est le suivant :

- Un picoampèremètre Keithley 6517B pour la mesure du courant d'ionisation
- Une alimentation haute tension CAEN N470 pour l'alimentation

Afin d'obtenir une mesure la plus précise possible, un très gros effort a été effectué sur la diminution de bruit de mesure comme expliqué dans le chapitre précédent. L'environnement (boite + filtre + câbles) crée un courant de bruit dû à la source de l'ordre du fA, ce qui nous permet d'effectuer nos mesures dans de très bonnes conditions.

On utilise le TétraMéthylSilane (TMSi) pour valider notre protocole de mesure.

- Calculs d'incertitude de mesure

L'incertitude de mesure de courant est de 1 à quelques fA. Chaque mesure est répétée trois fois sans la source de ^{60}Co et trois fois avec la source.

$$dI_{mesure} = \sqrt{(dI_{mesure1})^2 + (dI_{mesure2})^2 + (dI_{mesure3})^2}$$

La moyenne des trois mesures sans source est alors retranchée à la moyenne des trois mesures avec source. On obtient donc l'incertitude de mesure de courant d'ionisation suivante :

$$dI_{ionisation} = \sqrt{(dI_{avec\ source})^2 + (dI_{sans\ source})^2}$$

A cette valeur, on retranche ensuite le courant systématique mesuré sous gaz. L'incertitude sur la mesure du courant d'ionisation corrigé est donc :

$$I'_{ionisation} = I_{ionisation} - I_{systématique}$$

$$dI'_{ionisation} = \sqrt{(dI_{ionisation})^2 + (dI_{systématique})^2}$$

Les mesures de courant étant corrigées de l'offset à champ nul, la propagation d'erreur correspondant à la mesure de courant à champ nul est également prise en compte dans $dI_{ionisation}$ et $dI_{systématique}$.

L'incertitude sur la valeur de G_{fi} calculée avec l'Équation 4-3 est donnée par la formule :

$$\frac{dG_{fi}}{G_{fi}} = \sqrt{\left(\frac{dI'_{ionisation}}{I'_{ionisation}}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta\epsilon}{\Delta\epsilon}\right)^2}$$

L'incertitude relative sur l'énergie déposée par seconde $\Delta\epsilon/\epsilon$ est dominée par l'incertitude du positionnement de la source réelle lors de l'expérience qui influe sur l'acceptance de la cellule. Une incertitude de 1 mm sur le positionnement de la source se traduit en simulation Monte Carlo par une incertitude relative de 3%.

- Mesure de G_{fi} sur le TMSi

La cellule G_{fi} a été remplie de TMSi provenant de Merck avec une pureté de 99.99% qui a été purifié au contact des poudres de zéolithes 4A en adsorption statique pendant trois mois avec plusieurs agitations à froid (-50°C) pendant 3-4 heures.

La mesure en courant est montrée en Figure 4-20 :

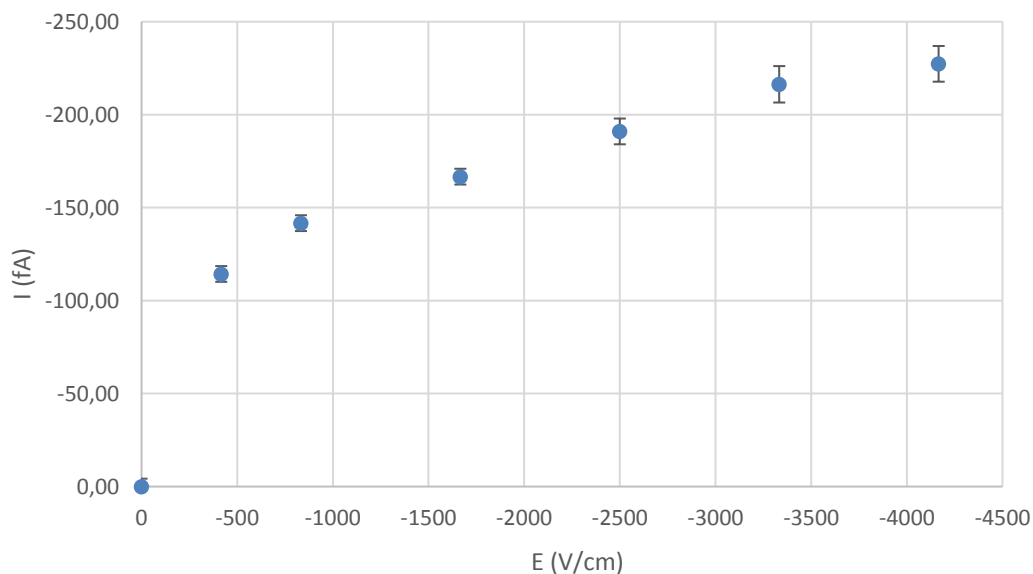


Figure 4-20 : Courbe de courant d'ionisation mesurée sur une cellule G_{fi} remplie de TMSi purifié 4A

La forme de la courbe de courant en fonction du champ électrique appliqué est similaire à la modélisation d'Onsager (voir 3.4.3).

La partie linéaire avec le champ signe l'échappement des électrons à l'attraction coulombienne de son ion parent.

Pour remonter aux valeurs du G_{fi} comme expliqué précédemment une simulation Monte Carlo est alors nécessaire.

La simulation calcule l'énergie moyenne déposée ainsi que l'acceptance de la cellule (qui est proportionnelle au produit de l'efficacité géométrique et de la section efficace d'interaction des γ dans le liquide).

L'énergie moyenne déposée dans le TMSi par la source de Cobalt 60 est de 0.3987 MeV et l'acceptance de $3.6571 \cdot 10^{-3}$.

D'après l'Équation 4-3, la courbe de G_{fi} calculée devient :

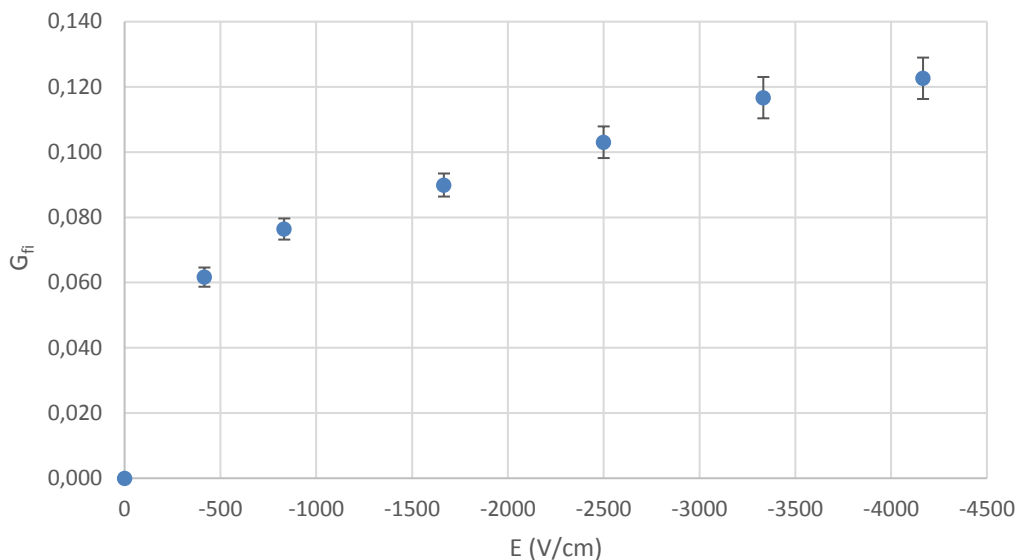


Figure 4-21 : Courbe G_{fi} TMSi purifié 4A

En ajustant la courbe à haut champ où le courant augmente linéairement avec la tension nous obtenons un $G_{fi}(0)$ de valeur 0.065.

La pente α de cette courbe nous donne la valeur de la permittivité diélectrique relative du TMSi : on trouve 0.55, la valeur publiée étant 1.92 [54].

Notre valeur de G_{fi} avec cette mesure est d'environ un facteur 10 en dessous des valeurs publiées du TMSi [134].

- Mesure de G_{fi} sur le TMBi

La cellule G_{fi} a été remplie de TMBi provenant de JSC Alkyl avec une pureté de 99.9995% qui est ensuite passé plusieurs fois en phase gazeuse à travers un lit de zéolithes 4A sous forme de poudre.

La mesure a été effectuée après un passage à température ambiante suivi de deux passages à froid (-5°C) au travers du tamis.

La courbe de courant obtenue est montrée à la Figure 4-22 :

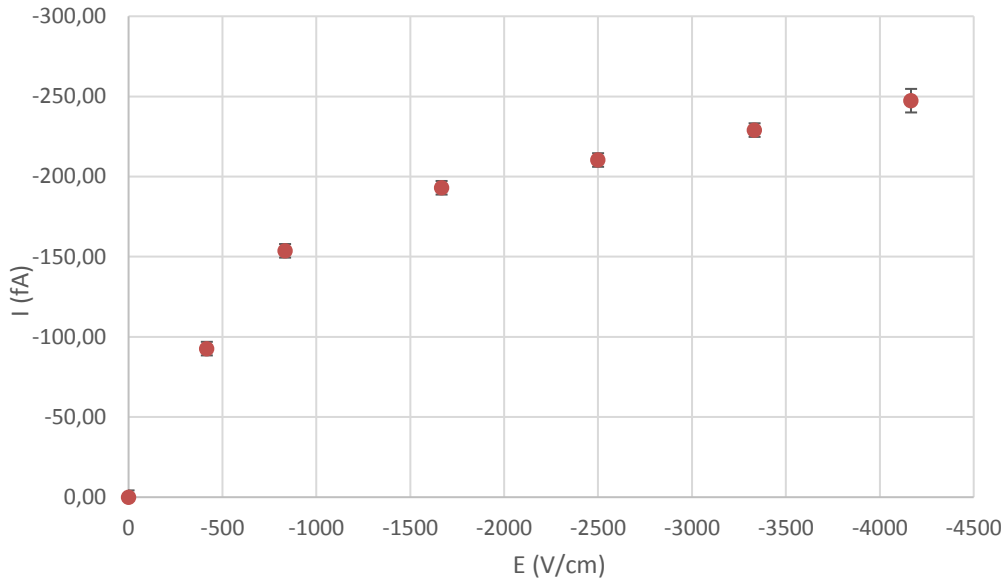


Figure 4-22 : Courbe de courant d’ionisation dans du TMBi après trois passages dans le tamis 4A poudre

La courbe est également similaire au modèle d’Onsager.

L’énergie moyenne déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60 est de 0.5282 MeV et l’acceptance de 0.013962.

On calcule alors la courbe de G_{fi} suivante (Figure 4-23) :

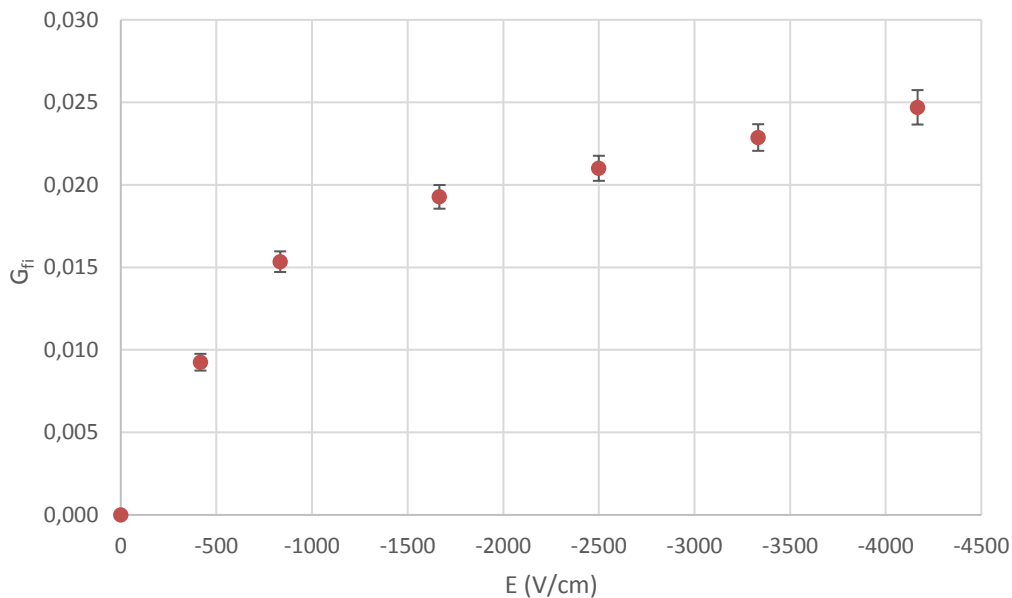


Figure 4-23 : G_{fi} TMBi mesuré après trois passages dans tamis 4A poudre

La forme globale de la courbe de courant obtenue est très similaire à celle obtenue avec le TMSi mais avec un G_{fi} divisé par 5.

L’interpolation à champ nul nous donne une valeur de $G_{fi}(0)$ de 0.0179.

La pente α nous donne une valeur de la permittivité relative du TMBi de 0.77 alors que la valeur mesurée est de 2.65 [161].

- Synthèse et conclusion

Les différences au niveau des valeurs de G_{fi} et des calculs de permittivité diélectrique relative peut provenir du fait que la pureté influe sur les mesures de courant comme expliqué précédemment.

Les impuretés électronégatives devenues anions après capture d'un électron ont d'autant plus de chance de se recombiner dans la chambre avec des cations que le gap entre les électrodes est grand.

Le gap de 12 mm nous est donc défavorable.

On ne dispose pas de mesure de courant correspondant au TMBi brut. On ne peut donc statuer sur l'amélioration de la pureté du liquide. Les mesures en impulsions sont nécessaires pour distinguer si le courant observé est dû aux électrons dérivant dans un liquide purifié ou dû aux ions.

Pour le TMSi, on attend une procédure de purification efficace pour statuer. Pour le moment, comparé au G_{fi} publié il manque un facteur 10.

4.3.2.2 Mesures en impulsion

- But de la mesure

On cherche à extraire plusieurs informations des mesures en impulsion sur la cellule Gfi :

- Le temps de vie des électrons
- Le G_{fi}
- La mobilité des électrons

- Appareillage

Il consiste en :

- Deux jeux de deux scintillateurs plastiques identiques de 2 cm d'épaisseur lus par des photomultiplicateurs, le premier jeu ayant une surface de 2*2 cm², le second de 10*10 cm²
- Une alimentation haute tension pour les PMTs des scintillateurs
- Une alimentation haute tension bas bruit ORTEC 459 pour la cathode de la cellule
- Un préamplificateur Cremat CR110
- Un amplificateur shaper ORTEC 671
- Une carte d'acquisition MATAcq

Pour réaliser des mesures en impulsion dans les TMSi et TMBi, nous avons réalisé un tagger muon dont le principe est le suivant (Figure 4-24) :

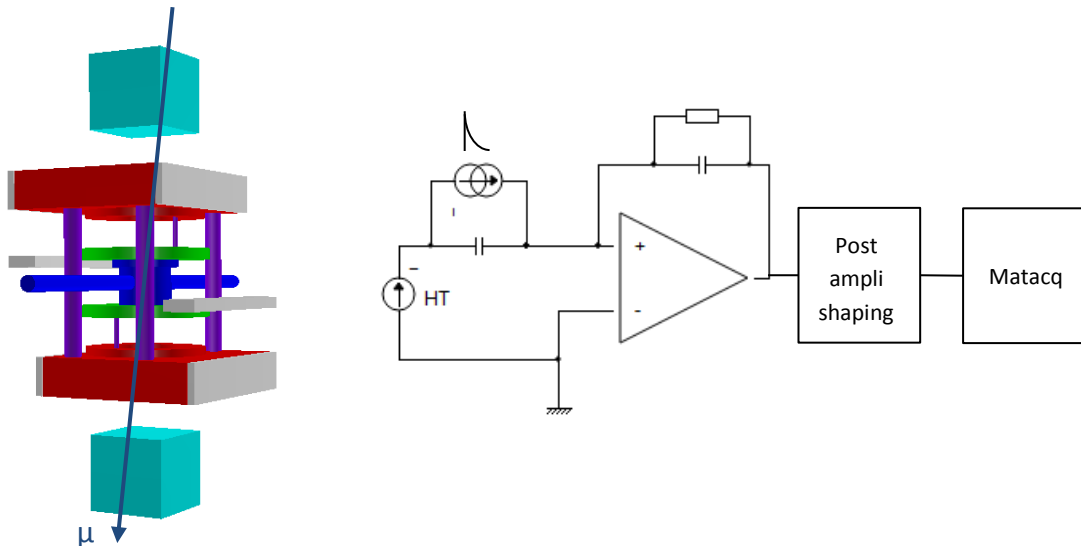


Figure 4-24 : Schéma du tagger muon et schéma électrocinétique équivalent de la lecture de signal dans la cellule

Deux scintillateurs sont placés au-dessus et en dessous de la cellule. La distance entre les deux scintillateurs est de 15 cm. On choisit de mettre un petit scintillateur au-dessus de la cellule, un grand en dessous, pour couvrir toute l'acceptance de la cellule dont la surface active est environ 12mm x 20mm. La cellule placée au centre du dispositif est traversée longitudinalement par des muons d'électrode à électrode. Les électrons produits dériveront sur 12 mm maximum.

Le signal dans la cellule est un signal de charge lu par le préamplificateur Cremat CR1110 suivi d'un amplificateur ORTEC 671 configuré pour un peaking time de 10 μ s. Les signaux provenant des deux scintillateurs ainsi que de la cellule sont enregistrés par la carte d'acquisition MATAcq. On déclenche l'acquisition sur une coïncidence entre les 2 scintillateurs plastiques. La fenêtre de coïncidence est de 30 ns.

4.3.2.2.1 Analyse des signaux produit par une cellule remplie de TMSi purifié 4A

- Conditions des runs muons

Comme le taux de comptage en coïncidence est faible, la prise de données s'effectue durant la nuit mais le plus souvent sur un week-end pour obtenir une statistique suffisante pour l'analyse. On mesure en moyenne un taux de comptage d'environ 0.65 à 0.70 évènements par minute.

L'impulsion de la cellule est mise en forme par l'amplificateur shaper. Le MATAcq échantillonne à 100 MHz ce qui permet d'acquérir sur une fenêtre de 25 μ s après le passage du muon signé par la coïncidence des deux scintillateurs.

- Evaluation du bruit de mesure

Pour évaluer le bruit de ligne de base dans les conditions d'acquisition on acquiert 10000 évènements déclenchés aléatoirement en 8 min.

- Analyse des pulses

L'amplitude d'un pulse est définie comme étant la valeur maximale du pulse moins la valeur de la ligne de base (qui est calculée sur les 25 échantillons précédant le déclenchement des scintillateurs). Le temps d'arrivée d'un pulse est défini comme le temps à la valeur maximale du pulse. Celle-ci est estimée en regroupant les bins du signal 10 par 10 et en moyennant puis en sortant la valeur maximale. La Figure 4-25 montre la forme d'un pulse de grande amplitude. Dans la suite de l'analyse il sera nécessaire de trouver un meilleur estimateur pour calculer la charge déposée et sa position en temps.

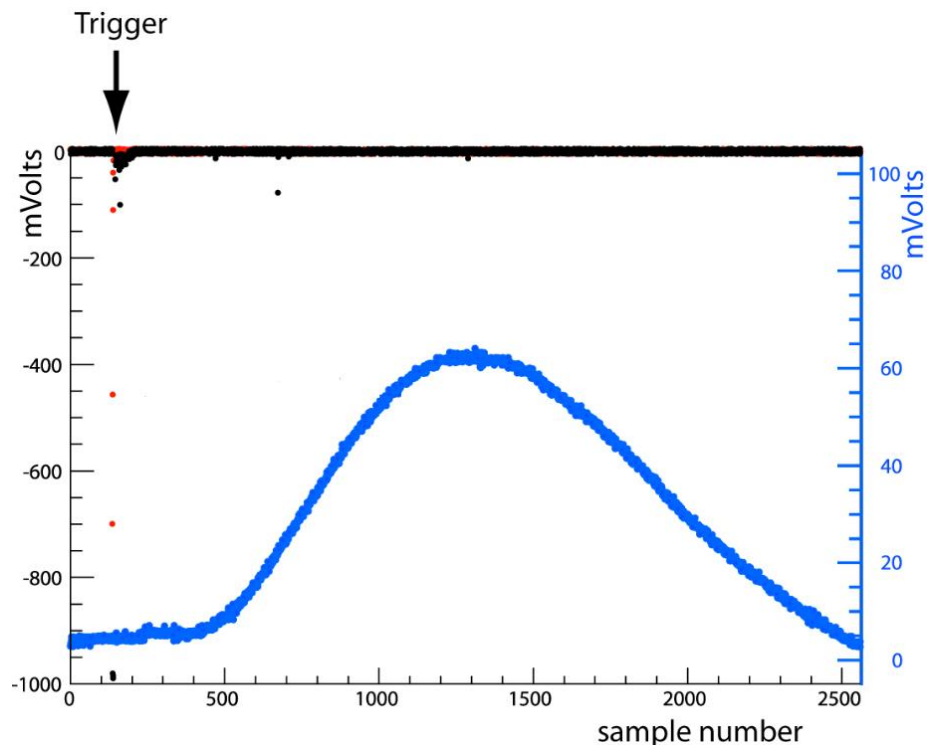


Figure 4-25 : Signal typique d'un tagger muon avec le signal de charge post amplificateur

Un run de quatre jours a été effectué avec un champ électrique dans la cellule de 4167 V/cm (5000 V sur une distance de 1.2 cm) suivi d'un run de bruit sur un déclenchement aléatoire du signal. Le taux d'acquisition du run muon a été de 0.67 coïncidences par minute avec un scintillateur de 2*2 cm² au-dessus de la cellule et un de 10*10 cm² en dessous.

