# <u>Ceatech</u>

## ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE DISCRIMINATION NEUTRON/GAMMA DANS LES SCINTILLATEURS PLASTIQUES

## THÈSE SOUTENUE LE 13 MAI 2014

Concours des jeunes dans la radioprotection Le 17/06/15, Reims, France | Pauline Blanc <u>Directeur</u> : Robert Pansu (CNRS/ENS-CACHAN) <u>Encadrants</u> : Stéphane Normand, Matthieu Hamel, Licinio Rocha (CEA) <u>Encadrant industriel</u> : Nabil Menaa (CANBERRA, BU mesure nucléaire d'Areva)



CANBERRA

list

CARNOT digiteo

## Ceatech contexte industriel

- Homeland Security (frontières, aéroports, nonprolifération)

Introduction | Dicrimination n/v | Résultats | Conclusion

 Caractérisation de matériaux radioactifs par la détermination du flux de neutrons

### Les détecteurs les plus communément utilisés : Compteurs proportionnels à gaz <sup>3</sup>He (neutrons thermiques) → Pénurie

### → Des alternatives disponibles :

- □ Compteurs proportionnels à gaz BF<sub>3</sub>
- Compteurs proportionnels au Bore
- Scintillateurs

#### **\* Scintillateurs organiques**

- Scintillateurs verre sensibles aux neutrons
- Scintillateurs fibres sensibles aux neutrons
- Fibres sensibles aux neutrons recouvertes de matériaux scintillams

(Peerani et al. NIM-A 696 (2012) 110-120)







## Détection directe de neutrons rapides

Contrairement au gaz <sup>3</sup>He : Discrimination n/γ ✓ ✓ ✓

	Cristaux	Liquides	Plastiques	
Synthèse	×	$\checkmark$	~	
Point Éclair	$\checkmark$	×	$\checkmark$	
Toxicité	$\checkmark$	×	$\checkmark$	
Volume	×	$\checkmark$	$\checkmark$	
Coût	×	$\checkmark$	$\checkmark$	
Vieillissement	$\checkmark$	$\checkmark$	~	
Sensibilité au Quenching	~	×	$\checkmark$	
Discrimination n/γ	$\checkmark$	$\checkmark$	?	

## Introduction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion

#### <u>Qu'est-ce qu'un scintillateur</u> ? Système moléculaire capable d'émettre de la lumière après interaction rayonnement / matière

### **Diagramme de Perrin Jablonski de Molécules fluorescentes**



## Ceatech problématique

Introduction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion

#### Théorie de Voltz et Laustriat

R. Voltz & G. Laustriat Radioluminescence des milieux organiques I. Étude cinétique *J. Phys. France*, **1968**, *29*, 159-166

### **Processus d'ionisation**

- Gamma → électrons :
  - Peuplement d'états singulets (S)
- Neutrons via protons de recul :

Peuplement d'états triplets (T)

Scénario Gamma

**Scénario Neutron** 

171

## ceatech problématique

list

Gamma via électrons de recul : Effet Förster  $S_1 \rightarrow S_0$ : Fluorescence Prompte Neutrons via protons de recul :

**Effet Dexter** 

TTA suivies par  $S_1 \rightarrow S_0$ :

#### Fluorescence retardée

(TTA = T-T Annihilation)



Introduction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion



Dans les liquides et les cristaux cette différence est marquée au contraire des plastiques

Discrimination  $n/y \rightarrow sur la forme du signal (PSD)$ 

Junes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 6

## Ceatech MATÉRIAUX PLASTIQUES POUR LA PSD

Références : Brooks, F. D. et al. IRE Trans. Nuc. Sci. 1960, NS-7, 35-38

Zaitseva, N. et al. Nucl. Instr. and Meth. A 2012, 668, 88-93

Nature	Plastic 77 ou NE-150 Brooks 1960	<b>EJ-299-33</b> Zaitseva 2012					
Matrice Polymère	Polystyrène (PS)	Polyvinyltoluène (PVT)					
Fluorophore(s) Primaire(s)	4-lsopropylbiphényle (IP, 10 wt%) & <i>p</i> -terphényle (pT, 35 mg/L)	2,5-diphényloxazole (PPO, 30 wt%)					
Fluorophore Secondaire	1,4-bis-(5-phényl-2-oxazolyl)benzène (POPOP, 0,5 mg/L)	9,10-diphénylanthracène (DPA, 0,2 wt%)					
Secondaire         (POPOP, 0,5 mg/L)         (DPA, 0,2 wt%)           0							
Energy [kevee] (Energy [kevee] s Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France   Pauline Blanc -							

