

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

Mémoire

Présentée par :

Melle DEROUICHE Kheira

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Physique

Spécialité: Technologie et physique des couches minces nano structurées

Sujet :

**Etude des propriétés thermoluminescents de
l'ion Dy^{3+} dans le K_2GdF_5**

Soutenu le : 31 Mai 2015

Devant le jury:

- **Mr. B. BENRABAH**
- **Mr. A. LARABI**
- **Mr. A. KADARI**

MCA	Président
MAA	Examineur
MCA	Encadreur

Résumé

Les résultats de cette étude concernent les réponses thermoluminescentes des rayons X et gamma dans les cristaux de fluorure de potassium dopés avec différentes concentrations d'ions de terre rares Dy^{3+} , les cristaux dopés à 5.0% du Dy^{3+} , ont montré la réponse TL la plus efficace qui fut une réponse linéaire et 15 fois plus que la réponse aux rayons gamma .

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement toute ma famille qui m'avait apportée le soutien et l'encouragement qui m'ont donné la force de continuer et persévérer pour reprendre mes études.

Je tiens tout particulièrement à exprimé ma profonde reconnaissance a tous mes enseignants pour leurs compréhension en me donnant le temps de m'adapter après la longue rupture avec les études.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers Mr. A.KADARI, MCA à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret qui fut mon encadreur durant tout mon cursus, pour l'intérêt qu'il avait porté à l'avancement de ce travail de thèse pour son aide, son soutien et les conseils qu'il m'a prodigué. Je lui adresse mes profonds remerciements pour sa grande disponibilité ainsi que sa gentillesse.

Je remercie Mr. B. BENRABAH, MCA à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir bien voulu présider à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Mr. A . LARABI, MAA à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse toute ma sympathie envers tous mes collègues de la deuxième année PCM, pour les moments de décompressions, de détente, de complicités et les discussions animées qu'on avait partagées.

Je tiens finalement à remercier tous mes collègues de travail et mon directeur d'établissement qui ne s'est pas épargné toute aide afin de me donner le temps d'assister à mes cours.

Liste des abréviations

Ce³⁺: Cérium.

CNEN : Commission nationale de l'énergie nucléaire .

Dy³⁺: Dysprosium.

Eu³⁺: Europium.

F: Fluor.

Gd : Gadolinium.

Gy : Gray unité de mesure des doses absorbées lors d'un rayonnement ionisant.

K : Potassium.

K₂GdF₅: Double fluorure de Potassium.

K₂YF₅ : Double fluorure d'yttrium.

Mg : Magnésium.

Nd³⁺:Néodyme.

LiF : Fluorure de lithium.

Pnam : Groupe centrosymétrique.

Pna2₁ : Groupe d'espace non centrosymétrique

R_w : Facteur de reliabilité pondéré.

Sm³⁺: Samarium.

Sv : Sievert unité de mesure des doses efficaces de l'impact d'un rayonnement radioactif.

Ti: Titanium

Tm³⁺: Thulium.

Tb³⁺: Terbium.

¹³⁷Cs: Source gamma.

Liste des figures

Figure I-1	03
Figure I-2	04
Figure I-3	06
Figure I-4	06
Figure I-5	07
Figure I-6	08
Figure I-7	09
Figure II-1	11
Figure II-2	13
Figure II-3	14
Figure II-4	14
Figure II-5	19
Figure III-1	22
Figure III-2	25
Figure III-3	25
Figure III-4	26
Figure III-5	29
Figure III-6	30
Figure IV-1	34
Figure IV-2	35
Figure IV-3	36
Figure IV-4	37
Figure IV-5	38
Figure IV-6	39
Figure IV-8	41
Figure IV-9	42
Figure IV-10	43

Liste des tableaux

Tableau II -1.....	15
Tableau III-1	21
Tableau III-2	22
Tableau III-3	27
Tableau III-4	30
Tableau IV-1	40

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale	01
-----------------------------	----

CHAPITRE I

Généralité sur les cristaux et les défauts ponctuels

Introduction Générale	02
I.2.Généralités sur le cristal	02
I.2.1.Le cristal parfait	02
I.2.2.Le cristal réel	03
I.3.Défauts ponctuel	05
I.3 .2.Défauts linéaires ou dislocations	07
I.3.2.1.Dislocation coin	07
I.3.2.2 Dislocation vis	08