- Analyse de bruit

Le plot de gauche de la Figure 4-26 montre une distribution en temps d'arrivée du maximum du signal qui est plate mais nous avons deux maxima au début et en bout de fenêtre du MATACQ. Nous regardons donc plus précisément les histogrammes en amplitude du signal et bruit correspondants dans 3 fenêtres d'arrivée du signal : [0 μ s, 2 μ s], [2 μ s, 22 μ s] et [22 μ s, 25.6 μ s].

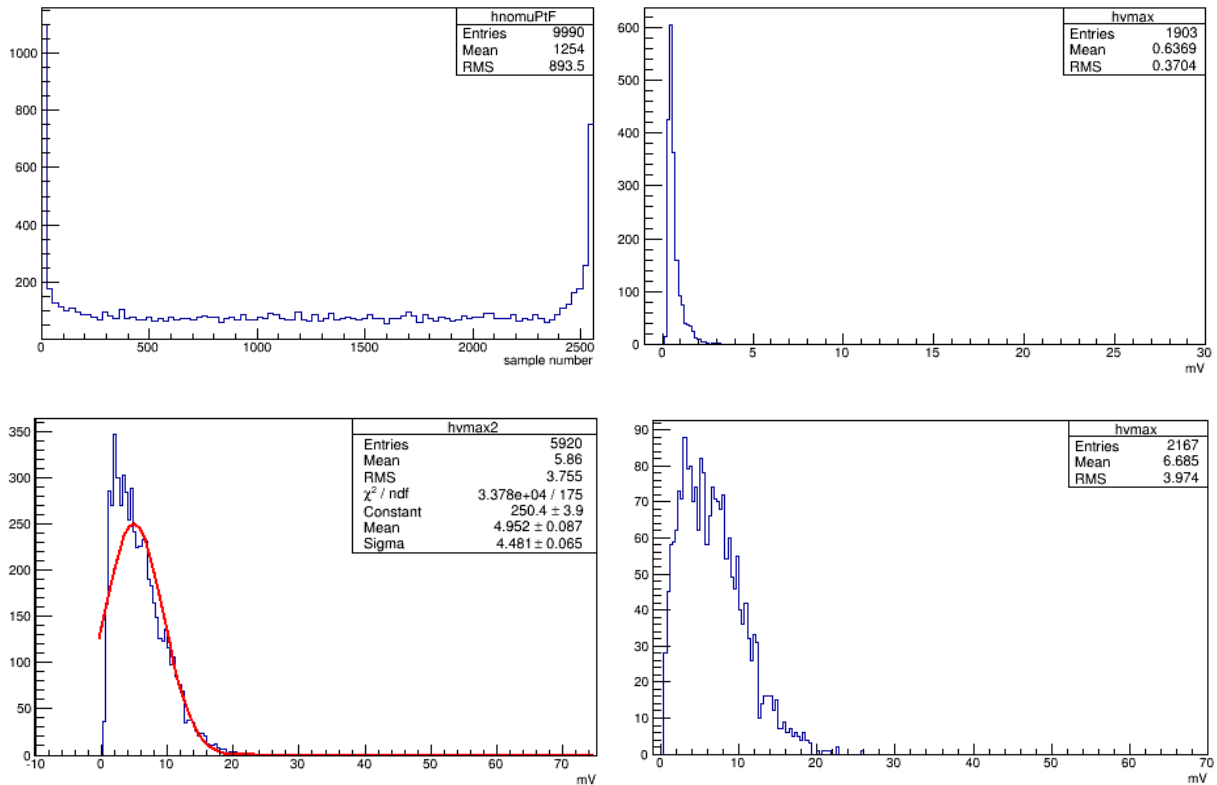


Figure 4-26 : Distribution en temps (10 ns/sample) du run bruit TMSi purifié 4A (en h. à g.) et amplitudes correspondantes dans les fenêtres [0 μ s, 2 μ s] (en h. à d.), [2 μ s, 22 μ s] (en b. à g.), et [22 μ s, 25.6 μ s] (en b. à d.)

On voit que le bruit est différent selon le temps d'arrivée des signaux.

La première fenêtre contient des événements « monotones décroissants » dont le maximum est situé en début d'échantillon. La ligne de base étant calculée comme la moyenne de l'amplitude sur les 25 échantillons précédant le trigger les valeurs d'amplitude du maximum et de la ligne de base de l'échantillon sont proches. L'amplitude maximale correspondant à la différence entre le maximum mesuré et la ligne de base celle-ci sera proche de 0 pour les événements dans la fenêtre de temps [0 μ s, 2 μ s].

La troisième fenêtre [22 μ s, 25.6 μ s] contient les événements « monotones croissants » à l'inverse de la première fenêtre.

Dans les deux cas ces événements monotones n'ont pas de sens pour une recherche de signal muon.

En conséquence, on retient pour la suite de cette analyse les événements dont la fenêtre d'arrivée en temps est située entre 2 et 22 μ s. Nous remarquons dans cette fenêtre que le bruit est gaussien et caractérisé par son écart type de 4.48 mV soit environ 220 électrons (la calibration de la chaîne électronique donne 50 électrons/mV pour ce run).

- Analyse des données

5639 événements ont été acquis. La Figure 4-27 montre le temps du maximum du signal par rapport au déclenchement et le spectre d'amplitude du signal dans la fenêtre [2 μ s, 22 μ s] pour s'affranchir des événements aberrants en début et fin de fenêtre du MATACQ.

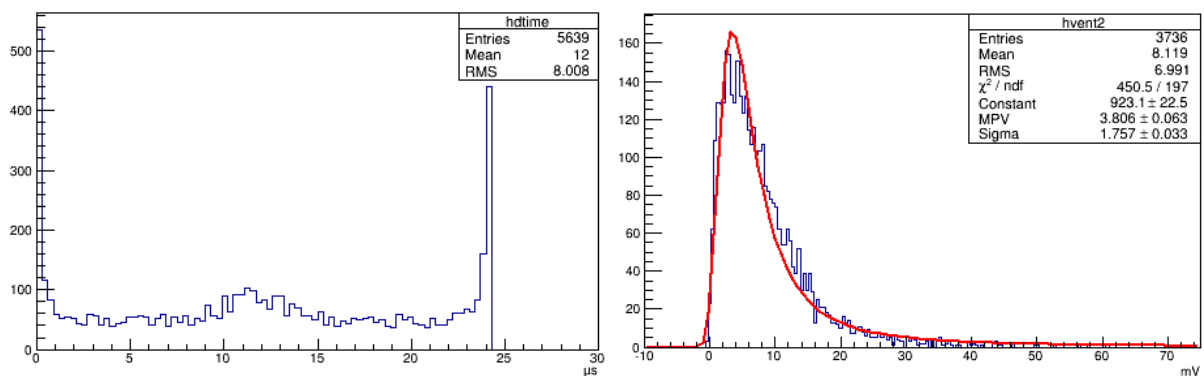


Figure 4-27 : Distribution en temps et amplitude du signal du run muon TMSi purifié 4A dans la fenêtre [2 μ s, 22 μ s]

La bosse autour de 12 μ s que l'on voit sur le plot de gauche signe la présence d'électrons qui dérivent dans le champ, en effet, le signal est mis en forme par l'amplificateur (10 μ s) avec un retard préprogrammé de 2 μ s. Le spectre d'amplitude maximum ressemble à un spectre de bruit mais la longue queue qui s'étend jusqu'à 70 mV indique la présence d'un signal d'ionisation.

Pour enrichir le lot d'évènements en signal, on sélectionne ceux dont le temps du maximum est dans la bosse (entre 8 et 16 μ s). Dans la Figure 4-28 on montre la comparaison en amplitude de signal entre les données et le bruit dans la région [8 μ s, 16 μ s].

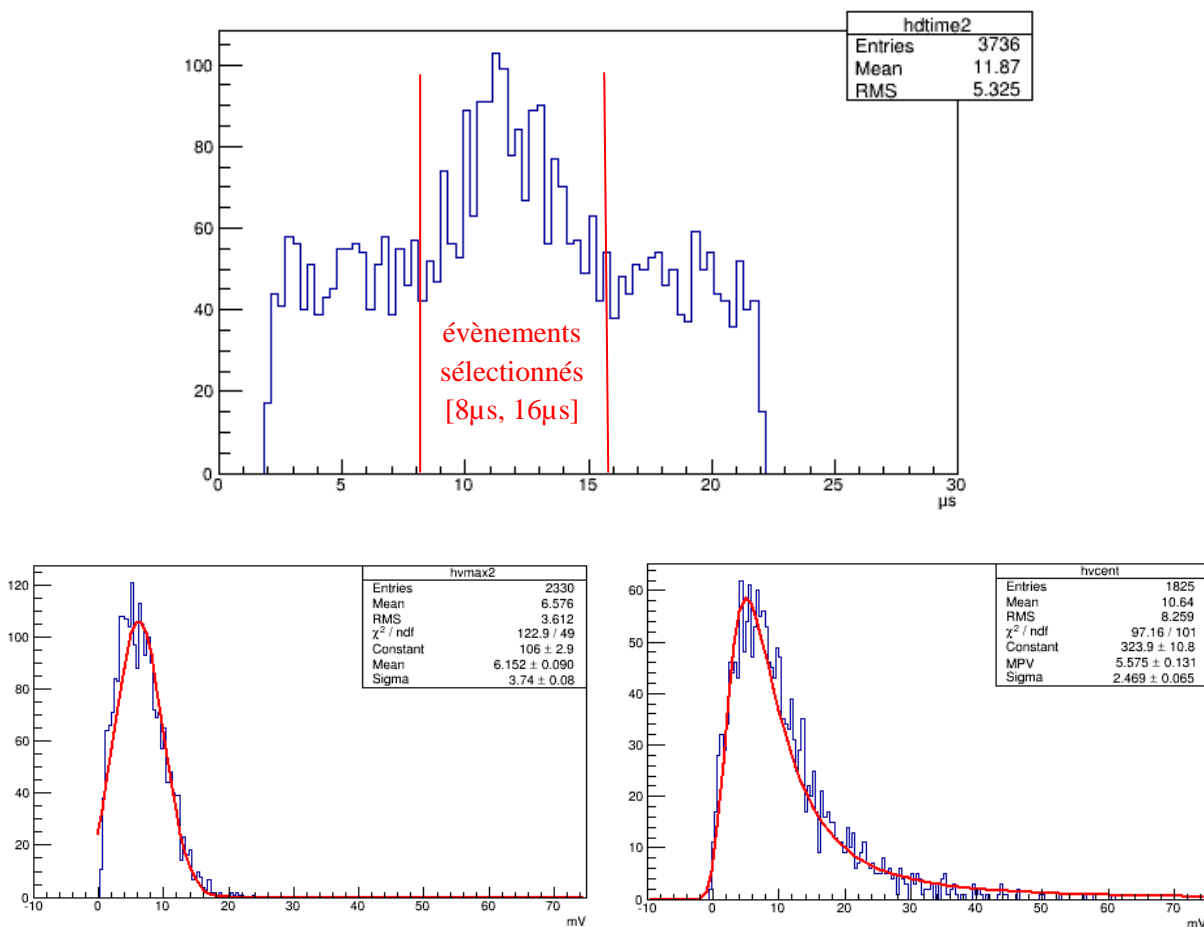


Figure 4-28 : Run TMSi purifié 4A : Fenêtre en temps maximale du signal sélectionnée (en h.) ; Spectre d'amplitude du bruit (à g.) et du signal (à d.) dans la fenêtre [8 μ s, 16 μ s].

Afin de normaliser le spectre de signal par rapport au spectre de bruit pour pouvoir les soustraire, nous procédons comme suit :

- Nous comptons le nombre d'évènements présents dans deux zones « hors signal » de l'histogramme en temps du signal, les zones [2 μ s, 8 μ s] et [16 μ s, 22 μ s].
- Nous faisons la moyenne des valeurs obtenues dans ces deux intervalles
- Nous faisons le même calcul à partir des mêmes intervalles dans l'histogramme en temps du bruit
- Nous obtenons le facteur de normalisation avec le rapport des moyennes de bruit entre le run bruit et le run signal

Le facteur de normalisation obtenu par cette méthode nous donne 1.87 ± 0.11 .

On obtient ensuite le spectre du nombre d'électrons collectés en soustrayant bin à bin la distribution de bruit au signal après normalisation. Le signal mesuré est d'environ 674 électrons ce qui correspond à 2.5 sigmas du bruit.

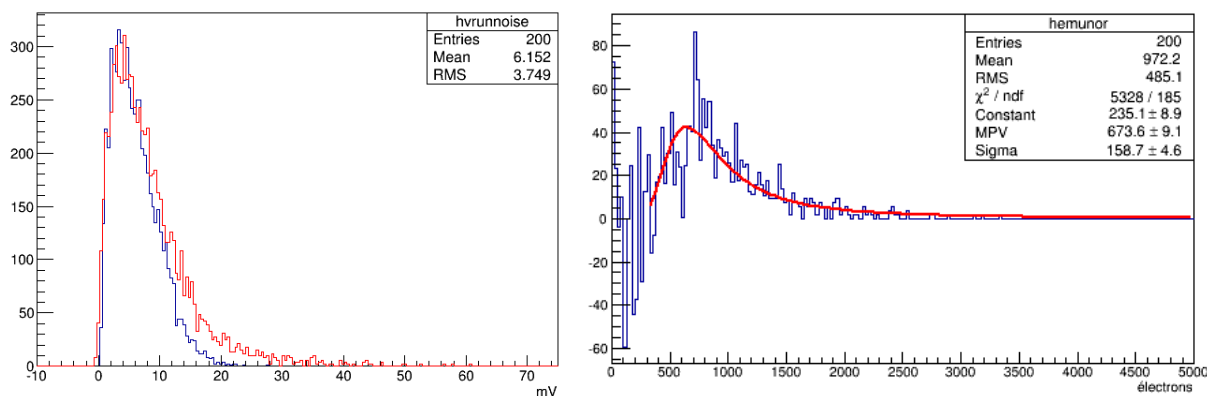


Figure 4-29 : Histogrammes de muons (en rouge) et run bruit (en bleu) (à g.) et soustraction des deux (à d.) dans le TMSi purifié 4A

Comme expliqué dans le paragraphe 4.1.3, le nombre d'électrons libres créés lors de la traversée de la chambre par une particule ionisante est :

$$N_{0\text{libres}} = E_{\text{dep}} * G_{fi}(E)$$

Avec les valeurs du TMSi :

- $E_{\text{dep}} = 1.319 (\pm 0.009) * 10^6$ eV
- $G_{fi} (4167 \text{ V/cm}) \sim 0.7$

On trouve $N_{0\text{libres}} = 9230 \pm 63$ électrons

Le nombre d'électrons équivalents collectés dans un liquide pur serait donc égal à $N_{0\text{libres}}/2 = 4620 \pm 32$ électrons.

Le faible temps de vie des électrons dans le TMSi purifié 4A limite spectaculairement la collecte des charges.

- Evaluation de la pureté du liquide

Nous connaissons :

- Le nombre d'électrons N collectés sur 12 mm de gap
- Le nombre d'électrons N_{libres} qui ont été créés par le passage du muon (G_{fi} publié)

On peut déduire le libre parcours moyen des électrons dans le TMSi et la durée de vie des électrons puisqu'on connaît leur mobilité dans le TMSi en utilisant l'Équation 4-2.

Le libre parcours moyen des électrons est donné par :

$$\lambda = \mu E \tau$$

Avec :

- λ = Libre parcours moyen de l'électron dans le liquide (cm)
- μ = Mobilité des électrons dans le liquide ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
- E = Champ électrique (V/cm)
- τ = Temps de vie des électrons dans le liquide (s)

On calcule la valeur de λ qui reproduit N_e collecté selon l'Équation 4-2. On trouve $\lambda = 0.73$ mm et $\tau = 211$ ns. Une analyse plus détaillée montre que le temps de vie des électrons a diminué d'environ 20 ns par jour au cours du run soit l'équivalent de 80 électrons (Figure 4-30). Ceci peut être dû à une microfuite contaminant le liquide au cours du temps ou plus certainement à une « passivation » de la cellule. En effet, malgré toutes les précautions de montage des cellules en environnement ultrapropre une légère contamination des pièces en surface due à l'air ambiant ne peut être évitée. Le TMSi étant un excellent solvant, il va « nettoyer » les différentes surfaces de la cellule entraînant une pollution du liquide. C'est pourquoi le fait de passiver la cellule pendant plusieurs jours avec le liquide avant de la remplir de nouveau avec un liquide purifié est envisagé.

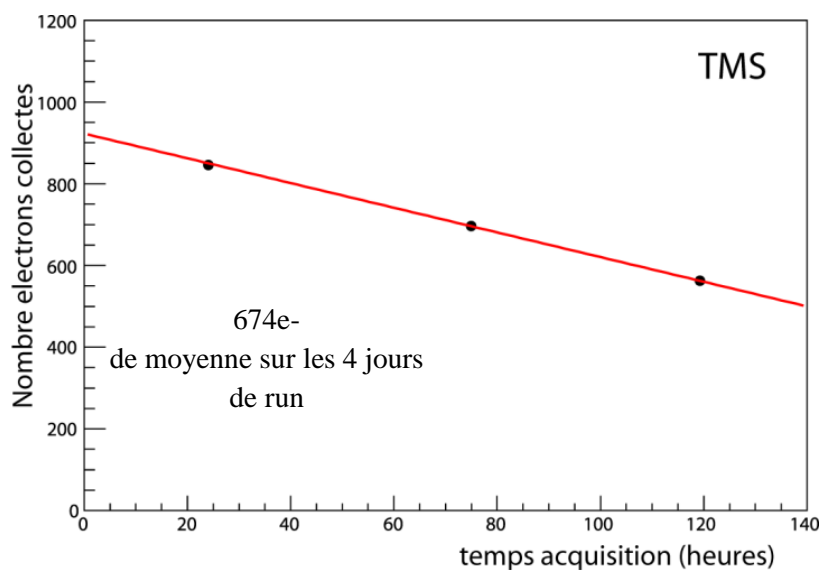


Figure 4-30 : Perte du nombre d'électrons équivalents collectés en fonction du temps au cours du run

- Comparaison avec notre mesure de courant d'ionisation

Tout d'abord, pour pouvoir comparer la mesure en courant avec celle en impulsion, il faut déduire le nombre d'électrons équivalents collectés que nous aurions dû avoir le jour de la mesure en courant. En effet, celle-ci a eu lieu 6 jours avant la mesure en impulsion. On extrapole linéairement la courbe de la Figure 4-30 pour remonter au jour de la mesure en courant, on trouve alors 1100 électrons équivalent collectés, qui correspondent à une durée de vie de 363 ns.

Le G_{fi} obtenu par la mesure du courant d'ionisation était de 0.123. Le nombre de charges équivalentes collectées attendues en impulsion par la mesure en courant est :

$$N_{charges\ collectées}(t = t_d) = E_{dep} G_{fi}(E)$$

On obtient 1600 charges libres équivalentes collectées comprenant la contribution des électrons mais aussi des ions, la mesure en courant ne pouvant distinguer les deux contributions. La mesure en charge donne 1100 électrons équivalents collectés. Or dans une chambre d'ionisation la charge induite dépend des électrons mais aussi des ions. Si on prend en compte la contribution des ions nous devrions obtenir une charge de $1100 * 2 = 2200$ charges libres équivalentes collectées.

La mesure en courant sous-estime donc le nombre de charges induites dans la chambre. Cela s'explique par le faible niveau de pureté du liquide comme expliqué au paragraphe 4.1.4. En effet, lorsque les électrons sont capturés par des impuretés électronégatives dans le liquide, celle-ci se transforment en anions. Or ces anions ayant une mobilité beaucoup plus faible dans le liquide que les électrons, ils vont avoir une forte probabilité de se recombiner avec un cation du milieu. Lorsque cela se produit, la charge électrique disparaît et le courant résultant diminue. Cet effet est donc uniquement visible en mesure de courant DC où le devenir des électrons capturés joue un rôle.

- Synthèse et conclusion

On parvient à détecter les muons dans la cellule TMSi purifié 4A. Cependant, le temps de vie est encore insuffisant pour notre application. Nous sommes limités par trois facteurs principaux :

- Le vide du banc statique qui est limité à 1.10^{-6} mbar.
- La propreté en salle de mesure qui pourrait être optimisée pour se rapprocher d'une salle blanche
- Certaines impuretés contenues dans le TMSi qui n'ont pas été adsorbées par le tamis 4A poudre

Afin de pouvoir réévaluer les paramètres d'ionisation de ce liquide et les comparer aux valeurs publiées, une purification améliorée est en cours, ainsi que l'analyse du temps de vie par la méthode d'empilement.

4.3.2.2.2 Mesures TMBi purifié

Une mesure en impulsion avec un champ électrique de 4167 V/cm a été effectuée avec du TMBi passé au travers de zéolithes 4A en phase gazeuse (banc « dynamique »), un passage tamis à température ambiante suivie de deux passages tamis à froid (-5 °C).

- Analyse de bruit

La Figure 4-31 montre respectivement :

- Une distribution en temps d'arrivée du signal plat. On retrouve les évènements aberrants en début et bout de fenêtre du MATACQ comme pour le TMSi
- les distributions de bruit pour chaque tranche de temps d'arrivée du signal.