Intro duction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion

list

Introduction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion Ceatech présentation des scintillateurs

## 171



Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 8



## ceatech Efficacité de PSD

#### 600 T1-B29-P5 500 Neutrons - 10 400 QDel / QTot 8 300 6 200 4 Gamma 100 2 0 400 500 600 700 800 900 1000 1100 1200 Energie (keVee) 100 200 300 0 T1-B29-P5 $FOM = \frac{D_{\gamma - n}}{L_{\gamma - FWHM} + L_{n - FWHM}}$ 700 FOM @ 500 keVee ± 10% Projection 600 Sdnoo Outon Fit Gamma Fit Neutrons Gamma Neutrons Lγ-FWHM \_γ-FWHM 100 Dγ-n 0 – ĩΠ <sup>250</sup> **Q**Del **/ Q**Tot 400 450 100 150 200 350

Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 10

## li/t



Les scintillateurs commerciaux plastiques, EJ-200, EJ-299-33 et le liquide BC-501A constituent les références en terme d'efficacité de PSD pour un volume de Ø 50 mm x h 50 mm

### Ceatech paramètres impactant la PSD

La composition d'un scintillateur est un système multi-paramétrique

1. Matrice polymère (monomères aromatiques) ou le solvant

Le type de réticulation de la matrice (éventuellement)



**6. Rendement lumineux** 

# Quels sont ceux qui jouent un rôle dans les transferts d'énergie qui mènent à la PSD ?

## Introduction Dicrimination n/y Résultats PSD Résultats Photolyse LASER Conclusion Ceatech PSD: SCINTILLATEURS BASÉS SUR BROOKS Lift

→modifiés jusqu'à devenir stable chimiquement et en termes d'efficacité de PSD



## Ceatech psd: scintillateurs innovants

Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER |



14

list

Conclusion



1- Peut-on simuler par LASER des traces denses (neutrons) ?

Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 15



#### Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Conclusion STREAK CAMÉRA – LUMINESCENCE : T1-B17-P20









2 – Au niveau de quel(s) composé(s) les transferts d'énergie à l'origine de la PSD se produisent-ils ?

+ La nature des états excités mises en jeux lioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 17

## ceatech conclusions



- I. Influence de la composition chimique des scintillateurs plastiques
  - Matrice polymère / Réticulation ++
  - □ [] du fluorophore primaire ++
  - [] et nature du fluorophore secondaire dépendent de la combinaison +
- II. Scintillateur plastique discriminant T1-B17-P20 < EJ-299-33 (x1.5 à 2.2 MeV)
  - □ Doper à 29 wt%  $\rightarrow$  x2 en efficacité de PSD
- III. Simulation traces denses neutrons à l'aide d'un laser femtoseconde
- IV. États triplets en liquide / Faisabilité d'expériences d'absorption transitoire



I. Étude systématique de deux compositions

[PS+biphényle+POPOP] et [PVT+DPA+PPO]

#### →Fort potentiel de la streak caméra

- II. Benchmark scintillateur plastique vs <sup>3</sup>He
- **III. Poursuivre le développement de matériaux innovants** 
  - → Systèmes intégrés

Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Valorisation

### ceatech publications / brevet

✓ P. Blanc, H. O. Menlove, S. J. Tobin, S. Croft, A. Favalli

« An integrated delayed-neutron differential die-away instrument to quantify plutonium in spent nuclear fuel » Journal of Nuclear Material Management (JNMM), Spring 2012, Volume XL, No. 3, 70

✓ P. Blanc, M. Hamel, C. Dehé-Pittance, L. Rocha, R.B. Pansu & S. Normand

« Neutron/gamma pulse shape discrimination in plastic scintillators: Preparation and characterization of various compositions » Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment , 2014, 750, 1 – 11

✓ P. Blanc, M. Hamel, L. Rocha, R.B. Pansu, F. Gobert, I. Lampre & S. Normand

« Intrinsic evaluation of neutron/gamma discrimination in plastic scintillators »

Nuclear Science, IEEE Transactions on, 2014, en cours de publication

ORAL INVITÉ À LA CONFÉRENCE ANIMMA (Marseilles) - Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications

✓M. Hamel, P. Blanc, C. Dehé-Pittance, S. Normand, French Patent Application 2013, FR1352072.