CHAPITRE II

LA THERMOLUMINESCENCE TL

II.1.Introduction	10
II.2.Les phénomènes thermo-stimulés	11
II.3.La thermoluminescence (TL)	13
II.3.1.Principe	13
II.3.1.2.Modèle pour la thermoluminescence	14
II.3.1.3.L'extinction thermique de la luminescence	18
II.4.Application en thermoluminescence	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE III

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU K_2GdF_5

III.1. Propriétés structurelles.....	21
III.2. Propriétés électroniques et électriques	23
III.3. Propriétés optiques	24
III.4. Propriétés Thermoluminescences	28

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1. Introduction	32
VI.1. Expérimentale.....	33
IV.3. Résultats et discussions	34
IV.3.1. Effet de la concentration d'ions Dy^{3+} sur la courbe TL du K_2GdF_5	34
IV.3.2. Présentation des courbes thermoluminescences	35
IV.4. Analyse des courbes I-TL	36
IV.4.1. Méthode d'analyse	36
IV.4.2. Déconvolution des courbes I-TL	38
IV.4.3. Extraction des paramètres de piégeage.....	40
IV.4.5. Phénomène d'extinction par concentration de la TL du $K_2YF_5:Tb^{3+}$	41
IV.5. Modélisation de l'extinction par concentration de la TL du $K_2YF_5:Tb^{3+}$	43
IV.5.1. Définition du modèle	43
IV.5.2. Equations de taux	44
IV.5.3. Résultats numériques	45
IV.6. Conclusion	46
Conclusion générale	47
Références bibliographiques	48

Introduction générale

La recherche et le développement de composés luminescents sont d'un intérêt pratique évident, puisqu'ils peuvent conduire à de nombreuses applications, notamment dans le domaine des luminophores pour l'éclairage, la visualisation ou le marquage, les matériaux pour application laser ou des scintillateurs pour les écrans radiologiques.

De nombreuses études ont été et sont encore consacrées aux systèmes émettant fortement dans le visible sous des excitations UV-Vis, IR ou plus énergétiques comme les rayonnements X, γ ...etc.

Du fait de leur important rendement quantique de fluorescence et de leur forte stabilité chimique, les fluorures activés par des ions de terres rares représentent un bon exemple d'étude permettant à la fois d'appréhender les relations luminescence – structure, les mécanismes d'émission de lumière et les potentialités d'application dans des dispositifs nécessitant des excitations à haute énergie, comme la génération de luminophores quantiques ou la dosimétrie.

Le K_2GdF_5 présente des émissions Stokes intenses lorsqu'il est activé par des ions de terres rares et des caractéristiques structurales particulières. Le composé K_2GdF_5 présente une structure à caractère unidimensionnel.

L'origine de ces structures fait cependant l'objet de controverse. En effet dans les systèmes dilués la formation de paires ou d'agrégats par couplage électronique (multipolaire ou échange) est souvent invoquée pour expliquer l'apparition de ces structures alors que les systèmes plus concentrés voir stœchiométriques, c'est plutôt la présence de sites inéquivalents induits par la présence de défauts ou d'impuretés dans le voisinage des sites qui est privilégiée.

Dans le présent travail nous allons essayer d'interpréter les mécanismes d'émission de la thermoluminescence des cristaux K_2GdF_5 dopés par des ions de terre rares Dy^{3+} ainsi que la distribution des pièges dans la matrice K_2GdF_5 : Dy^{3+} , mais avant cela nous ferons un petit aperçu sur quelques généralités des systèmes cristallins ainsi que les défauts ponctuels, nous verrons par la suite un rappel général sur le phénomène de la thermoluminescence et nous finirons par aborder les différentes propriétés physiques et chimiques du composé K_2GdF_5 .

I.1.Introduction

L'état cristallin a jusqu'ici été considéré comme un empilement parfait d'atomes régulièrement répartis selon un système propre au matériau considéré. Les cristaux métalliques sont en réalité imparfaits et présentent des défauts locaux. Ces défauts peuvent être classés d'un point de vue géométrique en défauts ponctuels, défauts linéaires et défauts répartis sur une surface interne. Ils se séparent de plus en défauts thermodynamiquement stables et défauts thermodynamiquement instables. Ces derniers ne peuvent par définition exister que dans des conditions d'équilibre et leur présence augmente l'énergie libre du système. Au contraire, les défauts stables augmentent l'entropie géométrique en défauts ponctuels, défauts linéaires et défauts répartis sur une surface interne. (Dont l'influence s'oppose à l'augmentation de l'énergie). Leur nombre est déterminé par une concentration à l'équilibre qui dépend de la température.