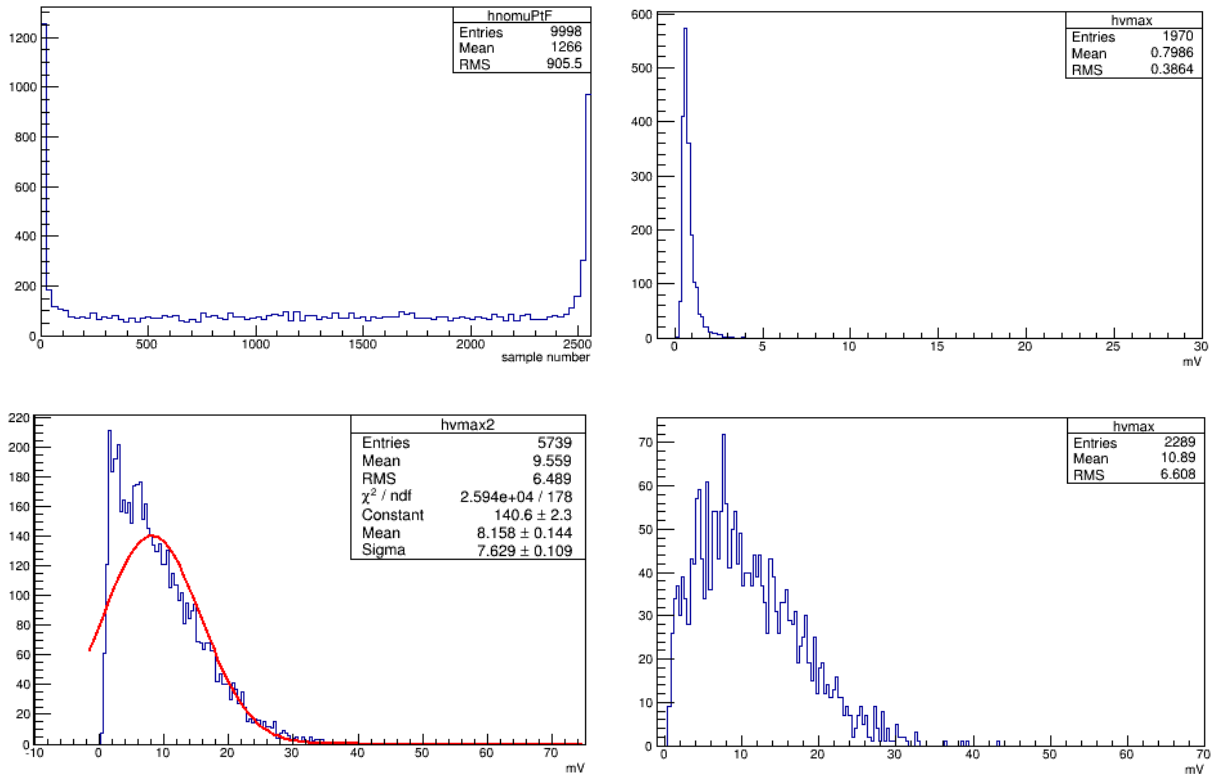


Figure 4-31 : Distribution en temps du run bruit TMBi trois fois purifié (en h. à g.) et amplitudes correspondantes dans les fenêtres [0 μ s, 2 μ s] (en h. à d.), [2 μ s, 22 μ s] (en b. à g.), et [22 μ s, 25.6 μ s] (en b. à d.)

On voit que comme dans le cas du TMSi la forme du bruit diffère selon la tranche de temps sélectionnée avec les évènements d'amplitude monotones décroissants (en début de fenêtre MATACQ) et croissants (en fin de fenêtre MATACQ). Néanmoins, dans la fenêtre centrale, le bruit dans le run est plus important en raison d'une dégradation du banc de test toujours incomprise. On a mesuré un gain de 50 électrons/mV pour ce run soit 420 électrons de bruit pour la tranche en temps centrale. Une mise à jour est en cours.

- Analyse des données

13445 évènements ont été acquis. La Figure 4-32 montre le temps du maximum du signal par rapport au déclenchement et le spectre d'amplitude du signal dans la fenêtre [2 μ s, 22 μ s].

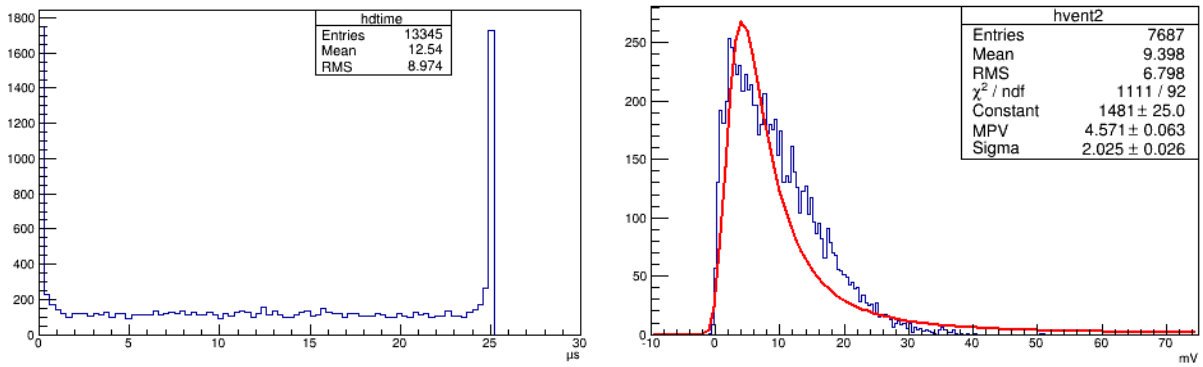


Figure 4-32 : Distribution en temps et amplitude du signal du run TMBi trois fois purifié

A la différence du TMSi, on note l'absence d'une bosse significative dans l'histogramme en temps. La distribution est plate comme pour le bruit. Quand on sélectionne la partie centrale en temps du MATACQ soit l'intervalle $[8\mu\text{s}, 16\mu\text{s}]$, le spectre en amplitude des signaux obtenu dans les données comparé au bruit pris dans le même intervalle est montré en Figure 4-33 :

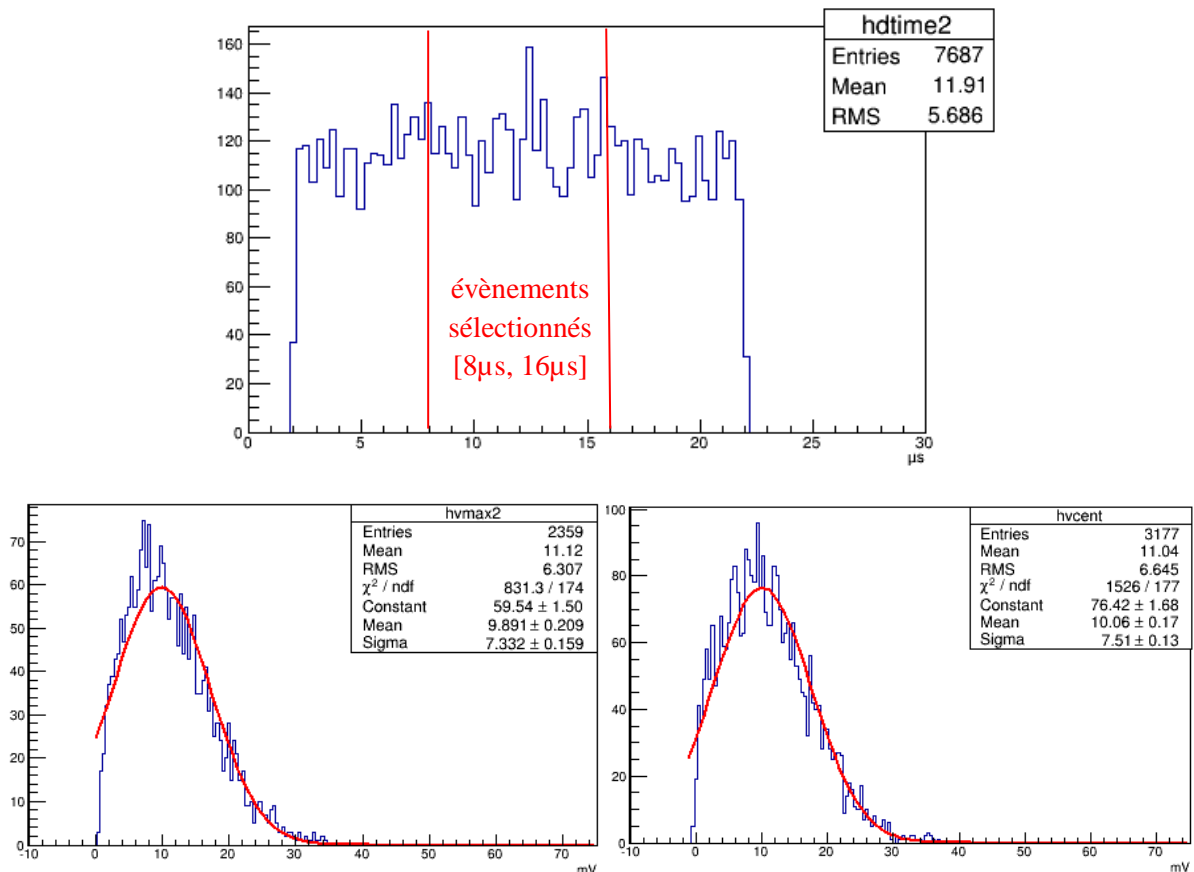


Figure 4-33 : Run TMBi purifié trois fois : Fenêtre d'arrivée en temps du signal sélectionnée (en h.) ; Spectre d'amplitude du bruit (à g.) et du signal (à d.) dans le fenêtre $[8\mu\text{s}, 16\mu\text{s}]$.

Le facteur de normalisation obtenu avec la même méthode que pour le run TMSi est de 0.75 ± 0.03 . En soustrayant les deux signaux bin à bin après renormalisation nous obtenons l'histogramme de la Figure 4-34.

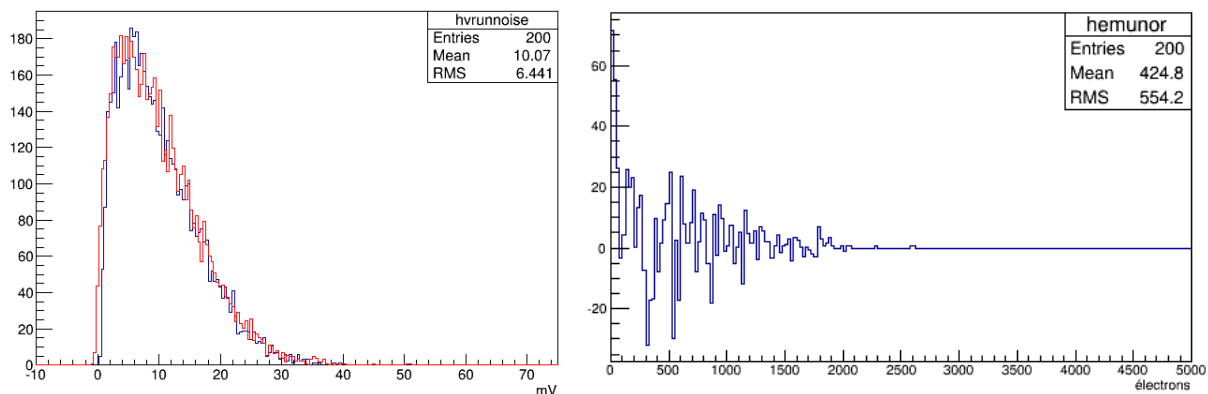


Figure 4-34 : Histogrammes de muons (en rouge) et run bruit (en bleu) (à g.) et soustraction des deux (à d.) dans le TMBi purifié trois fois

Le spectre des données du signal est compatible avec le bruit. Nous n'avons pas de signaux muons significatifs qui sortent du bruit sur le run TMBi trois fois purifié.

- Comparaison avec notre mesure de courant d'ionisation

Le G_{fi} obtenu par la mesure du courant d'ionisation était de 0.028 ± 0.001 . L'énergie déposée donnée par le Monte Carlo donne 3.345 MeV. En calculant le nombre d'électrons attendu en impulsion par la mesure du courant d'ionisation on s'attend donc à :

$$N_{e^- \text{ collectés}}(t = t_d) = \frac{E_{dep}}{2} G_{fi}(E)$$

On obtient 468 ± 17 électrons ce qui est compatible avec le bruit de l'électronique. Une diminution de celui-ci est donc nécessaire pour espérer une mesure significative sur le TMBi avec ce niveau de pureté.

- Synthèse et conclusion

L'absence de signaux muons dans le TMBi est préoccupante, la petitesse du G_{fi} mesuré avec les courbes de courant (de l'ordre de 0.03) et les impuretés dans le liquide ont du mal à expliquer l'absence totale de queues de Landau dans le spectre en amplitude.

Il est possible que le G_{fi} mesuré soit uniquement dû aux mouvements des ions en raison d'un très faible temps de vie des électrons (hypothèse de liquide impur).

En supposant que le liquide soit pur, si on ne voit pas de signaux muons il y a deux explications possibles :

- Le G_{fi} intrinsèque du TMBi est faible alors les signaux muons sont dans le bruit (hypothèse pessimiste)
- La mobilité des électrons dans le TMBi est faible et le signal doit être intégré sur une plus grande durée, l'amplificateur ORTEC 671 ayant un peaking time réglé sur 10 μ s

De plus, en général, plus la mobilité est grande plus le $G_{fi}(0)$ sera grand [57]. Le $G_{fi}(0)$ dépend de la distance de séparation des électrons et ions. Elle est liée à la vitesse de thermalisation des électrons épithermiques alors que la mobilité est reliée à la diffusion des électrons thermiques. La corrélation entre

μ et $G_{fi}(0)$ généralement constatée dans les liquides organométalliques montre que les transports des électrons épithermiques et thermiques sont étroitement liés.

Un inventaire des valeurs de G_{fi} dans les liquides organiques a été publié par Allen [162] et des valeurs de mobilité électronique par Schmidt [60].

De ces deux publications nous pouvons tirer les conclusions que dans les liquides non polaires, le G_{fi} et la mobilité sont d'autant plus importants que la molécule est sphérique. En effet, les tétraméthyles ont des valeurs de G_{fi} et mobilité plus importantes que les diméthyles. De plus, lorsque la longueur de la chaîne centrale augmente, les G_{fi} et mobilité diminuent. L'effet est le même en remplaçant les groupes méthyles par des groupes éthyles.

Ces différentes observations nous confortent dans l'idée que le TriméthylBismuth devrait posséder des caractéristiques suffisantes pour notre application avec son atome central de Bismuth relié aux trois groupes méthyles qui lui confèrent une forme plutôt pyramidale [163]. L'hypothèse d'un liquide pas assez pur expliquant l'absence de signaux en impulsion reste l'explication que nous privilégierons pour l'instant. Nous poursuivrons donc nos efforts sur la purification du liquide et avons anticipé les futurs développements à réaliser pour la suite du projet. C'est le sujet du dernier chapitre de ce manuscrit.

5 FUTURS DEVELOPPEMENTS

Nous avons espéré au début de ma thèse parvenir assez vite aux mesures en impulsion avec une chambre d'ionisation avec grille de Frisch. Les difficultés rencontrées au fur et à mesure de notre travail nous ont mené à nous focaliser dans un premier temps sur la cellule G_{fi} et aux mesures avec muons atmosphériques. En revanche, j'ai pu mettre en place la simulation de notre cellule test de mesure en impulsion de charge. Ce sont les résultats que je vais vous présenter en première partie de ce dernier chapitre.

5.1 Cellule TVie

Une cellule de mesure d'impulsion de charge (dite « cellule TVie » dont le schéma est montré en Figure 5-1) a été conçue pour permettre une mesure de spectre de source γ dans le détecteur. De cette mesure nous pourrions déduire les paramètres d'ionisation du liquide (G_{fi} , mobilité) et mesurer une résolution en énergie du détecteur.

5.1.1 Conception

Elle est pratiquement identique à la cellule G_{fi} à la différence qu'une des rondelles d'inox a été remplacée par un collecteur de charge en or de 1 cm^2 entouré d'un anneau de garde afin d'homogénéiser les lignes de champ électrique dans la zone sensible du corps de chambre (Figure 5-2).

Les dépôts métalliques sur saphir ont été réalisés par L. Dumoulin et L. Bergé de l'IN2P3/CSNSM d'Orsay.

De plus une grille de Frisch (formée de barreaux de $50 \mu\text{m}$ de diamètre au pas de $500 \mu\text{m}$ visible en Figure 5-3) a été ajoutée à une distance de 2 mm de l'anode séparant ainsi la cellule en deux parties : une zone de dérive entre la cathode et la grille et une zone de champ entre la grille et l'anode.

La sortie du signal, la mise à la masse de l'anneau de garde et la mise sous tension de la grille de Frisch et de la cathode se font à l'aide de clous en inox et de trous traversant hermétiques.

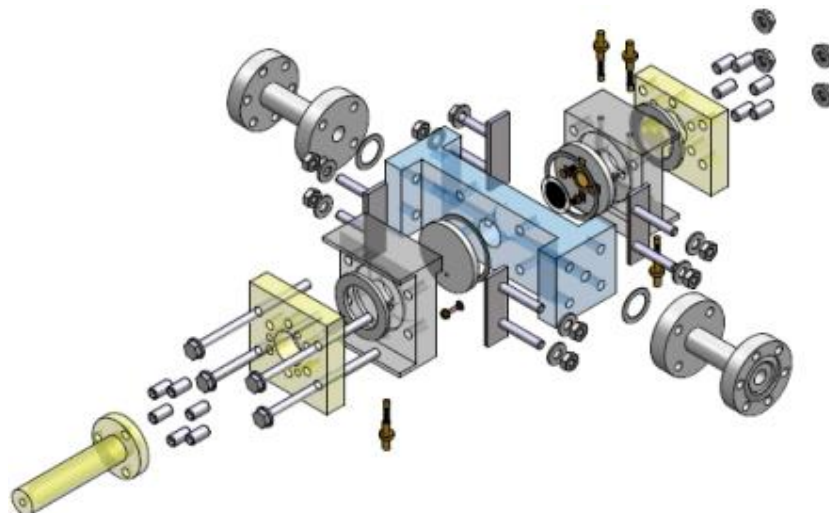


Figure 5-1 : Mécanique de la cellule de mesure d'impulsion de charge

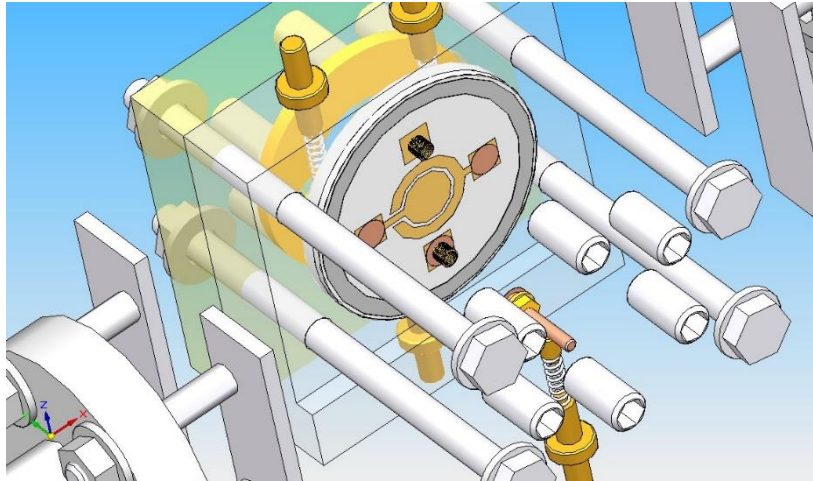


Figure 5-2 : Anode avec anneau de garde et arrivée de tension de la grille de Frisch

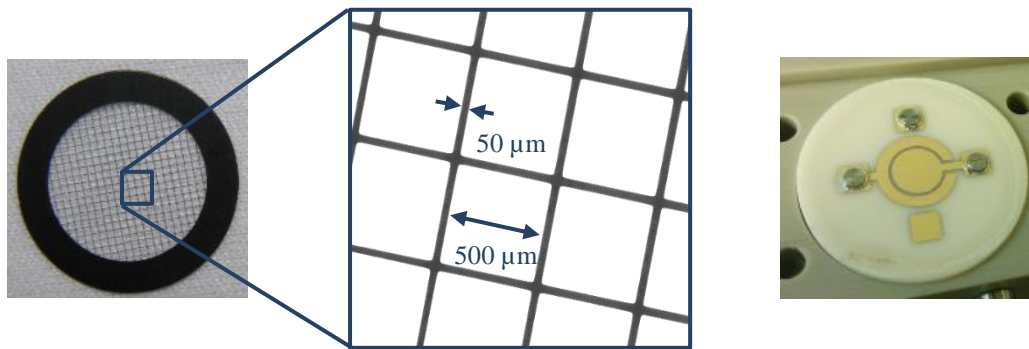


Figure 5-3 : Photos de la grille de Frisch (à g.), et anode (à d.)

5.1.2 Caractéristiques de la grille de Frisch

Comme expliqué au paragraphe 3.3, la grille de Frisch permet de s'affranchir de l'induction de la dérive des ions sur le signal et de rendre indépendant le signal de la position d'interaction dans l'espace entre la cathode et la grille.

L'inefficacité σ de la grille de Frisch a été définie par Bunemann [49] et traduit l'effet d'induction de signal dû aux mouvements des charges dans l'espace de dérive malgré la présence de la grille. Elle se calcule ainsi :

$$\sigma \equiv \frac{\Delta E_{grille}}{\Delta E_{dérive}} = \frac{l}{l + p}$$

$$l = \frac{d}{2\pi} \left(\frac{1}{4} \rho^2 - \log(\rho) \right)$$

$$\rho = 2\pi \frac{r}{d}$$

Où :

- r = Rayon des barreaux de la grille (50 μm)
- d = Pas de la grille (500 μm)
- p = Distance entre la grille et l'anode (2 mm)

Nous pouvons également calculer le rapport minimal Z_{\min} nécessaire entre le champ de grille et le champ de dérive pour obtenir une transparence de la grille de 100%, c'est-à-dire pour que tous les électrons arrivant au niveau de la grille puissent la traverser. Ce rapport se calcule ainsi :

$$Z_{\min} = \frac{E_{\text{grille}}}{E_{\text{dérive}}} = \frac{1 + \rho}{1 - \rho}$$

Nous calculons dans notre configuration une inefficacité $\sigma = 0.0206$ et un rapport minimum des champs de 1.916. En réalité, le rapport minimum est légèrement plus élevé car Bunemann et al. n'ont pas pris en compte la diffusion des électrons dans leur calcul [124]. De ce fait, la communauté s'accorde à utiliser un rapport de 3.