✓ P. Blanc, P. Sibczynski, J. Iwanowska, F. Carrel, M. Hamel, A. Syntfeld-Kazuch & S. Normand

« A fluocarbon plastic scintillator for neutron detection : Proof of concept »

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, soumis

✓ **P. Blanc**, J. Iwanowska, P. Sibczynski, M. Hamel, L. Rocha, R.B. Pansu & S. Normand

« Benchmark of two neutron/gamma pulse shape discrimination efficiency determination methods on the plastic scintillator EJ-299-33 vs home

#### made compositions »

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, en cours de soumission

✓ P. Blanc, M. Hamel, L. Rocha, S. Normand, R.B. Pansu

« Study and understanding of neutron/gamma discrimination in organic plastic scintillators »

ORAL À LA CONFÉRENCE NSS/MIC (Anaheim) – IEEE Nuclear Science Symposium Record 2012, 1978-1982, Proceeding

✓M. Hamel, P. Blanc, L. Rocha, S. Normand, R.B. Pansu

« Study and understanding of neutron/gamma discrimination processes in organic plastic scintillators »

CONFÉRENCE SPIE for Optics and Photonics - 2013, 8710F-8710F-7, Proceeding

Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 20

1771

## **MERCI POUR**

VOTRE

**ATTENTION** 

## Introduction | Dicrimination n/y | Résultats | Conclusion

#### <u>Qu'est-ce qu'un scintillateur</u> ? Système moléculaire capable d'émettre de la lumière après interaction rayonnement / matière

### **Diagramme de Perrin Jablonski de Molécules fluorescentes**



## Ceatech problématique

#### Théorie de Voltz et Laustriat

R. Voltz & G. Laustriat Radioluminescence des milieux organiques I. Étude cinétique *J. Phys. France*, **1968**, *29*, 159-166

### **Processus d'ionisation**

- Gamma → électrons :
  - Peuplement d'états singulets (S)
- Neutrons via protons de recul :

Peuplement d'états triplets (T)



✓Introduction / Contexte ✓ Matériaux Scintillants **Discrimination n/y**  $\circ$ Caractérisation et Discrimination n/ $\gamma$ Rendement lumineux **\*PSD** et analyse des formes brutes **OPhotolyse LASER Femtoseconde \*Photomultiplicateur** Streak Caméra **Conclusion et Perspectives** 





Temps (ns)

300

400

500ns

0

100

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - **10** 

## Ceatech RENDEMENT LUMINEUX (LO)





Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Conclusion

## Ceatech discrimination Neutron/Gamma



#### Méthode de PSD : Comparaison de charge t2 Reférence SCINTILLATEUR QDC-VME ORGANIQUE Retardée CAEN Porte Temporelle V465 Timing HT NSEC NSEC CFD AMP Delay Delay 583 N1470 2111 ORTEC CAEN CANBERRA PMT 2 ns H-1949-51 HT Anode

Source neutron <sup>241</sup>AmBe ~2x10<sup>7</sup> n/s









Référence : Pozzi et al.

Analysis of neutron and photon detection position for the calibration of plastic (BC-420) and liquid (BC-501) scintillators

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2004, 524, 92 - 101

Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - 15

### Ceatech LO: SCINTILLATEURS BASÉS SUR BROOKS



Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - **19** 

1171

#### Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Conclusion **NOUVELLE COMPOSITION DU LABORATOIRE** Ceatech **RÉTICULATION DE TYPE 1**



#### Ceatech NOUVELLE COMPOSITION DU LABORATOIRE RÉTICULATION DE TYPE 2



MODIFICATION DE LA MATRICE POLYMÈRE →Hausse de la PSD et du LO de T1 à T2

#### **AUGMENTATION DU VOLUME**

→Baisse de la PSD
 →Réabsorption du matériau
 →Spectre doit être décalé



list



→ Les transferts d'énergie mis en jeux dans la fluorescence retardée sont très dépendants des systèmes chimiques