I.2.Généralités sur le cristal

I.2.1.Le cristal parfait

Le cristal parfait est un solide dont la structure est constituée de molécules ou d'atomes dans un réseau périodique. Le réseau est obtenu par translations dans toutes les directions d'une unité de base. Cette unité de base est le plus petit volume cristallin du réseau et est appelée maille élémentaire. Chaque élément de la maille est associé à un site bien défini autour duquel il peut effectuer des mouvements de vibration.

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal [Kit98]. Cette théorie stipule que la périodicité d'un réseau cristallin est à l'origine d'un diagramme énergétique comportant des bandes d'énergies permises et accessibles aux porteurs de charges et des bandes d'énergies interdites. La dernière bande d'énergie permise est appelée la bande de conduction (BC).

La bande de valence (BV) est l'avant dernière bande d'énergie permise. Les électrons de valence des atomes sont situés dans cette bande. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite aux électrons (BI) d'énergie E_g , également appelée gap. L'énergie E_g est une grandeur caractéristique du matériau et représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

I.2.2. Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par des défauts. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [Agu88]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [Qué88]. Il existe plusieurs types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques. La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site.

La figure montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

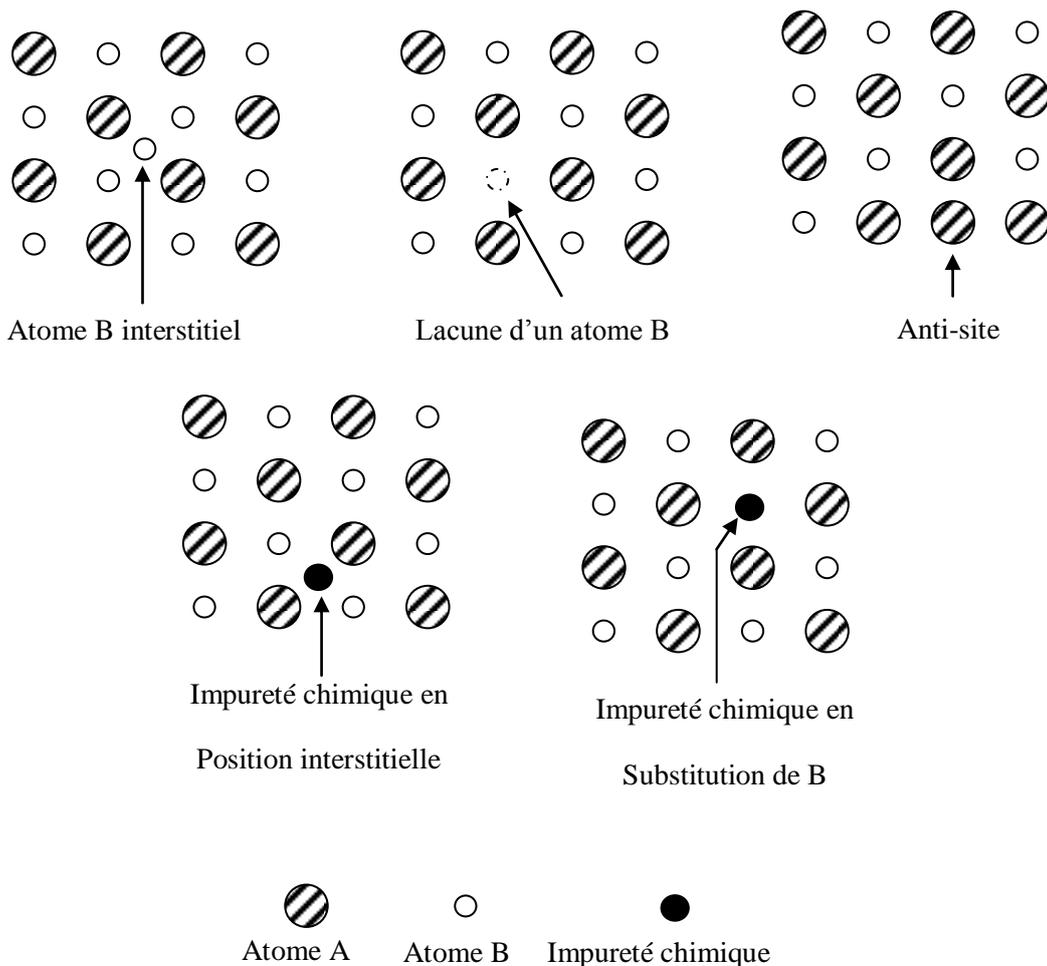


Figure I-1: Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (Figure I-2). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.