5.1.3 Simulation

La modélisation des différents spectres obtenus dans la cellule TVie a été réalisée à l'aide de GEANT4.

5.1.3.1 Modélisation des sources

- Cobalt 60

La modélisation de la source de Cobalt 60 est identique à celle du paragraphe 4.2.3.

- Sodium 22

Le ^{22}Na est un émetteur β^+ accompagné par un γ de 1.274 MeV (Figure 5-4). Ici, on ne considèrera que l'émission β^+ afin de simuler la résolution de notre détecteur pour des γ de 511 keV qui est le but ultime du détecteur ionisation.

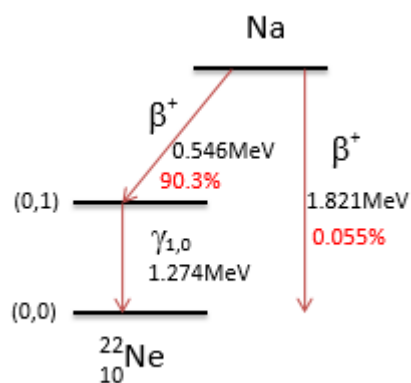


Figure 5-4 : Schéma de désintégration du sodium 22

On génère les positons selon leur spectre d'émission [164].

On utilise pour cela la technique d'échantillonnage numérique de von Neumann qui se déroule en deux étapes :

- 1) On ajuste le spectre publié au moyen d'une fonction polynomiale (Figure 5-5)
- 2) On tire aléatoirement dans cette distribution en utilisant l'algorithme de von Neumann

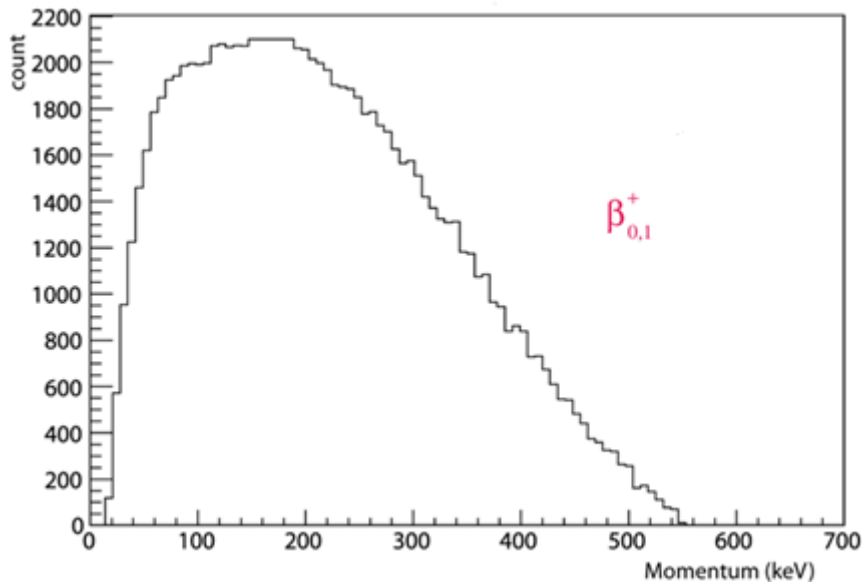


Figure 5-5 : Spectre d'émission β^+ du sodium 22 reconstitué par échantillonnage numérique

Ce positon va ensuite se désintégrer en deux γ de 511 keV. La position et la cinématique de ce processus sont laissées à la charge de GEANT4.

Les spectres simulés suivants ont été réalisés en générant 10 millions d'évènements.

5.1.3.2 Modélisation du bruit électronique

Le bruit électronique est modélisé par :

$$noise = pedestal + a * \sigma_{noise}$$

Avec :

- pedestal = Offset du signal de charge dans la cellule
- σ_{noise} = Bruit RMS (électrons)
- a = Nombre aléatoire généré suivant une distribution gaussienne de moyenne 0 et de sigma 1

Ce bruit est ensuite ajouté à la charge induite sur l'anode lors de chaque évènement simulé interagissant dans le détecteur.

5.1.3.3 Spectre d'énergie déposé dans le TMBi par la source de Cobalt 60

Le spectre d'énergie déposée par la source de Cobalt 60 dans le TMBi (déjà montré au paragraphe 4.2.3.4) pour 10 millions d'évènements simulés est le suivant (Figure 5-6) :

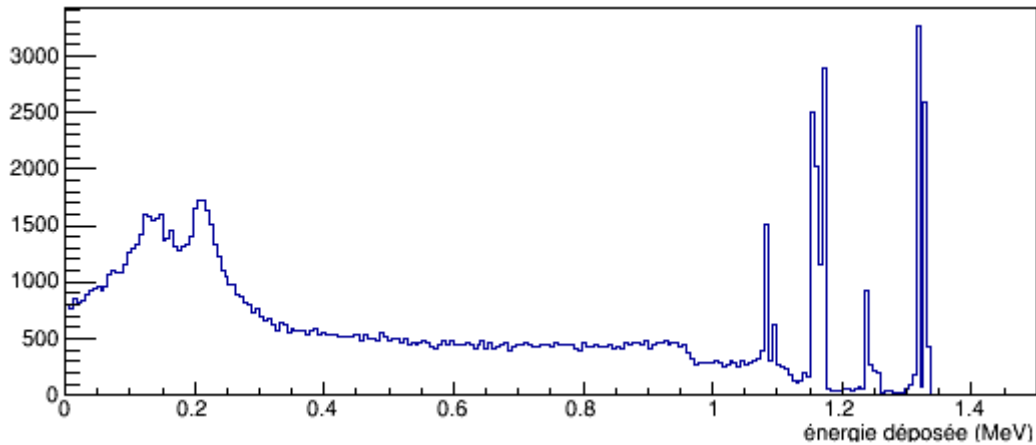


Figure 5-6 : Energie déposée dans le TMBi par la source de Cobalt 60

5.1.3.4 Spectre d'énergie déposée dans le TMBi par la source de Sodium 22

Le spectre d'énergie déposée par la source de sodium 22 dans le TMBi est montré en Figure 5-7.

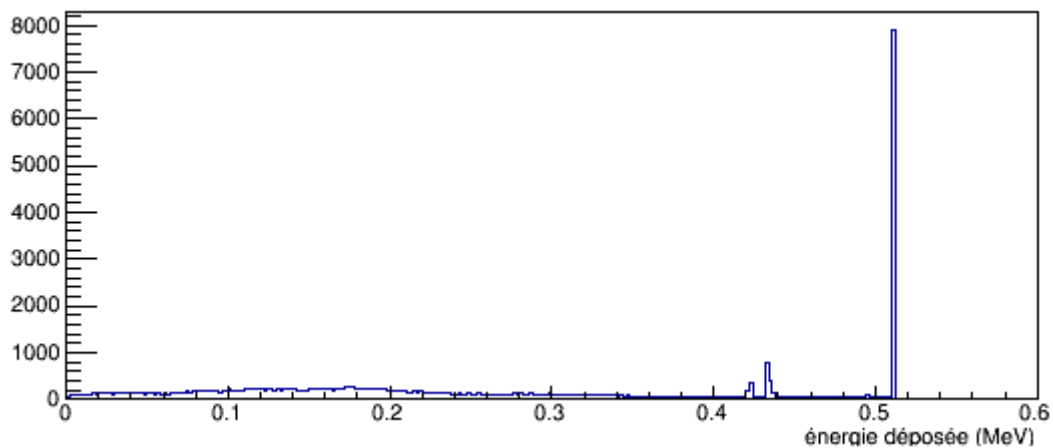


Figure 5-7 : Spectre simulé 511 keV provenant de la désintégration des positons émis par la source de sodium 22

Nous remarquons une nouvelle fois l'intérêt du TMBi en imagerie TEP où nous cherchons à détecter des γ de 511 keV.

En effet, comme expliqué dans la partie 1, la section efficace d'interaction photoélectrique est proportionnelle à $Z^5/E^{3.5}$.

L'atome central de Bismuth dans le TMBi ayant un numéro atomique de 83 et l'énergie du photon incident étant de 511 keV, on calcule alors une fraction photoélectrique du TMBi à 511 keV qui est de 47%. La raie visible sur le spectre autour de 511 keV correspond à l'énergie déposée par l'électron

primaire à laquelle s'ajoute celles provenant des photons de fluorescence X et des électrons Auger comme expliqué au paragraphe 4.2.3.2. Nous récupérons ainsi pratiquement les 511 keV du γ incident. La raie visible aux alentours de 420 keV correspond aux événements dans lesquels un photoélectron de 420 keV provenant de la couche K a déposé son énergie dans le liquide mais où le photon X de fluorescence s'est échappé du détecteur ne déposant donc pas son énergie.

5.1.3.5 Facteurs de dégradation de la résolution en énergie du détecteur

Nous avons simulé au paragraphe précédent la résolution en énergie intrinsèque du détecteur.

Il y a trois phénomènes principaux qui vont dégrader cette résolution : la génération aléatoire de charges, le temps de vie des électrons dans le liquide et le niveau de bruit de l'électronique.

J'ai donc simulé l'influence de ces trois paramètres sur la résolution du détecteur en postulant un G_{fi} de 0.65 et une mobilité électronique de 50 cm²/V.s.

- Influence de la génération aléatoire de charges

D'après le paragraphe 3.4, le nombre d'électrons libres créés dans le liquide qui pourront participer à la dérive de charge est proportionnel à l'énergie déposée dans le liquide selon la formule suivante (on suppose que le nombre d'électrons libres créés suit une distribution gaussienne) :

$$N_{\text{electrons_libres}} = N_{\text{electrons_libres_moy}} + b * \sqrt{N_{\text{electrons_libres_moy}}}$$

$$N_{\text{electrons_libres_moy}} = E_{\text{dep}} * G_{fi}(E)$$

Avec :

- $N_{\text{electrons_libres_moy}}$ = Nombre moyen d'électrons libres créés dans le liquide
- E_{dep} = Energie déposée dans le liquide
- $G_{fi}(E)$ = Rendement de production de charge (Nombre d'électrons libres créés pour 100 eV déposés dans le liquide)
- b = Nombre aléatoire généré suivant une distribution gaussienne de moyenne 0 et de sigma 1

Nous obtenons alors le spectre de la Figure 5-8 pour le nombre d'électrons libres créés dans le liquide :

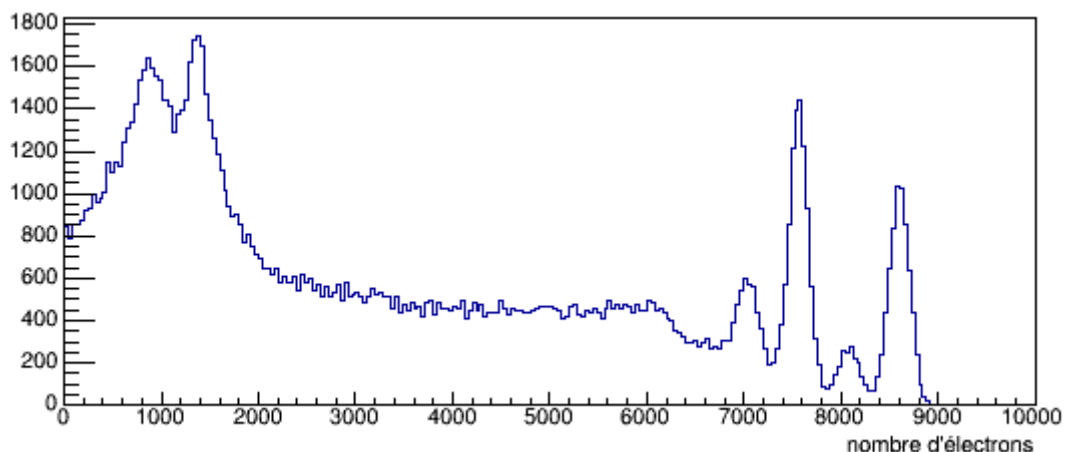


Figure 5-8 : Spectre des électrons libres créés dans le liquide par la source de Cobalt 60

Le fit de chacune des raies nous donne la résolution en énergie du détecteur qui se calcule ainsi :

$$R_{\text{énergie}} = \frac{\sigma(E_{\text{pic}})}{E_{\text{pic}}}$$

Avec :

- $\sigma(E_{\text{pic}})$ = Ecart type de la raie sélectionnée (= FWHM/2.35 pour un ajustement gaussien)
- E_{pic} = Energie moyenne du pic sélectionné

La résolution en énergie intrinsèque du liquide pour les raies à 1.17 et 1.33 MeV du Cobalt 60 est donc (Tableau 5-1) :

Raie	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
1.17 MeV	7557 ± 2.8	108.7 ± 2.6	1.44
1.33 MeV	8604 ± 3.1	105.7 ± 2.8	1.23

Tableau 5-1 : Résolution en énergie intrinsèque du TMBi pour les deux raies K du Cobalt 60

Dans le cas du sodium 22, la génération aléatoire de charges nous donne un spectre en énergie visible en Figure 5-9 :

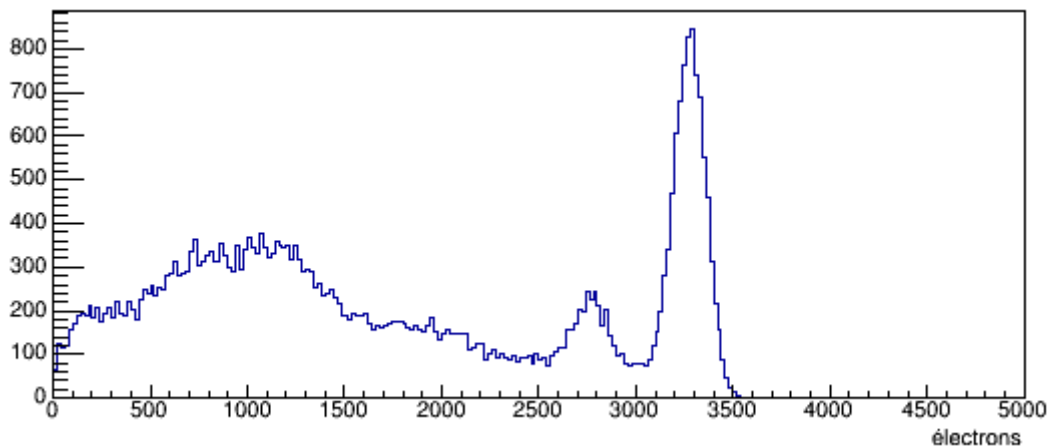


Figure 5-9 : Spectre des électrons libres créés dans le liquide par la source de Sodium 22

Le fit de la raie à 511 keV de l'interaction du γ dans le TMBi nous donne la résolution en énergie du Tableau 5-2 :

Raie	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
511 keV	3316 ± 1.6	62.71 ± 1.35	1.9

Tableau 5-2 : Résolution en énergie intrinsèque du TMBi pour les raies K et L du 511 keV

On remarque que la résolution en énergie du 511 keV est légèrement moins bonne que pour le ^{60}Co . Le nombre de charges créées est deux fois plus faible.

- Influence du temps de vie des électrons sur la résolution du détecteur

Si le liquide est impur, le nombre d'électrons équivalents collectés diminuera et ce d'autant plus que l'interaction se produira loin de la grille dans l'espace entre la cathode et la grille. Si l'interaction a lieu entre la grille et l'anode, la position d'interaction aura une influence sur le signal comme expliqué au paragraphe 3.2.

Les spectres simulés obtenus avec la source de Cobalt 60 avec un temps de vie des électrons respectivement de $1\ \mu\text{s}$ et $50\ \mu\text{s}$ pour un bruit électronique de 100 électrons RMS sont montrés en Figure 5-10 et Figure 5-11.

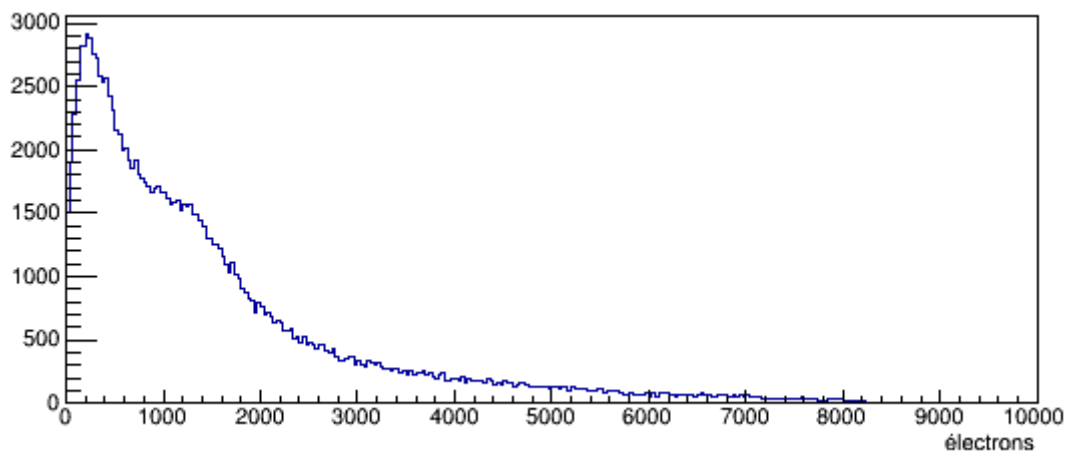


Figure 5-10 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un temps de vie des électrons de $1\ \mu\text{s}$ (source Cobalt 60)

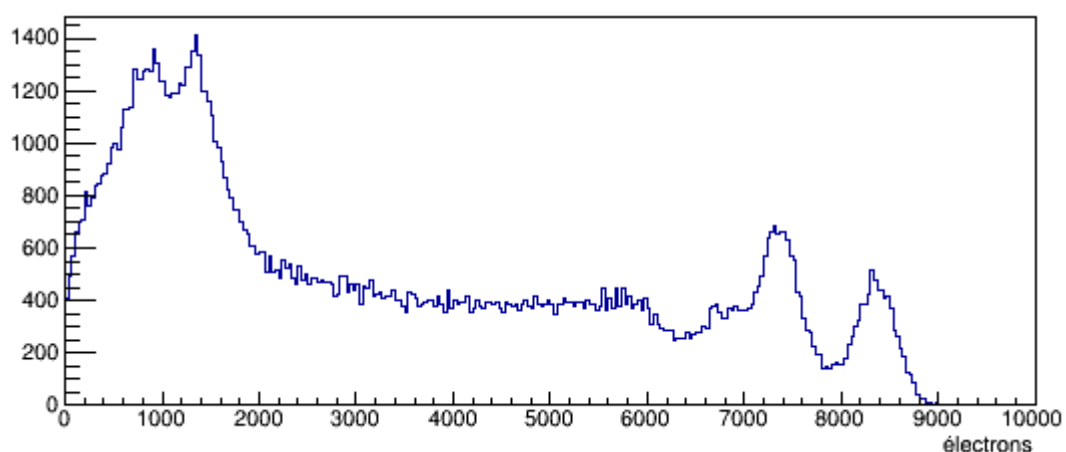


Figure 5-11 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un temps de vie des électrons de $50\ \mu\text{s}$ (source Cobalt 60)

L'influence du temps de vie sur la résolution en énergie est flagrante. Une simulation de la résolution en énergie attendue dans le TMBi pour le pic photoélectrique à 1.33 MeV du Cobalt 60 à différents temps de vie est montrée dans le Tableau 5-3.

Temps de vie des électrons (μs)	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
20	/	/	/
30	8153 \pm 11.1	320.2 \pm 11.1	3.9
40	8252 \pm 8.1	249.9 \pm 8.1	3.0
50	8331 \pm 7.2	227.3 \pm 6.3	2.7
100	8468 \pm 5.2	164.2 \pm 4.0	1.9
∞	8604 \pm 3.1	105.7 \pm 2.8	1.23

Tableau 5-3 : Résolution en énergie pour le Cobalt 60 en fonction du temps de vie des électrons dans le TMBi avec l'exemple de la raie à 1.33 MeV pour un G_{fi} de 0.65 et une mobilité de 50 $\text{cm}^2/\text{V.s}$

On commence à distinguer des pics photoélectriques au-delà de 20 μs . Comme prévu, la résolution en énergie s'améliore avec le temps de vie des électrons.

J'ai effectué la même étude sur le spectre de 511 keV dont les résultats pour la raie K sont montrés en Tableau 5-4.

Temps de vie des électrons (μs)	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
10	2823 \pm 9.1	313.6 \pm 7.9	11.1
20	3081 \pm 5.1	186.8 \pm 4.0	6.1
30	3159 \pm 4.3	155.6 \pm 3.2	4.9
40	3201 \pm 3.7	133.6 \pm 2.7	4.1
50	3216 \pm 3.8	143.9 \pm 3.3	4.5
100	3256 \pm 3.6	133.8 \pm 2.8	4.1
∞	3316 \pm 1.6	62.71 \pm 1.35	1.9

Tableau 5-4 : Résolution en énergie pour le spectre 511 keV en fonction du temps de vie des électrons dans le TMBi avec l'exemple de la raie K pour un G_{fi} de 0.65 et une mobilité de 50 $\text{cm}^2/\text{V.s}$

On remarque que malgré une énergie plus faible des 511 keV, on peut distinguer un pic photoélectrique à 10 μs à la différence du Cobalt 60 (1.17 et 1.33 MeV). La probabilité d'effet photoélectrique augmente lorsque l'énergie du γ incident diminue. On obtient en revanche des résolutions en énergie meilleures avec le Cobalt 60 à des niveaux de pureté supérieurs à 30 μs en raison du nombre de charges créées plus important.