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - 22



#### → La séparation enregistrée est égale si le système est optimisé

### Ceatech BILAN DES PARAMÈTRES IMPACTANT LA PSD

## list

Scintillateur	Volume	Matrice	[ ] Fluo primaire	[ ] Fluo(s) secondaire(s)	Énergie	PSD	Facteur
Brooks	Constant	T0 <b>→</b> T1	Constante	Constante	1.25 MeV	7	x 37
Brooks	Constant	T0 →T1	Constante	Constante	2.30 MeV	7	х З
Brooks	Constant	T1	Constante	Retrait 2 <sup>ème</sup>	Toutes	Perte	-
Laboratoire	Constant	T1	Constante	Ajout 2 <sup>ème</sup>	Toutes	=	-
Laboratoire	Constant	T1	x 1.7	Constante	1.25 MeV	1	x 2.6
Laboratoire	x 3.4	T1	Constante	Constante	1.25 MeV	1	x 3.4
Laboratoire	x 3.4	T1	Constante	Constante	1.50 MeV	1	x 1.6
Laboratoire	Constant	T1	Constante	Retrait	Toutes	Perte	-
Laboratoire	/ 6	T1→T2	Constante	x 4	1.25 MeV	7	x 1.6
Laboratoire	x 12	T2	Constante	Constante	1.25 MeV	Y	x 12
Zaitseva	Constant	Constant	Constante	Retrait	Toutes	=	-

## Les transferts d'énergie qui mènent à la PSD dépendent de la composition chimique

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - 24





• Sur toutes les longueurs sommées, le biphényle domine à 17 wt%

#### → Seuil en concentration de fluorophore primaire en plastique

○ Quelle que soit l'énergie → un léger allongement du déclin du PS à 17 wt%

#### → Révélateur d'états excités de la matrice à vie plus longue

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc

## Ceatech NANOSECOND LASER PHOTOLYSIS

#### 20 mJ, 1,8-naphthalimide in Toluene: Discriminates

Hamel *et al.*, *Nucl. Instr. And Meth. A*, **2009**, Vol. 602, 425-431. 4-ethyl-*N*-(2',5'-di-*t*-butylphenyl)-1,8-naphthalimide





■Excitation: 355 nm (naphthalimide) ■Absorption: 480 nm ■(Naphthalimides T, ref. Malval 2008) ■Gased with N<sub>2</sub> → Avoid T Quenching

111

□Absorption λ
□Exponential Kinetic
□Time Range
□Transient State: T

## Ceatech NANOSECOND LASER PHOTOLYSIS

list

#### **TRIPLET ABSORPTION SPECTRUM**



## →Similar behaviors: T states from Naphthalimide are formed →No delayed luminescence observed → No TTA observed

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc





### 2 – Au niveau de quel(s) composé(s) les transferts d'énergie à l'origine de la PSD se produisent-ils ?

+ La nature des états excités mis en jeux

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - **30** 

## Ceatech STREAK CAMÉRA - LUMINESCENCE : T1-B17-P20



Variation de la densité de puissance

 Net effet sur le PS :
 Accélération avec l'énergie qui augmente entre 5 et 8 µJ

L'effet sur le biphényle
 (fluorophore primaire) n'a pas pu
 être déterminé

• Aucun effet sur le POPOP

Concours Jeunes Professionnelles Radioprotection SFRP, Reims, France | Pauline Blanc - **32** 

# Ceatech Introduction Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER Conclusion STREAK CAMÉRA – LUMINESCENCE : PS RÉTICULÉ + BIPHÉNYLE [X]



**2 μJ** 





- o À 4 et 9 wt% le PS domine l'émission à 315 nm
- À 17 wt% le biphényle domine l'émission à 368 nm
- o À 17 wt% l'amplitude relative du PS augmente avec la puissance
  - Composition ternaire améliore les transferts d'énergie

Soutenance de thèse, 13/05/14, Saclay, France | Pauline Blanc - 34

#### Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Conclusion ABSORPTION TRANSITOIRE 1,8-NAPHTALIMIDE DANS LE TOLUÈNE

## li/t



#### **Discrimination** $n/\gamma$ :

Ceatech



#### $\circ$ Absorption T<sub>1</sub> → T<sub>2</sub> à 550 nm

- Absorption du cation à 700 nm (?)
- Absorption de l'anion à 420 nm

 Les triplets se forment dès 8 µJ :
 Seuil d'énergie des accélérations observées pour le plastique ternaire

# Ceatech Introduction | Dicrimination n/y | Résultats PSD | Résultats Photolyse LASER | Conclusion STREAK CAMÉRA – LUMINESCENCE : EN FONCTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

- 1. PS (T0, non réticulée) (matrice polymère)
  - → Effet de la réticulation sur la :
    - \* Nature des transferts
    - Efficacité des transferts
  - → Aucun effet de puissance non réticulé
    - \* Seuil d'énergie déjà atteint
    - Fluorophore primaire nécessaire
- 2. PS (T1, réticulé)
  - + **Biphényle : concentration varie à 4, 9 et 17 wt%**