La résolution en énergie du détecteur est un paramètre important en TEP car il permet de rejeter les coïncidences diffusées et donc d'améliorer l'efficacité. Pour que le nombre d'électrons collectés soit proportionnel à l'énergie du photon incident et réaliser un spectre en énergie de résolution suffisante, il faut que notre liquide soit ultrapur.

- Influence du niveau de bruit électronique sur la résolution du détecteur

Le troisième facteur qui va dégrader la résolution de notre détecteur est le niveau de bruit électronique provenant notamment de la chaîne de lecture du signal et de la capacité du détecteur.

On suppose dans les simulations suivantes à nouveau un G_{fi} de 0.65 et une mobilité de $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

Le spectre du Cobalt 60 qu'on obtiendrait avec un liquide ultrapur (temps de vie = $100 \mu\text{s}$) et notre niveau de bruit actuel qui est d'environ 200 électrons RMS est montré en (Figure 5-12) :

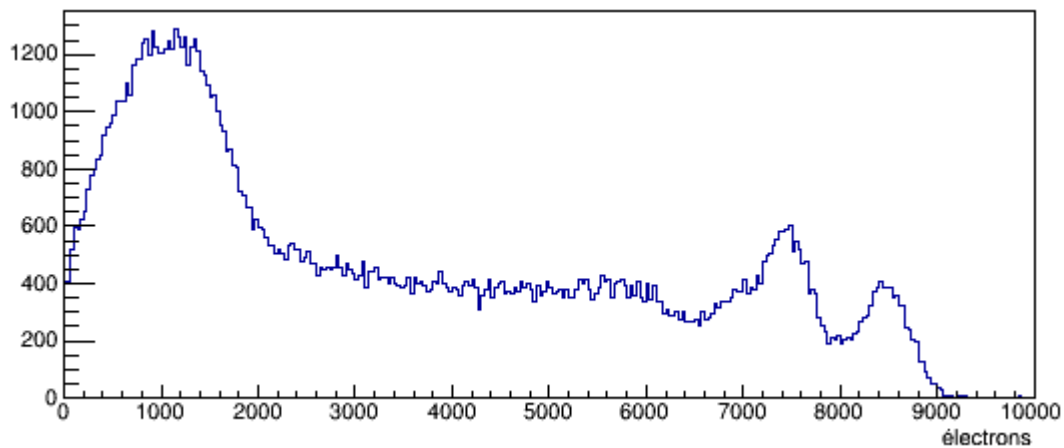


Figure 5-12 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un bruit de 200 électrons RMS pour un G_{fi} de 0.65 et une mobilité de $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (source Cobalt 60)

Avec ce niveau de bruit nous ne pourrions distinguer les raies K des raies L des deux γ émis par la source de Cobalt 60.

Si notre électronique avait un bruit de 50 électrons RMS on obtiendrait le spectre suivant (Figure 5-13) :

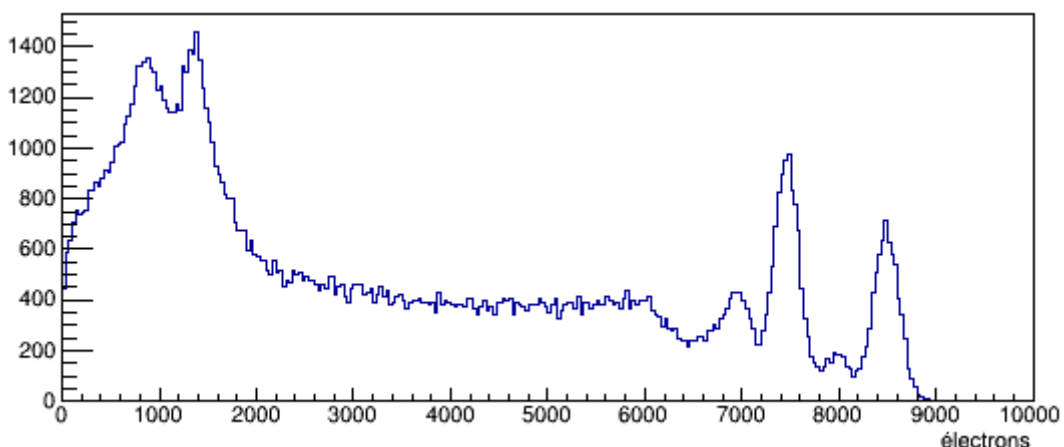


Figure 5-13 : Distribution du nombre d'électrons collectés dans le détecteur avec un bruit de 50 électrons RMS pour un G_{fi} de 0.65 et une mobilité de $50 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (source Cobalt 60)

On verrait ainsi apparaître également les raies L du Cobalt 60. On voit ainsi aisément l'intérêt d'une électronique bas bruit pour améliorer la résolution en énergie du détecteur.

Le Tableau 5-5 montre les résolutions en énergie attendues pour le spectre du Cobalt 60 sur la raie K à 1.17 MeV à différents niveaux de bruit électronique.

Bruit électronique (électrons RMS)	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
200	8436±8.2	254.4±7.9	3.0
150	8446±6.8	213.8±5.5	2.5
100	8468±5.2	164.2±4.0	1.9
50	8475±3.3	138.9±3.3	1.6
0	8604±3.1	105.7±2.8	1.23

Tableau 5-5 : Résolution en énergie pour le spectre de Cobalt 60 dans le TMBi en fonction du niveau de bruit électronique

J'ai effectué la même étude sur le spectre de 511 keV dont les résultats sont montrés en Tableau 5-5 :

Bruit électronique (électrons RMS)	Q_{moy} (électrons)	σ (électrons)	Résolution en énergie (%)
200	3150±8.5	277.5±6.7	8.8
150	3227±5.9	206±5.6	6.4
100	3256±3.6	133.8±2.8	4.1
50	3268±2.2	84.85±1.71	2.6
0	3316±1.6	62.71±1.35	1.9

Tableau 5-6 : Résolution en énergie pour le spectre de 511 keV dans le TMBi en fonction du niveau de bruit électronique

On remarque qu'on est plus sensible au bruit électronique qu'avec le Cobalt 60 en raison du signal plus faible en électrons.

En conclusion, nous avons quantifié l'impact sur la résolution en énergie du détecteur des temps de vie des électrons dans le liquide et du niveau de bruit électronique. Pour permettre une résolution FWHM de 10% il faudra un temps de vie supérieure à 20 μs et un bruit électronique inférieur à 200 électrons RMS.

5.1.4 Mesures projetées

Les mesures à effectuer se feront avec un liquide suffisamment pur avec le temps de vie des électrons connu pour identifier un spectre de raies correspondant à une source γ irradiant la cellule.

- But de la mesure

Avec un liquide à temps de vie connu, les mesures en impulsion dans la cellule TVie devraient nous permettre de mesurer :

- La mobilité des électrons

- Le Gfi
- La résolution en énergie du détecteur

Les mesures seront d'autant plus précises que le liquide sera pur.

- Appareillage

Il consiste en :

- Une alimentation haute tension bas bruit ORTEC 459 pour la cathode et la grille de Frisch
- Un préamplificateur Cremat CR110
- Un amplificateur de spectrométrie ORTEC 671
- Un amplificateur rapide ORTEC 474
- Une carte d'acquisition MATAcq

5.1.4.1 Mesure de la mobilité des électrons dans le liquide

On peut déduire la mobilité des électrons du temps de montée du signal dans le détecteur qui correspond à :

$$\mu_{\text{liquide}} = \frac{d_{\text{grille-anode}}}{t_{\text{montée}} E_{\text{grille-anode}}}$$

La distance grille-anode étant fixe, ce temps de montée devrait être toujours le même et indépendant de l'énergie déposée. Cette mesure devra être faite sans mise en forme pour ne pas déformer le signal.

5.1.4.2 Mesure Gfi

Pour mesurer le Gfi du liquide nous procédons de la manière suivante :

- Nous simulons le spectre en énergie déposé dans le liquide par une source γ
- Nous réalisons cette mesure de spectre expérimentalement
- Nous ajustons les raies du spectre mesuré et comparons à l'énergie du pic correspondant dans la simulation Monte Carlo
- Nous déduisons le Gfi du liquide à partir de la formule suivante :

$$G_{fi}(E) = \frac{N_0 \frac{\tau}{t_d} \left[1 - e^{-\frac{t_d}{\tau}} \right]}{\frac{E_{dep}}{100 \text{ eV}}}$$

Avec :

$$t_d = \frac{d}{\mu E_{\text{grille-anode}}}$$

- E_{dep} = Energie du pic γ (eV)

- N_0 = Nombre d'électrons collectés au niveau du pic
- t_d = Temps de dérive des électrons entre la grille et l'anode (s)
- d = Distance entre la grille et l'anode (cm)
- μ = Mobilité des électrons dans le liquide ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
- τ = Temps de vie des électrons (s)

Si le liquide n'est pas suffisamment pur des électrons seront piégés avant la grille de Frisch ce qui va détériorer la résolution en énergie du spectre mesuré et diminuer la précision de la mesure.

5.1.4.3 Mesure de la résolution en énergie du détecteur

Enfin, la résolution en énergie peut être mesurée après ajustement des pics photoélectriques via la formule :

$$R_{\text{énergie}} = \frac{\sigma(E_{\text{pic}})}{E_{\text{pic}}}$$

Avec :

- $\sigma(E_{\text{pic}})$ = Ecart type de la raie sélectionnée (= FWHM/2.35 pour un ajustement gaussien)
- E_{pic} = Energie moyenne du pic sélectionné

5.2 Stabilité du temps de vie des électrons libres dans le détecteur

Comme on a pu le constater au cours des différents développements du détecteur, il existe de nombreuses contraintes pour utiliser du TMBi comme milieu de détection de photon γ . La plus contraignante est le maintien de la qualité de pureté du liquide.

Bien que les différents matériaux compatibles avec le TMBi soient nettoyés dans des conditions d'ultrapropreté, de légers dépôts dus par exemple à l'humidité de l'air peuvent altérer la propreté de la cellule lors du montage. La solution la plus radicale est de laisser le liquide dans le détecteur pendant plusieurs jours afin de nettoyer les surfaces des matériaux avec le TMBi lui-même, il est un excellent solvant.

Une fois la propreté optimale obtenue, il faut empêcher toute fuite dans le détecteur qui pourrait alors contaminer le liquide. Il existe trois possibilités d'apparition de fuite dans le détecteur :

1. Fuite par les joints métalliques entre les piquages et la vanne ou le bouchon
2. Fuite en conductance par la vanne ultravide
3. Fuite par les joints d'étanchéité entre le corps de chambre et les piquages ou les électrodes

La première cause possible de fuite est très peu probable si le montage a été correctement réalisé. Ce n'est pas le cas des deux autres.

5.2.1 Fuite des vannes en conductance

Au cours de nos différentes manipulations, nous avons constaté trop souvent que les vannes ultravide tout inox fuient en conductance pour trois raisons principales :

- Lorsque de la poussière s'introduit dans la vanne durant les phases de montage/démontage/stockage

Celle-ci peut être évitée simplement en réalisant tous les montage/démontage avec la vanne fermée puis en stockant les cellules avec un bouchon de plastique sur l'entrée de vanne pour éviter l'introduction de poussière qui pourrait alors rentrer au moment de l'ouverture de celle-ci.

- Lors de la présence d'un faible résidu de liquide en contact de la vanne au moment où la cellule est retirée du banc

Cela nécessite de prendre garde à pomper le surplus de liquide présent dans les lignes après remplissage de la cellule. Un vide résiduel inférieur à 10^{-5} mbar s'est avéré acceptable.

- Lorsqu'une trop grande différence de température apparaît entre l'entrée et l'intérieur de la vanne

Cela s'explique par le fait qu'un gradient de température dans la vanne introduit une dilatation thermique du joint suffisante pour créer une fuite. Cette situation survient durant les phases d'étuvage du banc ou de remplissage de cellule.

En effet, nous étuvons le banc à 150°C. Pour éviter un gradient de température sur les vannes il faut les étuver entièrement ce qui n'est pas possible pour les vannes cellules car les matériaux constituant les cellules ne supportent pas bien les hautes températures (étain, plastique) ce qui pourrait engendrer des fuites. Par conséquent l'étuvage doit se faire sur le banc sans les cellules et le montage de celles-ci doit se faire le plus proprement possible une fois le banc étuvé. Le montage doit se faire obligatoirement avec un flux d'argon circulant dans le banc afin d'empêcher l'air d'y rentrer et sous un flux laminaire pour empêcher l'intrusion de poussière.

Les vannes cellules sont également soumises à un gradient de température lors du remplissage des cellules. Cette opération consiste à refroidir un « volume tampon » situé au-dessus de la cellule avec une circulation d'azote liquide afin de condenser le liquide pour ensuite remplir la cellule par gravité. Le problème est que le condenseur est froid ($< -40^{\circ}\text{C}$) et en contact de la vanne dont l'intérieur est à température ambiante. Il faut donc parvenir à empêcher le contact du liquide froid avec la vanne. La solution proposée a été de mettre une « vanne tampon » entre le condenseur et la vanne cellule de sorte à ce que le liquide froid ne soit au contact que de la première vanne. Lorsque le transfert est terminé, on réchauffe alors le liquide à température ambiante avant d'ouvrir la vanne cellule puis la vanne tampon. La vanne tampon devient alors une vanne « sacrifiée » qui sert seulement à empêcher l'écoulement du liquide lors des phases de transfert.

Afin d'éviter tout problème de fuite en conductance lorsqu'un détecteur sera monté dans un environnement de propreté optimale et rempli avec un liquide, il est envisagé un queusotage en sortie de la vanne afin d'empêcher toute apparition de fuite à l'avenir par cette voie-là.

5.2.2 Fuite par les joints d'étanchéité

Il est possible qu'une fuite apparaisse par les joints d'étanchéité entre le corps de chambre et les électrodes ou les piquages en inox.

Ces joints sont écrasés de sorte que leur épaisseur est alors inférieure au dixième de millimètre. Le problème est que ceux-ci n'ont aucune élasticité si bien qu'une quelconque dilatation des matériaux faisant pression sur ces joints peut entraîner une fuite.

Cette possibilité est très peu probable entre les piquages CF16 en inox et la céramique car ces deux matériaux sont très denses.

En revanche, dans le cas du joint entre les électrodes et la céramique, il faut étudier la question plus en détail. L'herméticité est assurée par la pression de part et d'autre du corps de chambre de plaques en aluminium en contact avec des plastiques PLA (PolyLactic Acid) qui appuient sur les électrodes. Ces plastiques ont été choisis en raison de leur très haute résistivité électrique ($\sim 10^{15}$ Ohms) mais leurs propriétés mécaniques sont médiocres [165]. En effet, leur densité est faible (1.2515 g/cm^3). Ils peuvent légèrement fluer au cours du temps et en fonction de facteurs environnementaux tels que l'humidité. Une légère dilatation des plastiques pourrait entraîner une fuite dans la cellule. De plus, les électrodes en saphir et céramique ne sont pas toujours parfaitement plans. Il est parfois arrivé que celles-ci cassent lors du serrage en raison de la contrainte mécanique appliquée.

Pour pallier ces différents problèmes, d'autres matériaux plastiques sont à l'étude tels que le PEEK ou le PPE.

5.2.3 Vérification des fuites par la mesure en charge

Dans le cas d'une apparition de fuite, le temps de vie des électrons diminuera au cours du temps. Une mesure de calibration sera donc nécessaire à intervalles réguliers. Il faudra pour cela réaliser un spectre sur une source 511 keV de la charge collectée par le détecteur.

Comme le montre la Figure 5-14 calculée à partir de l'équation de la charge induite dans une chambre d'ionisation avec grille de Frisch (3.3), il faut maintenir un temps de vie des électrons dans le détecteur au moins 5 fois supérieur au temps de dérive pour que la charge collectée reste proportionnelle à l'énergie déposée dans tout le volume du détecteur.

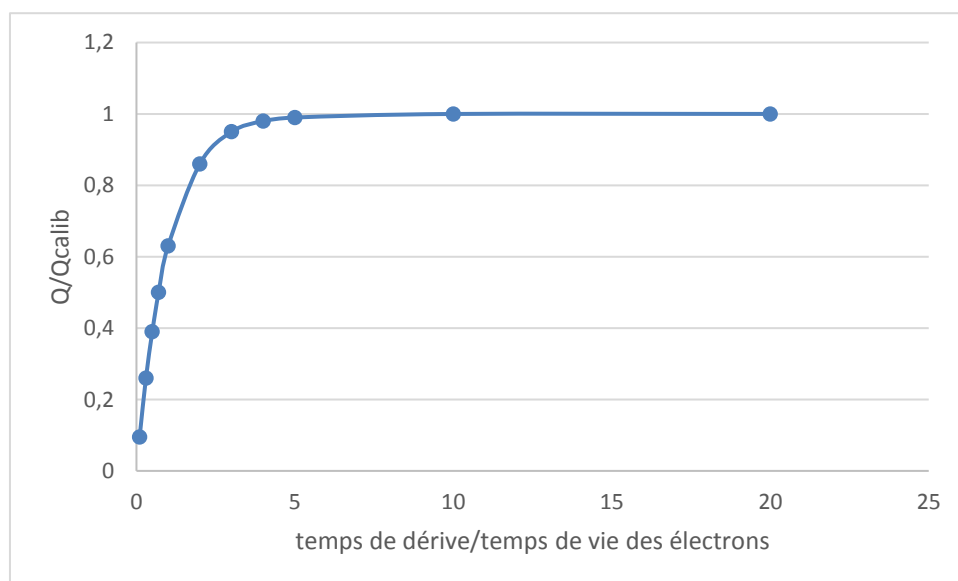


Figure 5-14 : Charge collectée en fonction du temps de vie des électrons

5.3 Projection vers un démonstrateur ionisation multipixellisé

Lorsque la faisabilité de l'utilisation du TMBi comme détecteur ionisation sera démontrée grâce notamment à la cellule TVie, un démonstrateur ionisation complet sera envisagé.

Celui-ci sera similaire à la cellule TVie du point de vue des matériaux qui seront compatibles avec le liquide (céramique, verre, métaux dont titane, étain, métaux nobles et acier inoxydable).

Il devra être également scellé avec un taux de fuite contrôlé à 10^{-10} mbar.L/s, conçu dans des matériaux évoluant le moins possible dans le temps et insensible aux conditions environnementales.

Le démonstrateur, dans le but d'être un jour assemblé avec le détecteur optique aura un volume sensible de l'ordre de $5*5*5$ cm³ rempli de TMBi ultrapur.

Le plus grand volume de liquide va engendrer des complications qu'il va falloir prendre en compte dans la conception du détecteur et qui sont détaillées ci-après.

5.3.1 Tenue haute tension

Le gap entre les électrodes du démonstrateur sera de 5 cm. Malgré ce grand gap, on peut obtenir une réponse rapide du détecteur en accélérant la dérive des charges dans le liquide.

On appliquera un champ de dérive de l'ordre de 10 kV/cm et un champ de grille au moins trois fois supérieur à celui-ci pour s'assurer de la transparence de la grille de Frisch. Cela implique des tensions pouvant aller jusqu'à 50 kV sur la cathode du détecteur. Il faudra alors prendre des précautions particulières. En effet, au cours des tests effectués avec les cellules, des claquages sont apparus à partir de 5 kV entre la cathode et les tiges en inox traversant le corps de chambre et les plastiques. Ce problème a été résolu en isolant les tiges avec du téflon thermorétractable. Lorsque les tensions seront de plusieurs dizaines de kV, il faudra veiller à :

- Parfaitement isoler toutes les parties métalliques proches de la haute tension
- Eloigner celles-ci le plus possible pour se protéger d'éventuels claquages
- Gainer soigneusement les parties hautes tensions

De plus, un champ de grille trois fois supérieur au champ de dérive signifie au moins 30 kV/cm. A ces hautes valeurs, la rugosité des matériaux peut entraîner des complications. En effet, si la surface des électrodes présente des aspérités plus ou moins aigues, des émissions de champ peuvent avoir lieu pouvant mener jusqu'au claquage [166] [167] ce qui briserait les molécules de TMBi et le rendrait inutilisable pour notre application.

Afin d'anticiper ce problème, des mesures de rugosité ont été effectuées à la plateforme PANAMA pour la cathode en saphir (Figure 5-16) et l'anode en céramique (Figure 5-17). PANAMA est une plateforme technologique commune aux laboratoires du campus Paris Saclay travaillant dans le domaine des accélérateurs de particules (Irfu, LAL, IPNO, CSNSM) et dédiée à l'analyse et la caractérisation de matériaux utilisés pour les accélérateurs au sens large (sources, accélérateurs, détecteurs...).

Les valeurs que nous avons mesurées sont le R_a qui représente l'écart moyen arithmétique du profil de surface et le spectre angulaire qui montre les angles des irrégularités de surface normalisés sur l'angle de la plus grande irrégularité. Pour éviter les phénomènes d'émission de champ, ces angles doivent être les plus proches de 0° ou 180° (90° étant le pire cas).

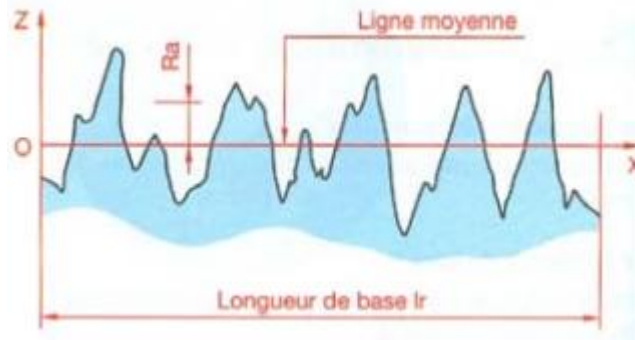


Figure 5-15 : Représentation du paramètre de rugosité R_a

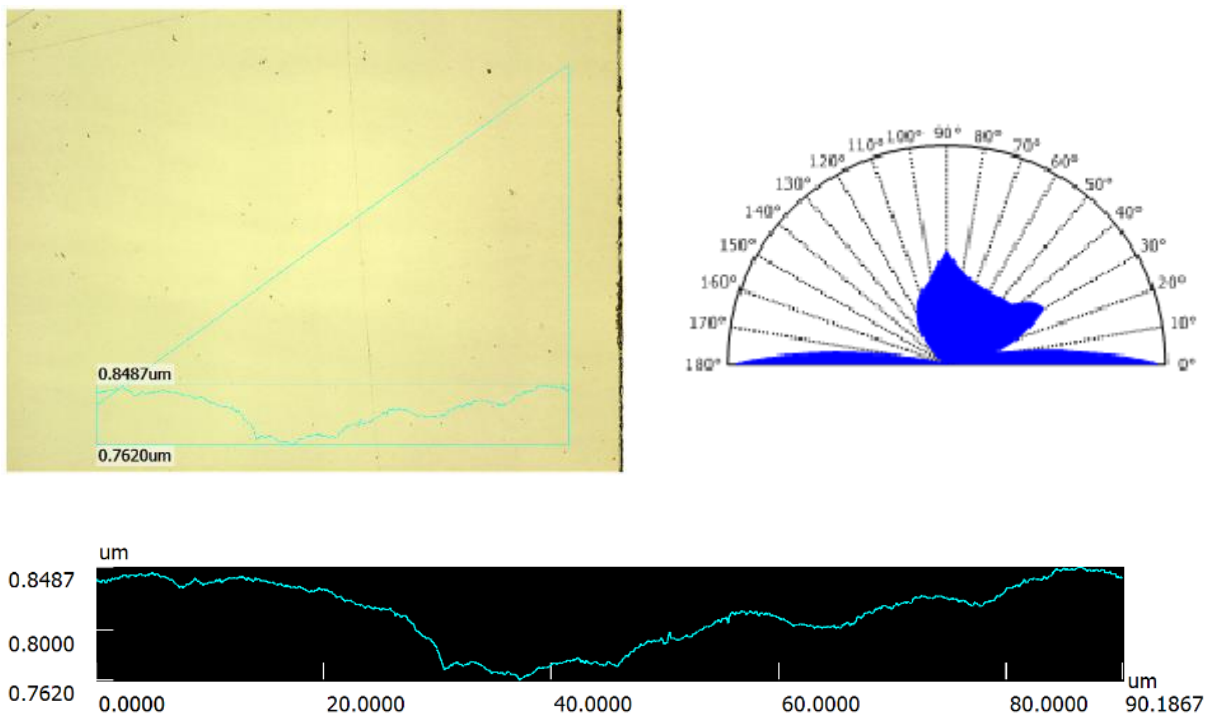


Figure 5-16 : Analyse de surface du saphir avec dépôt d'or (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)

Le saphir présente un R_a de $0.0210 \mu\text{m}$ et sa distribution angulaire montre quelques irrégularités proches de 90° possiblement dues à des impuretés sur le saphir au moment de la mesure.

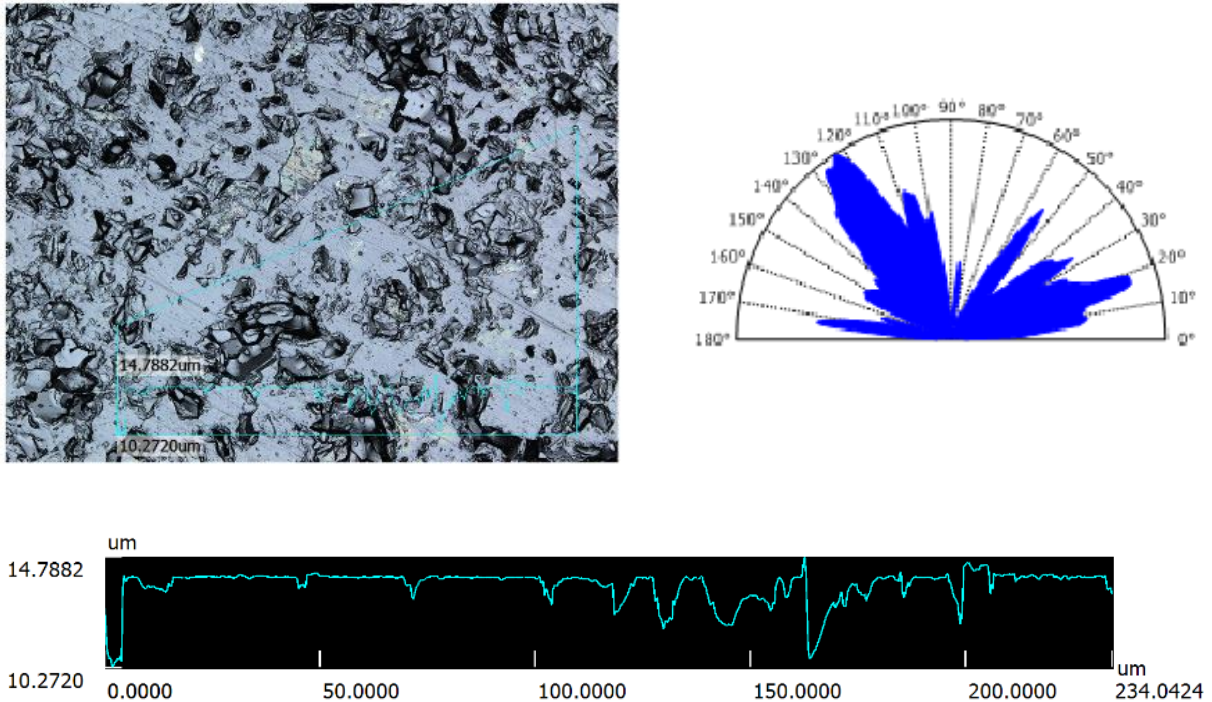


Figure 5-17 : Analyse de surface de l’anode en céramique avec dépôt d’or (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)

Pour l’anode en céramique avec dépôt d’or, le R_a mesuré est de $0.4792 \mu\text{m}$ et le spectre angulaire présente une répartition plus disparate visible sur la photo. Ceci est dû aux constituants de la céramique qui se présente sous forme de grains assemblés puis polis en surface par la suite.

De ces deux mesures on peut déduire que c’est la céramique qui sera la plus à même de provoquer des émissions de champ d’autant plus que c’est entre la grille et l’anode que le champ sera le plus important. Il sera peut-être nécessaire de la polir pour éviter des possibles problèmes de claquages à l’avenir. C’est le prix à payer pour ce matériau inerte chimiquement, compatible ultravide et de haute résistivité.

5.3.2 Lecture capacitive

Jusqu’à présent, la lecture se faisait « en direct » avec un contact traversant l’électrode en céramique pour se connecter à l’électronique de lecture d’impulsion de charge. Or, le détecteur final devra être densément pixellisé avec des pixels de l’ordre du mm^2 ce qui fait plusieurs centaines de pixels à lire indépendamment au travers de la céramique. Une lecture « en direct » impliquerait des centaines de traversées étanches à travers la céramique. On sait que c’est très difficile à réaliser étant donné l’exigence pour le détecteur d’être complètement scellé sans fuite.

La solution envisagée est la lecture du signal sur les différents pixels par couplage capacitif (Figure 5-18).

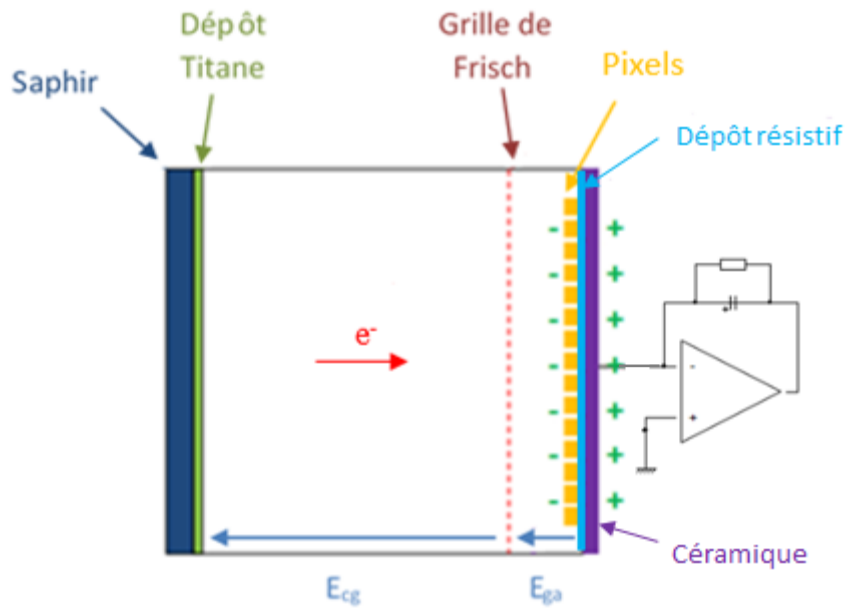


Figure 5-18 : Principe de la lecture capacitive du signal

Une couche résistive est déposée sur un isolant et la lecture du signal se fait par influence capacitive. Le pad résistif est séparé du pad de lecture par une céramique de 300 μm sur laquelle est collé un PCB portant l'électronique ASIC de lecture. Les mesures PANAMA pour cette céramique donnent un R_a de 1.1924 μm et un spectre angulaire similaire à la céramique d'anode sur la cellule TVie (Figure 5-19).

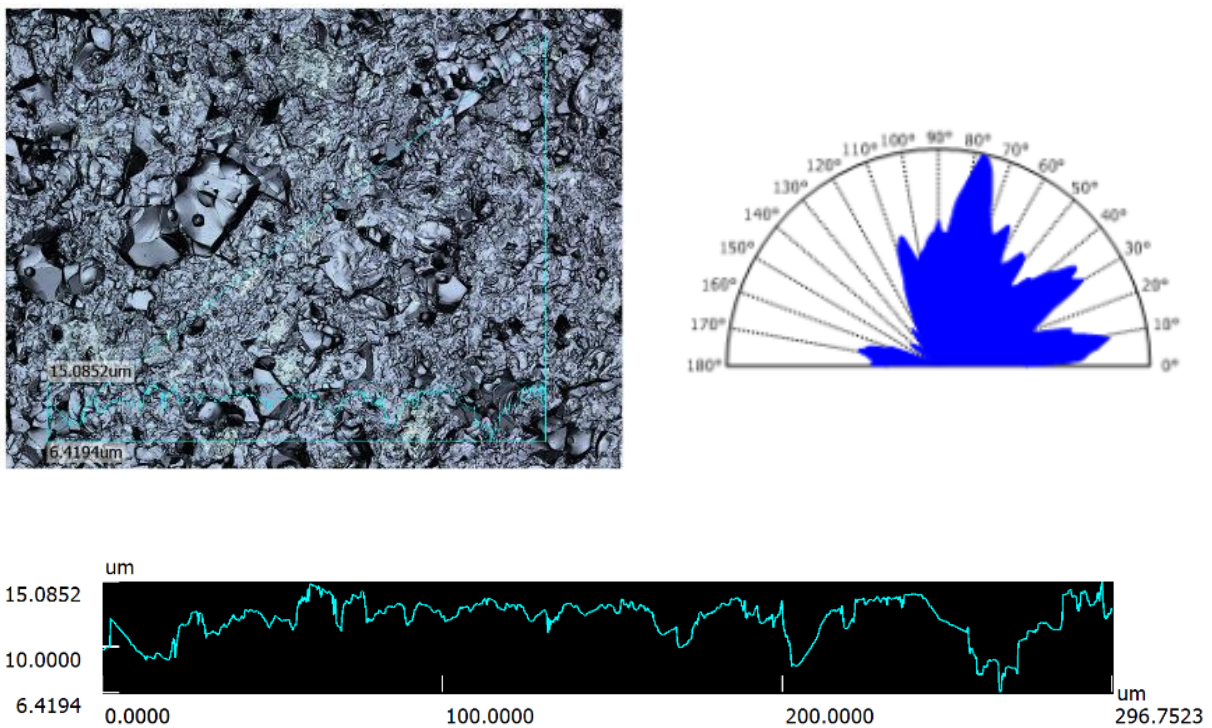


Figure 5-19 : Analyse de surface de l'anode en céramique + PCB pour la lecture capacitive (image à g. / spectre angulaire à d. / rugosité linéaire en b.)

Nous devons obtenir un temps de drainage des charges par la couche résistive nettement supérieur au temps d'intégration du signal de l'électronique ($\sim \mu s$) pour ne subir aucune perte de signal. Le détecteur ayant une capacité de l'ordre du pF il nous faut une résistivité de l'ordre du $G\Omega$ au minimum :

$$\tau = RC = 10^9 * 10^{-12} = 1 \text{ ms}$$

Une grande résistivité ($> G\Omega$) est aussi une bonne chose pour réduire la contribution du bruit Johnson au bruit du préamplificateur de charge.

En revanche une trop grande résistivité se traduira par une accumulation de charge sur le plan résistif ce qui pourrait diminuer le champ de dérive.

Plusieurs tests de dépôts résistifs sont en cours au CSNSM d'Orsay avec le concours de Louis Dumoulin et Laurent Berger. Les dépôts testés doivent être homogènes, chimiquement compatibles avec le TMBi et avoir une valeur de résistivité stable dans le temps.

5.3.3 *Multipixellisation du détecteur*

Le détecteur final sera pixellisé de sorte de pouvoir localiser la position d'interaction dans le plan perpendiculaire au γ incident (la localisation en profondeur calculée à l'aide du temps d'arrivée des photons Cherenkov sur la fenêtre optique et du temps de dérive des charges). La taille des pixels définissant la résolution spatiale, celle-ci sera de l'ordre du mm^2 . Il est inutile de pixelliser plus fin : les limitations de la reconstruction en TEP dues au parcours du positon dans les tissus et à l'acolinéarité des deux γ émis nous empêchent d'avoir une résolution spatiale inférieure au mm^3 pour une TEP cerveau.

5.3.3.1 *Modélisation*

Le détecteur final, dans l'approche de la fusion entre le détecteur optique et le détecteur ionisation, sera séparé en quatre parties, chaque partie étant en regard d'une fenêtre du détecteur optique, le photomultiplicateur étant divisé en quatre. Chacune de ces quatre parties sera pixellisée.

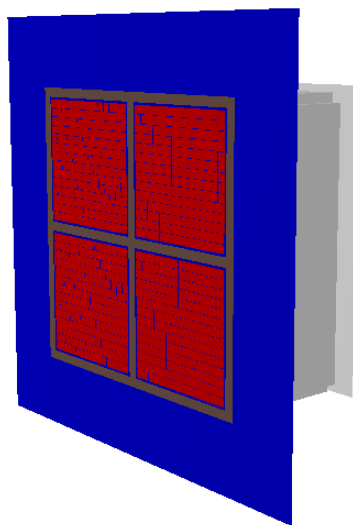


Figure 5-20 : Géométrie du détecteur pixellisé

Les propriétés de transport des électrons dans les liquides chauds n'ont pas été étudiées en détail. Lors de leur dérive, les électrons diffusent en raison de leurs nombreuses collisions dans le milieu si bien que la taille du nuage de charges va s'étendre avec la distance de dérive. La diffusion transverse peut dégrader la résolution spatiale. L'équipe de Schmidt et al [168] a estimé dans le cas du TMSi une taille transverse du nuage électronique de $210 \mu\text{m}/(L)^{0.5}$ (FWHM) avec L en centimètre ce qui donnerait une taille de nuage de $470 \mu\text{m}$ FWHM maximale pour un détecteur de 5 cm de long. Ce phénomène contribuerait à dégrader la résolution spatiale du détecteur si la taille des pixels était inférieure à cet ordre de grandeur. Une simulation Monte-Carlo sera nécessaire pour évaluer ces valeurs de diffusion dans le cas du TMBi.

L'étude des tailles précises de pixels et du gap entre chaque pixel n'a pas encore été réalisée. J'ai travaillé sur l'électronique de lecture dans le but de l'utiliser sur nos tests de cellules.

5.3.3.2 Electronique de lecture

Sur un détecteur multipixelisé, la charge devra être lue indépendamment sur chaque pixel. Pour cela nous disposons d'une électronique ASIC bas bruit appelée IDeF-X HD (Figure 5-21) développée au CEA/IRFU/SEDI par Gevin et al. [169] dont nous utilisons la dernière version [170].

IDeF-X HD est un circuit bas bruit et basse consommation ($800 \mu\text{W}/\text{canal}$) réunissant 32 canaux de spectro-imagerie. Il est optimisé pour des détecteurs faiblement capacitifs (quelques pF) et à très faibles courants de fuite ($I_{\text{leak}} < \text{nA}$). Il a été conçu pour être connecté à l'anode d'un détecteur de charge.

Chaque canal est constitué d'un préamplificateur de charge (CSA), d'un étage de gain programmable, un étage de compensation pole-zéro, d'un shaper, d'un détecteur de pic et d'un discriminateur. Le préamplificateur de charge convertit la charge induite à son entrée en échelon de tension qui est mis en forme par les étages de gain, de compensation pole-zéro et de filtrage (shaper). Le détecteur de pic mémorise le maximum de ce signal et le discriminateur compare ce signal à un seuil programmable (Figure 5-22).

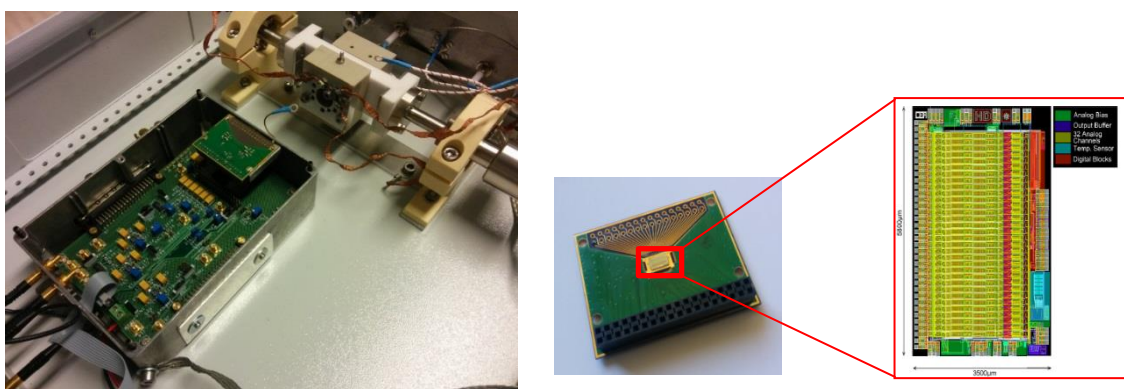


Figure 5-21 : Puce IDeF-X (à d.) avec son électronique de pilotage (à g.)

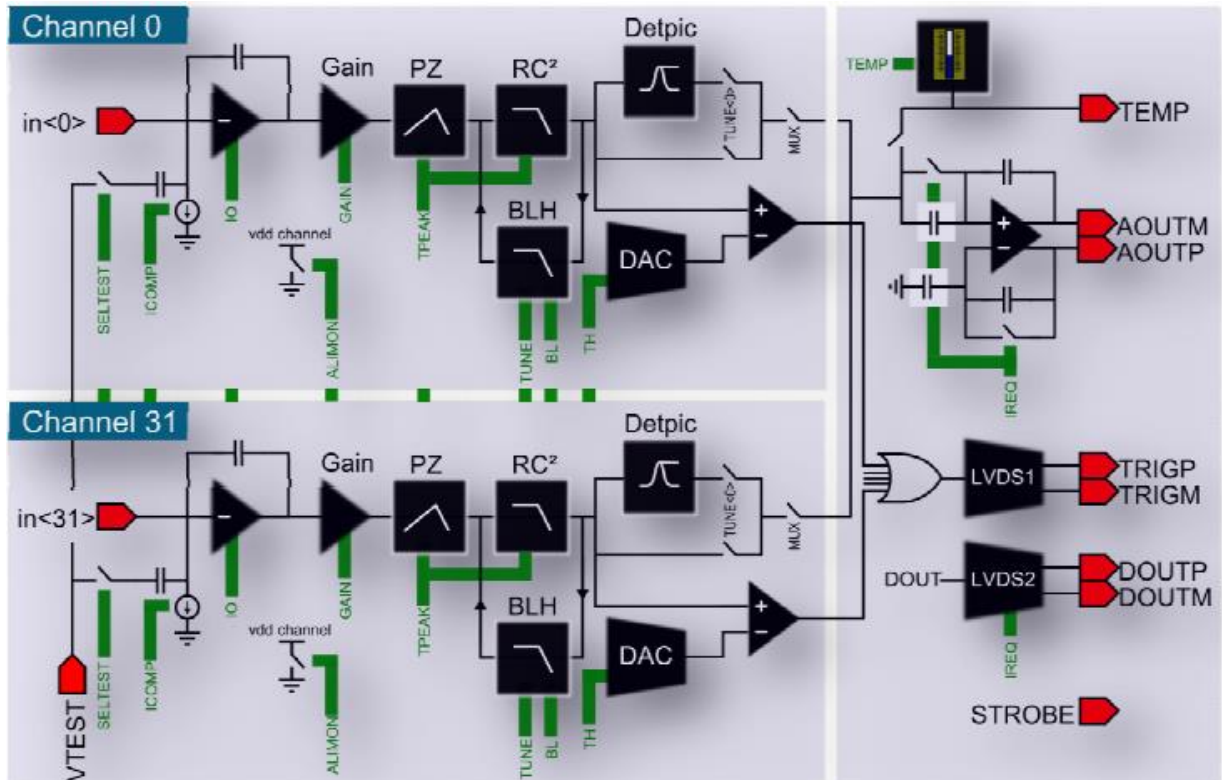


Figure 5-22 : Schéma bloc de l'ASIC IDeF-X HD

Afin de garantir la bonne polarisation des composants internes d'IDeF-X, l'entrée du préamplificateur doit émettre un courant vers le détecteur. C'est pourquoi la puce est normalement connectée à l'anode de celui-ci. Dans le cas contraire, le concepteur a prévu une source de courant I_{COMP} jusqu'à 100 pA à même de compenser le courant détecteur et le courant de polarisation du préamplificateur mais alors au détriment du bruit de mesure.

Cette électronique est fonctionnelle et pourra être utilisée lorsque le détecteur multipixelisé sera construit.

CONCLUSION

Le but de ce travail était de prouver la faisabilité de l'utilisation du liquide organométallique TriMéthyl-Bismuth comme détecteur de charges dans le cadre du projet CaLIPSO.

Pour cela deux paramètres principaux étaient à mesurer :

- Le rendement de production de charges ou G_{fi} qui correspond au nombre d'électrons libres créés pour 100 eV déposés dans le liquide
- La mobilité des électrons dans le liquide

Pour que le TMBi soit adapté comme milieu de détection de photons γ de 511 keV, le G_{fi} doit être suffisamment élevé afin que le signal soit facilement mesurable et la mobilité assez grande pour que le détecteur soit rapide. La mesure de ces deux paramètres s'est avérée beaucoup plus compliquée que prévue.

En effet, celle-ci nécessite un liquide ultrapur, c'est-à-dire débarrassé de toutes impuretés électronégatives qui peuvent capturer des électrons libres lors de leur dérive dans la chambre et réduire le signal. L'ultrapurification du TMBi était donc l'objectif premier à atteindre pour la réalisation de ce travail. Deux bancs d'ultrapurification contenant différents tamis moléculaires ont été mis en place. Les différents tests effectués ont montré que les zéolithes sous forme de poudre étaient les plus adaptées à la purification en raison de leur stabilité chimique vis-à-vis du TMBi.

En parallèle, nous avons développé des chambres d'ionisation compatibles avec le liquide. Celles-ci devaient être extrêmement résistives pour ne pas perturber la mesure du signal et suffisamment isolées de la haute tension pour prévenir d'éventuels claquages. Après de nombreux essais avec différents matériaux, une chambre présentant une résistivité de 30 P Ω avec un corps de chambre en céramique et des électrodes en inox maintenue hermétique par l'intermédiaire de pièces en PLA (acide polyactique) a été construite. Une cellule à la géométrie similaire mais auquel a été ajoutée une grille de Frisch pour se rapprocher du démonstrateur ionisation final et permettre des mesures de spectre en énergie a été développée.

Les signaux que nous avons cherchés à mesurer étaient de l'ordre du pA et du fC. Nous avons donc beaucoup travaillé à la mise en place d'un banc de mesure présentant un bruit inférieur à 10 fA en courant et à 200 électrons en impulsion (bruit nominal du préamplificateur de charge CR-110).

En parallèle de ces travaux d'instrumentation, j'ai réalisé la simulation Monte Carlo de nos cellules de test (avec et sans grille de Frisch), afin d'anticiper les signaux attendus dans le détecteur.

Malgré ces différents développements, nous avons constaté l'absence de signaux en impulsion dans nos mesures. C'est pourquoi il a été décidé de tester nos méthodes de purification sur un liquide organométallique bien connu et dont l'ultrapurification a déjà été réalisée par le passé à l'aide de tamis moléculaires : le TétraMéthylSilane ou TMSi.

La purification du TMSi (acheté chez MERCK grade 99,99%) à l'aide de zéolithes 4A sous forme de poudre a été mise en œuvre tout d'abord en phase liquide. Un travail laborieux. Nous avons laissé le TMSi tremper dans la poudre pendant trois mois, le cylindre a été agité deux fois pendant 3-4 heures avec une régénération entre chaque agitation. Le signal d'ionisation obtenu avec les muons atmosphériques a pu être extrait du bruit, l'évolution de ce signal en fonction du temps nous a permis de déceler un fort dégazage de la cellule de test. Ce résultat nous a montré que des efforts devaient être faits quant à la propreté de nos montages et des surfaces en contact avec le liquide, et aussi de modifier le scellement de nos cellules. De nombreuses optimisations de nos procédures de travail ont donc été décidées et sont maintenant en cours. Le nouvel objectif à court terme est de réaliser la purification du TMSi en phase gazeuse, une purification bien plus rapide et bien plus efficace qu'en phase liquide. Lorsque celle-ci

sera validée, nous transposerons ces méthodes pour réaliser celle du TMBi. Parmi les optimisations en cours, nous avons :

- L'amélioration des procédures de propreté lors du montage des cellules de test en salle blanche
- Le remplacement des joints en étain qui scellent les cellules par des joints en or pour prévenir la pollution du liquide par dégazage de l'étain
- La construction de chambres d'ionisation brasées « en un bloc » pour faciliter leur nettoyage et leur étuvage afin d'obtenir une propreté optimale
- La mesure des signaux effectuée sur le banc de purification alors que la cellule vient d'être remplie. Ce qui évite le démontage et le transport des cellules, une opération qui prend du temps, et qui pollue le banc.

Une fois ces différentes solutions mises en place, nous espérons obtenir rapidement la purification du TMSi puis du TMBi ainsi que de ses paramètres d'ionisation. Si ceux-ci s'avèrent suffisants pour l'utilisation du TMBi comme milieu de détection de photon γ de 511 keV, alors l'extrapolation de nos cellules de test vers un démonstrateur ionisation sera menée. Dans ce cadre, de nouveaux défis technologiques seront à relever, tels que :

- La multipixelisation du détecteur pour permettre une localisation de l'interaction du photon au mm^3 dans le détecteur (une fois couplé au détecteur optique)
- La lecture capacitive du signal pour pouvoir lire les signaux provenant de chaque pixel tout en maintenant le détecteur complètement hermétique
- La tenue haute tension du détecteur dont l'épaisseur prévue (5 cm) nécessitera d'utiliser des tensions de l'ordre de 50 kV

Beaucoup de chemin reste donc à parcourir pour aboutir à un démonstrateur ionisation puis un détecteur complet CaLIPSO couplant le détecteur optique et le détecteur ionisation. Des premières simulations d'un imageur TEP cerveau muni de détecteur CaLIPSO ont été réalisées par Olga Kohebina en collaboration avec le Service Hospitalier Frédéric Joliot en utilisant la plateforme Open-GATE [171]. Les résultats montrent une résolution spatiale de 1 mm FWHM sur tout le champ de vue [172] et une efficacité améliorée, lorsque l'on compare avec les mesures menées sur la machine de référence HRRT de Siemens [173].

Ces simulations prometteuses nous confortent dans l'idée que la technologie CaLIPSO pourrait permettre une véritable avancée en imagerie fonctionnelle et nous donnent la motivation pour mener à terme ce projet innovant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Trebossen, «Innovations technologiques récentes en détection pour la Tomographie par Emission de Positons,» *Médecine Nucléaire*, vol. 31, pp. 126-131, 2007.
- [2] R. Lecomte, «Novel detector technology for clinical PET,» *Eur J Nucl Med Mol Imaging*, vol. 36, pp. 69-85, 2009.
- [3] E. Aprile et T. Doke, «Liquid Xenon Detectors for Particle Physics and Astrophysics,» *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 2053-2097, 2010.
- [4] C. Grignon, J. Barbet, M. Bardies, T. Carlier, J. Chatal, O. Couturier, J. Cussonneau, A. Faivre, L. Ferrer, S. Girault, T. Haruyama, P. Le Ray, L. Luquin, S. Lupone, V. Métivier, E. Morteau, N. Servagent et D. Thers, «Nuclear medicine imaging using beta+ gamma coincidences from ⁴⁴Sc radionuclide with liquid xenon as detection medium,» *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. A, n° 1571, pp. 142-145, 2007.
- [5] D. Yvon, J. Renault, G. Tauzin, P. Verrecchia, C. Flouzat, S. Sharyy, E. Ramos, J.-P. Bard, Y. Bulbul, J.-P. Mols, P. Starzynski, D. Desforge, A. Marcel, J.-M. Reymond, S. Jan, C. Comtat et R. Trebossen, «CaLIPSO: An Novel Detector Concept for PET Imaging,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 61, n° 11, pp. 60-66, 2014.
- [6] E. Ramos, «Démonstrateur optique CaLIPSO pour l'imagerie TEP clinique et pré-clinique,» 2014.
- [7] S. Nicol, «Etude et construction d'un tomographe TEP/TDM pour petits animaux, combinant modules phoswich à scintillateurs et détecteur à pixels hybrides,» 2010.
- [8] I. Buvat, «Tomographie d'émission de positons,» [En ligne]. Available: http://www.guillemet.org/irene/coursem/Lyon_PET2009.pdf.
- [9] T. Yahya, «Interaction du rayonnement avec la matière,» 2013. [En ligne]. Available: https://tayalati.web.cern.ch/tayalati/docs/polycopies/polycope_IRM.pdf.
- [10] O. De Dreuille, P. Maszelin, H. Foehrenbach, G. Bonardel et J.-F. Gaillard, «Principe et technique de la tomographie par émission de positons,» *EMC - Radiologie*, vol. 1, n° 11, pp. 2-35, 2004.
- [11] B. Bendriem, «Les détecteurs de positons : Caméra PET - Caméra PET-SPECT,» *Revue de l'ACOMEN*, vol. 4, n° 11, pp. 34-40, 1998.
- [12] M. Ter-Pogossian, M. Phelps, E. Hoffman et N. Mullani, «A positron-emission transaxial tomograph for nuclear imaging (PETT),» *Radiology*, vol. 114, n° 11, pp. 89-98, 1975.
- [13] R. Hawkins, C. Hoh, J. Glaspy, Y. Choi, M. Dahlbom, S. Rege, C. Messa, E. Nietsche, E. Hoffman et Seeger, «The role of positron emission tomography in oncology and other whole-body applications,» *Semin Nucl Med*, vol. 22, n° 14, pp. 268-284, 1992.
- [14] R. Harrison, M. Kaplan, S. Vannoy et T. Lewellen, «Positron range and coincidence non-collinearity in SimSET,» chez *Nuclear Science Symposium*, 1999.
- [15] J. Hubbell et S. Seltzer, «Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest,» 1996. [En ligne]. Available: <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/>.
- [16] O. Klein et Y. Nishina, «Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac,» *Z. Phys*, vol. 52, n° 11-12, pp. 853-869, 1929.
- [17] J. Radon, «Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten,» *Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss.*, vol. 69, pp. 262-277, 1917.

- [18] I. Buvat, «Reconstruction tomographique,» 2012. [En ligne]. Available: http://www.guillemet.org/irene/coursem/RIA_Recon2012.pdf.
- [19] A. Cormack, «Reconstruction of Densities from their Projections, with Applications in Radiological Physics,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 18, n° 12, pp. 195-207, 1973.
- [20] R. Gordon, R. Bender et G. Herman, «Algebraic Reconstruction Techniques (ART) for three-dimensional electron microscopy and X-ray photography,» *Journal of Theoretical Biology*, vol. 29, n° 13, pp. 471-481, 1970.
- [21] P. Gilbert, «Iterative methods for the three-dimensional reconstruction of an object from projections,» *Journal of Theoretical Biology*, vol. 36, pp. 105-117, 1972.
- [22] L. Shepp et Y. Vardi, «Maximum likelihood reconstruction for emission tomography,» *IEEE trans. Med. Imaging.*, vol. 1, pp. 113-122, 1982.
- [23] H. Hudson et R. Larkin, «Accelerated image reconstruction using ordered subsets of projection data,» *IEEE Trans. Med. Imaging*, vol. 13, n° 14, pp. 601-609, 1994.
- [24] T. Tomitani, «Image reconstruction and noise evaluation in photon time-of-flight assisted positron emission tomography,» *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 28, pp. 4582-4588, 1981.
- [25] M. Soussan, J.-L. Galas, M.-J. Ouvrier, G. Pop, A. Neuman et P. Weinmann, «Impact clinique de la technique du temps-de-vol en TEP,» *Médecine Nucléaire*, vol. 35, pp. 401-405, 2011.
- [26] M. Conti, «State of the art and challenges of time-of-flight PET,» *Physica Medica*, vol. 25, pp. 1-11, 2009.
- [27] S. Strother, M. Casey et E. Hoffman, «Measuring PET Scanner Sensitivity : Relating Count Rates to Image Signal-to-Noise Ratios using Noise Equivalent Counts,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 37, n° 12, pp. 783-788, 1990.
- [28] I. Buvat, «Quantification en tomographie d'émission,» 2016. [En ligne]. Available: http://www.guillemet.org/irene/coursem/DESMNQuantif_2016.pdf.
- [29] W. Moses, «Fundamental limits of spatial resolution in PET,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1648, pp. 236-240, 2011.
- [30] M. Moses et S. Derenzo, «Prospects for Time-of-Flight PET using LSO Scintillator,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 46, n° 13, pp. 474-478, 1999.
- [31] D. Schaart, S. Seifert, R. Vinke, H. Van Dam, P. Dendooven, H. Löhner et F. Beekman, «LaBr₃:Ce and SiPMs for time-of-flight PET: achieving 100 ps coincidence resolving time,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 55, pp. 179-189, 2010.
- [32] Y. Kikuchi, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama, T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, T. Sato, Y. Aoki et K. Aoki, «Preliminary report on the development of a high resolution PET camera using semiconductor detectors,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 241, n° 11-4, pp. 727-731, 2005.
- [33] P. Vaska, A. Bolotnikov, G. Carini, G. Camarda, J.-F. Pratte, F. Dilmanian, S.-J. Park et R. James, «Studies of CZT for PET Applications,» *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, vol. 5, pp. 2799-2802, 2005.
- [34] O. Limousin, F. Lugiez, O. Gevin, A. Meuris, C. Blondel, E. Delagnes, M. Donati, I. Le Mer, J. Martignac, F. Pinsard, M. Vassal, R. Bocage et F. Soufflet, «Caliste 256: A CdTe imaging spectrometer for space science with a 580 μm pixel pitch,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 647, n° 11, pp. 46-54, 2011.
- [35] Y. Yin, S. Komarov, H. Wu, T. Song, Q. Li, A. Garson III, K. Lee, G. Simburger, P. Dowkontt, H. Krawczynski et Y. Tai, «Characterization of Highly Pixelated CZT Detectors for Sub-millimeter PET Imaging,» *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, pp. 2411-2414, 2009.

- [36] A. Drezet, O. Monnet, F. Mathy, G. Montemont et L. Verger, «CdZnTe detectors for small field of view positron emission tomographic imaging,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1571, pp. 465-470, 2007.
- [37] A. Blanco, N. Carolino, C. Correia, L. Fazendeiro, N. C. Ferreira, M. Ferreira Marques, R. Ferreira Marques, P. Fonte, C. Gil et M. Macedo, «RPC-PET: A New Very High Resolution PET Technology,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 53, n° 15, pp. 2489-2494, 2006.
- [38] A. Blanco, V. Chepel, R. Ferreira Marques, P. Fonte, M. Lopes, V. Peskov et A. Policarpo, «Perspectives for Positron Emission Tomography with RPCs,» chez *RPC2001-VI Workshop on Resistive Plate Chambers and Related Detectors*, Coimbra, 2001.
- [39] T. Lewellen, «Recent developments in PET detector technology,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 53, n° 117, pp. 287-317, 2008.
- [40] P. Crespo, J. Reis, M. Couceiro, A. Blanco, N. Ferreira, R. Ferreira Marques et P. Fonte, «Whole-body single-bed time-of-flight RPC-PET: simulation of axial and planar sensitivities with NEMA and antropomorphic phantoms,» *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, pp. 3420-3425, 2009.
- [41] K.-L. Giboni, E. Aprile, P. Majewski, K. Ni et M. Yamashita, «Fast Timing Measurements of Gamma-Ray Events in Liquid Xenon,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 52, n° 15, pp. 1800-1804, 2005.
- [42] P. Amaudruz, D. Bryman, L. Kurchaninov, P. Lu, C. Marshall, J. Martin, A. Muennich, F. Retiere et A. Sher, «Simultaneous reconstruction of scintillation light and ionization charge produced by 511 keV photons in liquid xenon: Potential application to PET,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1607, pp. 668-676, 2009.
- [43] E. Aprile, A. Curioni, K. Giboni, M. Kobayashi, U. Oberlack et S. Zhang, «Compton imaging of MeV gamma-rays with the Liquid Xenon Gamma-Ray Imaging Telescope (LXeGRIT),» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1593, pp. 414-425, 2008.
- [44] G. Pratz et C. Levin, «Bayesian reconstruction of photon interaction sequences for high-resolution PET detectors,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 54, pp. 5073-5094, 2009.
- [45] C. Silvestru, H. Breunig et H. Althaus, «Structural chemistry of bismuth compounds. I. Organobismuth derivatives,» *Chem. Rev.*, vol. 99, pp. 3277-3327, 1999.
- [46] L. Freedman et G. Doak, «Preparation, reactions, and physical properties of organobismuth compounds,» *Chem. Rev.*, vol. 82, pp. 15-57, 1982.
- [47] J. Beringer et e. al., «Review of Particle Physics (RPP),» *Phys. Rev.*, vol. D 86, n° 1010001, 2012.
- [48] O. Frisch, «Isotope Analysis of Uranium Samples by means of their alpha-Ray Groups,» 1944.
- [49] O. Bunemann, T. Cranshaw et J. Harvey, «Design of grid ionization chambers,» *Canadian Journal of Research*, vol. 27, n° 11A, pp. 191-206, 1949.
- [50] B. Aubert et e. al, «A search for material compatible with warm liquids,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A316, pp. 165-173, 1992.
- [51] J. Marshall, «On Liquid Argon Ionization Chambers of Centimeter Size,» *The Review of Scientific Instruments*, vol. 25, n° 13, pp. 232-237, 1954.
- [52] N. Davidson et A. Larsh, «Conductivity Pulses in Liquid Argon,» *Phys. Rev.*, vol. 74, p. 220, 1948.
- [53] P. Tewari et G. Freeman, «Dependence of Radiation-Induced Conductance of Liquid Hydrocarbons on Molecular Structure,» *J. Chem. Phys.*, vol. 49, p. 4394, 1968.
- [54] J. Engler et H. Keim, «A liquid ionization chamber using tetramethylsilane,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 223, pp. 47-51, 1984.

- [55] M. Albrow et al., «Performance of a Uranium/Tetramethylpentane electromagnetic calorimeter,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1265, pp. 303-318, 1988.
- [56] H. Yuta, K. Abe, K. Hasegawa, F. Suekane, K. Neichi, J. Katayama, M. Higuchi, Y. Hoshi, K. Masuda, T. Doke, R. Kikuchi et K. Miyano, «Signal Observation from a Pulsed Ionization Chamber Filled with Tetramethyl Germanium,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 13B, pp. 525-527, 1991.
- [57] R. Holroyd et D. Anderson, «The physics and chemistry of room-temperature liquid-filled ionization chambers,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1236, pp. 294-299, 1985.
- [58] J. Engler, «Liquid ionization chambers at room temperatures,» *J. Phys. G: Nuclear and Particle Physics*, vol. 22, pp. 1-23, 1996.
- [59] P. Movarek, M. Fulem, J. Pangrac, E. Hulicius et K. Ruzicka, «Vapor pressures of dimethylcadmium, trimethylbismuth, and tris(dimethylamino)antimony,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 360, pp. 106-110, 2013.
- [60] W. F. Schmidt, «Electron mobility in nonpolar liquids : the effect of molecular structure, temperature, and electric field,» *Can. J. Chem.*, vol. 55, n° 12197, 1977.
- [61] E. Aprile, W. H.-M. KU, J. Park et H. Schwartz, «Energy resolution studies of liquid argon ionization detectors» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, n° A261, pp. 519-526, 1987.
- [62] J. Oscik, Adsorption, Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1982.
- [63] D. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption Processes, John Wiley and Sons, 1984.
- [64] N. Srivastava et I. Eames, «A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems,» *Applied Thermal Engineering*, n° 118, pp. 707-714, 1998.
- [65] S. Deng, Encyclopedia of Chemical Processing, Taylor & Francis, 2006.
- [66] K. Knaebel, «Adsorbent selection,» Dublin, Ohio 43016.
- [67] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming et E. Teller, «On a theory of the van der Waals adsorption of gases,» *J. Am. Chem. Soc.*, n° 162(7), pp. 1723-1732, 1940.
- [68] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,» *J. Am. Chem. Soc.*, n° 140, p. 1368, 1918.
- [69] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, London: Methuen, 1926.
- [70] S. Braunaer, S. Emmett et E. Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» *J. Am. Chem. Soc.*, n° 162, pp. 309-319, 1938.
- [71] Soon Hee Park, Jae-Kyung Yang, Jong-Ho Kim, Chang-Bock Chung et Gon Seo, «Eco-friendly synthesis of zeolite A from synthesis cakes prepared by removing the liquid phase of aged synthesis mixtures,» *Green Chem*, vol. 17, pp. 3571-3578, 2015.
- [72] C. Cundy et P. Cox, «The hydrothermal synthesis of zeolites : Precursors, intermediates and reaction mechanism,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 82, pp. 1-78, 2005.
- [73] A. Gorbach, M. Stegmaier et G. Eigenberger, «Measurements and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A - Equilibria and Kinetics,» *Adsorption*, vol. 10, pp. 29-46, 2004.
- [74] Y. Wan et M. Douglas LeVan, «Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X and Silica Gel : Pure Components,» *J. Chem. Eng.*, vol. 54, pp. 2839-2944, 2009.
- [75] M. Llano-Restrepo et M. A. Mosquera, «Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a

- generalized statistical thermodynamic adsorption model,» *Fluid Phase Equilibria*, vol. 283, pp. 73-88, 2009.
- [76] R. Ramesham, «Evaluation of Non-Evaporable Getters for High Vacuum Hermetic Packages,» Pasadena.
- [77] C. Benvenuti et P. Chiggiato, «Pumping Characteristics of the St707 Non-Evaporable Getter (Zr 70-V 24.6-Fe 5.1 wt%),» Geneva, 1995.
- [78] Y. P. Lee, S. Yokouchi, Y. Morimoto, H. Sakamoto, T. Nishidono, N. Hinago et S. H. Be, «The Performance Characteristics of a St 707 Non-Evaporable Getter Strip for SPring-8,» chez *30th Vacuum Symposium Proceedings*, Tokyo, 1989.
- [79] S. Getters, «St 707 : Non evaporable getters activable at low temperatures,» [En ligne]. Available: <http://psec.uchicago.edu/getters/St%20707%20Brochure.pdf>.
- [80] K. Zapfe, U. Hahn, M. Hesse et H. Remde, «A cleaning facility to prepare particle free UHV components,» Hamburg.
- [81] K. Hui, C. Chao et S. Kot, «Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. B127, pp. 89-101, 2005.
- [82] A. El-Kamash, «Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, pp. 432-445, 2008.
- [83] G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiyah, K. Murthy et N. Choudary, «Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite,» *Journal of Environmental Management*, vol. 81, pp. 265-272, 2006.
- [84] N. Haq et D. Ruthven, «Chromatographic Study of Sorption and Diffusion in 4A Zeolite,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 112, n° 11, pp. 154-163, 1986.
- [85] J. Karger et D. Ruthven, «On the comparison between macroscopic and N.M.R. measurements of intracrystalline diffusion in zeolites,» *Zeolites*, vol. 9, pp. 267-281, 1989.
- [86] H. Ahn, J. Moon, S. Hyun et C. Lee, «Diffusion Mechanism of Carbon Dioxide in Zeolite 4A and CaX Pellets,» *Adsorption*, vol. 10, n° 12, pp. 111-128, 2004.
- [87] Y. Ma et T. Lee, «Transient Diffusion in Solids with a Bipore Distribution,» *AIChE Journal*, vol. 22, n° 11, pp. 147-152, 1976.
- [88] D. Ruthven et L.-K. Lee, «Kinetics of Nonisothermal Sorption : Systems with Bed Diffusion Control,» *AIChE Journal*, vol. 27, n° 14, pp. 654-663, 1981.
- [89] J. Kärger, «Measurement of Diffusion in Zeolites - A Never Ending Challenge?,» *Adsorption*, vol. 9, pp. 29-35, 2003.
- [90] B. K. Dutta, *Principles of Mass Transfer and Separation Processes*, New Delhi: Eastern Economy Edition, 2012.
- [91] R. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, 1987.
- [92] A. Michaels, «Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange,» *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, pp. 1922-1930, 1952.
- [93] M. A. S. D. Barros, P. A. Arroyo et E. A. Silva, «General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds,» chez *Mass Transfer - Advanced in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, InTech, 2013.
- [94] J. M. P. Q. Delgado, «A critical review of dispersion in packed beds,» *Heat Mass Transfer*, vol. 42, pp. 279-310, 2006.

- [95] J. Kärger, S. Vasenkov et S. Auerbach, «Diffusion in Zeolites,» chez *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, 2003.
- [96] O. Reynolds, «An Experimental Investigation of the Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and the Law of Resistance in Parallel Channels,» *Proc. R. Soc. Lond.*, vol. 35, pp. 94-99, 1883.
- [97] S. Ergun, «Fluid Flow through Packed Columns,» *Chemical Engineering Process*, vol. 48, pp. 89-94, 1952.
- [98] N. Wakao, S. Kaguei et T. Funazukuri, «Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds - Correlation of Nusselt numbers,» *Chem. Eng. Sci.*, vol. 34, pp. 325-336, 1979.
- [99] E. Wilson et C. Geankoplis, «Liquid Mass Transfer at Very Low Reynolds Numbers in Packed Beds,» *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, vol. 5, n° 11, pp. 9-14, 1966.
- [100] P. C. Wankat, *Rate-Controlled Separations*, Glasgow: Blackie, 1994.
- [101] R. Lebrun, «La spectrométrie de masse : Une technique d'étude structurale des protéines,» 2013. [En ligne].
- [102] J. S. McIndoe, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds : Techniques, Materials and Applications*, vol. 41, Cambridge: The royal Society of Chemistry, 2010.
- [103] NIST, «<http://webbook.nist.gov/chemistry>,» [En ligne].
- [104] D. Gennet, «Introduction à la spectroscopie Infrarouge,» 2004. [En ligne].
- [105] J. Coates, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000, pp. 10815-10837.
- [106] M. E. Pansoy-Hjelvik, R. Xu, Q. Gao, K. Weller, F. Feher et J. C. Hemminger, «The chemistry of methyl and ethyl radicals on Pt(111) from the decomposition of tri-alkyl bismuth compounds,» *Surface Science*, n° 1312, pp. 97-105, 1994.
- [107] Y. Tayalati, «Interaction du rayonnement avec la matière,» 2013.
- [108] S. Seltzer et M. Berger, «Evaluation of the collision stopping power of elements and compounds for electrons and positrons,» *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, vol. 33, n° 111, pp. 1189-1218, 1982.
- [109] P. Langevin, *Ann. Chem. Phys.*, vol. VII, n° 128, 1903.
- [110] A. H. Compton, R. Bennett et J. Stearns, «Ionization by penetrating radiation as a function of pressure and temperature,» *The Physical Review*, vol. 39, n° 16, 1932.
- [111] G. Jaffé, «Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen,» *Annalen der Physik*, vol. 347, n° 112, pp. 303-344, 1913.
- [112] H. Kramers, «On a modification of Jaffe's theory of column-ionization,» *Physica XVIII*, vol. 18, n° 110, pp. 665-675, 1952.
- [113] L. Onsager et R. Fuoss, «Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, n° 111, pp. 2689-2778, 1932.
- [114] V. Murzin, «Principles and Application of the Ionization Calorimeter,» *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics*, vol. IX, pp. 245-303, 1968.
- [115] W. Willis et V. Radeka, «Liquid-Argon Ionization Chambers as Total-Absorption Detectors,» *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 120, pp. 221-236, 1974.
- [116] S. Ramo, «Currents Induced by Electron Motion,» *Proceedings of the IRE*, vol. 27, n° 19, pp. 584-585, 1939.

- [117] W. Shockley, «Currents to Conductors Induced by a Moving Point Charge,» *Journal of Applied Physics*, vol. 9, n° 110, pp. 635-636, 1938.
- [118] P. Fuochi et G. Freeman, «Molecular Structure Effects on the Free-Ion Yields and Reaction Kinetics in the Radiolysis of the Methyl-Substituted Propanes and Liquid Argon : Electron and Ion Mobilities,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 56, n° 13, 1972.
- [119] A. Allen, M. P. de Haas et A. Hummel, «Measurement of ionic mobilities in dielectric liquids by means of concentric cylindrical electrodes,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, n° 16, 1976.
- [120] J. Pouthas, «Principes & Techniques de la détection,» chez *Ecole Internationale Joliot-Curie*, Seignosse, 2008.
- [121] K. Kecht, «Zum mehanismus des lichtelektrischen primarstromes in isolierenden kristallen,» *Zeits. Phys.*, vol. 77, pp. 235-245, 1932.
- [122] V. Khriachkov, A. Goverdovski, V. Ketlerov, V. Mitrofanov et N. Semenova, «Direct experimental determination of Frisch frid inefficiency in ionization chamber,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1394, pp. 264-264, 1997.
- [123] A. Al-Adili, F.-J. Hamsch, R. Bencardino, S. Oberstedt et S. Pomp, «Ambiguities in the grid-inefficiency correction for Frisch-Grid Ionization Chambers,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1673, pp. 116-121, 2012.
- [124] H. Hara, H. Ohnuma, Y. Hoshi, H. Yuta, K. Abe, F. Suekane, M. Neichi, T. Nakajima et K. Masuda, «A study of energy resolution in a gridded ionization chamber filled with tetramethylsilane and tetramethylgermanium,» *Radiation Measurements*, vol. 29, n° 11, pp. 1-8, 1998.
- [125] J. Andersson, «Ion recombination in liquid ionization chambers,» 2013.
- [126] A. Gerritsen, «Ionization by alpha-particles in liquids at low temperatures,» *Physica*, vol. XIV, n° 16, pp. 381-406, 1948.
- [127] L. Onsager, «Deviations from Ohm's Law in Weak Electrolytes,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 2, pp. 299-615, 1934.
- [128] L. Onsager, «Initial Recombination of Ions,» *Physical Review*, vol. 54, 1938.
- [129] G. Freeman, «Yield of "Free Ions" in Gamma-Irradiated Liquid Saturated Hydrocarbons,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, n° 14, 1963.
- [130] T. Terlecki et J. Fiutak, «Onsager's Recombination Theory Applied to Liquid Alkanes,» *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, vol. 4, pp. 469-478, 1972.
- [131] U. Collaboration, «Influence of the electric field on compensation in a Uranium/Tetramethylpentane hadronic calorimeter,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 292, n° 11, pp. 113-120, 1990.
- [132] R. Scalettar, P. Doe, H. Mahler et H. Chen, «Critical test of geminate recombination in liquid argon,» *Physical Review A*, vol. 25, n° 14, 1982.
- [133] Y. Hoshi, M. Higuchi, H. Iso, M. Sakamoto, K. Ooyama, H. Yuta, K. Abe, K. Hasegawa, F. Suekane, N. Kawamura, M. Neichi, K. Suzuki, K. Masuda, R. Kikuchi et K. Miyano, «Free-Ion Yield for Tetramethylsilane and Tetramethylgermanium,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 40, n° 14, pp. 532-536, 1993.
- [134] R. Holroyd, S. Geer et F. Ptohos, «Free-ion yields for several silicon-, germanium-, and tin-containing liquids and their mixtures,» *Physical Review B*, vol. 43, n° 111, 1991.
- [135] M. Miyajima, T. Takahashi, S. Konno, T. Hamada, S. Kubota, H. Shibamura et T. Doke, «Average energy expended per ion pair in liquid argon,» *Physical Review A*, vol. 9, n° 13, pp. 1438-1443, 1974.

- [136] I. Lopes, H. Hilmert et W. Schmidt, «Ionization of some molecular gases by ^{60}Co -gamma-radiation: W values,» *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 29, n° 12, pp. 93-95, 1987.
- [137] A. Mozumber et J. Magee, «Theory of Radiation Chemistry. VIII. Ionization of Nonpolar Liquids by radiation in the Absence of External Electric Field,» *The Journal of Chemistry Physics*, vol. 47, n° 13, pp. 939-945, 1967.
- [138] B. Aubert, J. Colas, L. Dobrzynski, P. Ghez, D. Kryn, J. Lacotte, B. Mansoulie, J. Mendiburu, M. Pripstein, P. Salin et J. Teiger, «Saturation of ionization signals in TMP and TMS at different angles and electric fields,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1286, pp. 147-154, 1990.
- [139] J. Birks, *Theory and practice of scintillation counting*, Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1964.
- [140] J. Pardo, «Free ion yield observed in liquid isooctane irradiated by gamma-rays. Comparison with the Onsager theory,» *Physics in Medicine and Biology*, vol. 49, n° 1110, 2004.
- [141] *Compatibilité Electromagnétique : Couplages des Perturbations*, 2001.
- [142] D. Breton et E. Delagnes, «14-Bit and 2GS/s Low Power Digitizing Boards for Physics Experiments,» chez *2006 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2006.
- [143] H. Faidas, L. Christophorou, D. McCorkle et J. Carter, «Electron drift velocities and electron mobilities in fast room-temperature dielectric liquids and their corresponding vapors,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1294, pp. 575-582, 1990.
- [144] F. Moreau et E. Barrelet, «An impurity monitor for room temperature liquid ionization chambers,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1278, pp. 417-424, 1989.
- [145] e. a. Hoshi et., «Free-Ion Yield for Tetramethylsilane and Tetramethylgermanium,» *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 40, n° 14, pp. 532-536, 1993.
- [146] M. Lopes, K. Masuda et T. Doke, «Estimation of the electron lifetime in tetramethylsilane,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1271, pp. 464-470, 1988.
- [147] S. Agostinelli, J. Allison et K. e. c. Amako, «Geant4 - a simulation toolkit,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1506, pp. 250-303, 2003.
- [148] J. Allison, K. Amako et J. e. c. Apostolakis, «Geant4 developments and applications,» *IEEE Transactions on Nuclear*, vol. 53, n° 11, pp. 270-278, 2006.
- [149] S. Chauvie, S. Guatelli et V. e. c. Ivanchenko, «Geant4 low energy electromagnetic physics,» *Nuclear Science Symposium Conference Record IEEE*, vol. 3, 2004.
- [150] D. e. a. Cullen, «EPDL97 : the Evaluated Photon Data Library, '97 version,» *UCRL-50400*, vol. 6, n° 15.
- [151] S. e. a. Perkins, «Tables and Graphs of Electron-Interaction Cross Sections from 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z=1-100,» *UCRL-50400*, vol. 31.
- [152] O. Allkofer, R. Andresen, K. Clausen et W. Dau, «Sea-Level Muon Spectrum at Two Different Latitudes,» *Journal of Geophysical Research*, vol. 77, n° 122, pp. 4251-4253, 1972.
- [153] H. Lee et S. Bludman, «Calculation of low-energy atmospheric muon flux,» *Physical Review D*, vol. 38, n° 19, pp. 2906-2907, 1988.
- [154] S. Cecchini et M. Spurio, «Atmospheric muons : experimental aspects,» chez *Muon and neutrino Radiography 2012*, Clermont-Ferrand, 2012.
- [155] H. Lee et S. Bludman, «Calculation of low energy atmospheric muon flux,» *Physics Review D*, vol. 38, pp. 2906-2907, 1988.

- [156] N. Lesparre et al., «Geophysical muon imaging : feasibility and limits,» *Geophys. J. Int.*, vol. 183, pp. 1348-1361, 2010.
- [157] F. Paschen, «Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz,» *Ann. Phys.*, n° 1273, pp. 69-96, 1889.
- [158] J. Baarli et A. Sullivan, «An ionization chamber for the estimation of the biological effectiveness of radiation,» 1963.
- [159] J. Boag et T. Wilson, «The saturation curve at high ionization intensity,» *British Journal of Applied Physics*, vol. 3, n° 1222, 1952.
- [160] S. Biagi, «Monte Carlo simulation of electron drift and diffusion in counting gases under the influence of electric and magnetic fields,» *Nucl. Instr. and Meth.*, vol. A, n° 1421, pp. 234-240, 1999.
- [161] P. Verrecchia, E. Ramos, D. Yvon, G. Tauzin et V. Reithinger, «CaLIPSO: TMBi properties for particles detection,» chez *IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC)*, Anaheim, CA, 2012.
- [162] A. Allen, «Yields of Free Ions Formed in Liquids by Radiation,» U.S. Department of Commerce, 1976.
- [163] B. Hornung, A. Bodi, C. Pongor, Z. Gengeliczki, T. Baer et B. Sztaray, «Dissociative Photoionization of X(CH₃)₃ (X = N, P, As, Sb, Bi): Mechanism, Trends, and Accurate Energetics,» *J. Phys. Chem.*, vol. A, n° 1113, pp. 8091-8098, 2009.
- [164] B. Wright, «Spectrometer Measurement on the High Energy Positrons of Sodium 22,» *Phys. Rev.*, vol. 90, n° 11, pp. 159-160, 1953.
- [165] M. Jamshidian, E. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot et S. Desobry, «Poly-Actic Acid : Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies,» *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 9, n° 15, pp. 552-571, 2010.
- [166] C. Antoine, F. Peauger et F. Le Pimpec, «Electromigration occurrences and its effects on metallic surfaces submitted to high electromagnetic field : A novel approach to breakdown in accelerators,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. A, n° 1670, pp. 79-94, 2012.
- [167] K. Almaksour, M. Kirkpatrick, E. Odic, P. Dessante et P. Teste, «Cathode Surface Morphology Effects on Field Emission: Vacuum Breakdown Creation of Field Emitters,» *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, n° 110, pp. 2582-2583, 2014.
- [168] W. Schmidt, G. Bakale, A. Khrapak et K. Yoshino, «Drift Velocity of Ions and Electrons in Non-polar Dielectric Liquids at High Electric Field Strengths,» chez *2011 IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, Trondheim, 2011.
- [169] O. Gevin, F. Lugiez, O. Limousin, B. Dirks, C. Blondel, X. Coppolani, P. Baron et E. Delagnes, «IDeF-X V1.0 : Performances of a New CMOS Multi Channel Analogue Readout ASIC for Cd(Zn)Te Detectors,» chez *Proc. IEEE NSS-MIC conf. rec.*, 2005.
- [170] A. Michalowska, O. Gevin, O. Lemaire, F. Lugiez, P. Baron, H. Grabas, F. Pinsard, O. Limousin et E. Delagnes, «IDeF-X HD : A low power Multi-Gain CMOS ASIC for the readout of Cd(ZN)Te Detectors,» chez *IEE Nuclear Science Symposium conference record*, 2010.
- [171] S. Jan et al., «GATE: a simulation toolkit for PET and SPECT,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 49, pp. 4543-4561, 2004.
- [172] O. Kochebina, S. Jan, S. Stute, V. Sharyy, P. Verrecchia, X. Mancardi et D. Yvon, «Simulations and image reconstruction for high resolution CaLIPSO PET scanner for brain and preclinical studies,» *submitted to Phys. Med. Biol.*, 2016.

- [173] H. Jong, F. van Velden, R. Kloet, F. Buijs, R. Boellaard et A. Lammertsma, «Performance evaluation of the ECAT HRRT: an LSO-LYSO double layer high resolution, high sensitivity scanner,» *Phys. Med. Biol.*, vol. 52, pp. 1505-1526, 2007.

Titre : Détecteur liquide multipixellisé pour l'imagerie médicale et préclinique

Mots clés : Ionisation, Triméthylbismuth, Tomographie par émission de positons, Détecteur liquide

Résumé : Le projet CaLIPSO (**C**alorimètre **L**iquide **I**onisation **P**osition **S**cintillation **O**rganométallique) a pour ambition de mettre au point un détecteur de γ 511 keV très efficace et très rapide pour la tomographie par émission de positons. Pour cela nous utilisons comme milieu de détection un nouveau liquide, le TMBi (TriMéthylBismuth). Dans le TMBi, l'interaction de photons γ produit des photons optiques et des paires électrons-ions.

Le but de cette thèse est de mesurer les paramètres d'ionisation du TMBi et de construire, un détecteur de charge instrumentant efficacement ce liquide, et son électronique associée.

Afin de pouvoir détecter les électrons libres créés par l'ionisation du liquide, celui-ci doit être ultra-pur, c'est-à-dire débarrassé de tout composé électro-négatif qui pourraient capturer les électrons et diminuer le signal. Ceci a été travaillé à l'aide de tamis moléculaires.

Les signaux à détecter sont très faibles (fA, fC). Ainsi, l'environnement de l'expérience et le détecteur ont été développés pour des mesures très bas bruit (niveaux de bruit mesurés inférieurs à 10 fA et 200 électrons).

Nous avons travaillé à mesurer le rendement d'ionisation (ou Gfi) qui quantifie le rendement de production de charge dans le liquide, la mobilité des électrons dans le TMBi et la résolution en énergie du détecteur. Ce sont les principaux paramètres permettant de valider l'utilisation de TMBi pour l'imagerie TEP.

Les futurs développements comprennent la mise en œuvre d'un détecteur densément pixellisé et l'optimisation de la résolution en énergie.

Title : Mutipixel liquid ionization detector for medical imaging

Keywords : Ionization, Trimethylbismuth, Positron emission tomography, Liquid detector

Abstract : The CALIPSO project (**C**alorimètre **L**iquide **I**onisation **P**osition **S**cintillation **O**rganométallique) aims to develop a very efficient and very fast 511 keV γ detector for positron emission tomography. For this we use an organometallic liquid for the detection medium, the TMBi (TriMéthylBismuth). In TMBi, the interaction of a γ photon produces optical photons and electron-ion pairs.

The aim of this thesis is to measure the ionization parameters of the liquid TMBi and build an efficient charge detector and its associated electronics.

In order to detect the free electrons created by the ionization in the liquid, this liquid must be highly pure (which means free of any electronegative compound which could capture electrons and reduce the signal). This has been worked on using molecular sieves.

The signals to be detected are very weak (fA, fC). Thus, the test setup and detector were developed for very low noise measurements (measured noise levels below 10 fA and 200 electrons).

We measured the ionization yield (or Gfi) which quantifies the charge production yield in the liquid, the electrons mobility in the TMBi and the energy resolution of the detector. These are the main parameters to validate the use of TMBi for PET imaging.

Future developments include the implementation of a pixelated detector and optimization of the detector energy resolution.