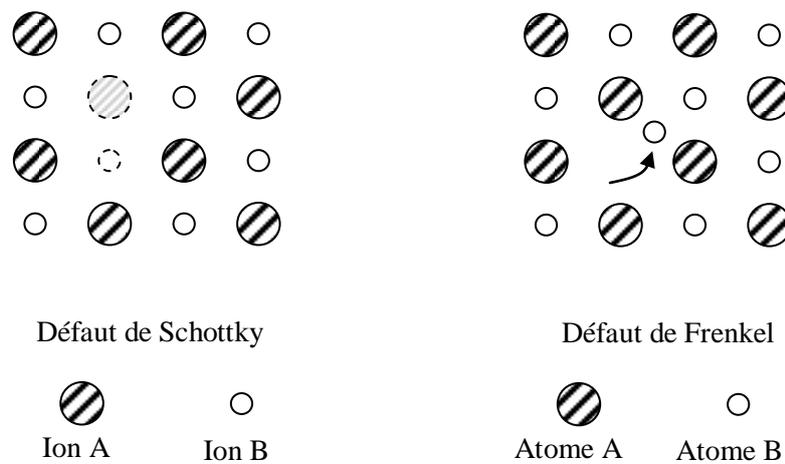


Figure I-2: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

Parmi les défauts étendus on distingue les défauts de volume et de surface comme les joints de grains. Ces derniers peuvent être définis comme la juxtaposition de deux grains. Des erreurs d'empilement d'atomes ou de plans modifient la périodicité du réseau cristallin au niveau d'au moins une chaîne d'atomes. Ainsi la rupture d'un plan atomique est appelée dislocation.

Les perturbations induites par les défauts introduisent des changements dans les niveaux d'énergie permis d'un cristal. Dans certains cas, la perturbation est suffisamment importante pour produire un état électronique localisé dans la bande interdite. Ces niveaux électroniques sont appelés pièges. Si un niveau possède une section efficace de capture des électrons très supérieure à celle des trous, $\sigma_e \gg \sigma_t$, ce niveau est appelé piège à électrons. Dans le cas contraire, le niveau est appelé piège à trous. Certains de ces pièges peuvent être le siège de recombinaisons électron-trou, on dit alors qu'il s'agit d'un centre de recombinaison. Les

pièges à électrons sont des niveaux donneurs d'électrons à la bande de conduction. Ces niveaux donneurs sont situés en dessous de la bande de conduction, tandis que les pièges à trous sont proches de la bande de valence. Les pièges à trous sont également appelés niveaux accepteurs d'électrons. Dans le diagramme de bandes d'énergie, les pièges suffisamment éloignés des bandes de conduction ou de valence ne sont pas perturbés par la température ambiante et sont appelés pièges métastables. Les pièges situés près du niveau de Fermi sont caractérisés par une section efficace de capture des électrons très proche de celle des trous ($\sigma_e \sim \sigma_t$) et sont donc en général des centres de recombinaison. Cependant, selon la température, les pièges à électrons (trous) suffisamment éloignés de la bande de conduction (valence) peuvent devenir des centres de recombinaisons.

I.3.Défauts ponctuels

Ils peuvent se répartir en quatre catégories selon leur géométrie :

- 1) Les lacunes ponctuelles.
- 2) Les atomes interstitiels.
- 3) Les atomes de substitution.
- 4) Les défauts ponctuels complexes.

Dans un cristal à l'équilibre thermodynamique il y a toujours des nœuds du réseau inoccupés qui constituent des lacunes.

Leur nombre dépend de la température mais, lorsque l'on fait varier cette dernière, il peut s'écouler un certain temps avant que le nombre de lacunes atteigne son nouvel état d'équilibre.

Toutefois, si le nombre de lacunes est susceptible de varier, il faut en conclure que ces "vides atomiques" sont capables de migrer à l'intérieur du réseau et d'en franchir les limites.

Ce mécanisme résulte de permutations successives entre une lacune et un atome voisin qui se déplace pour la combler, comme illustré à la figure ci-dessous.

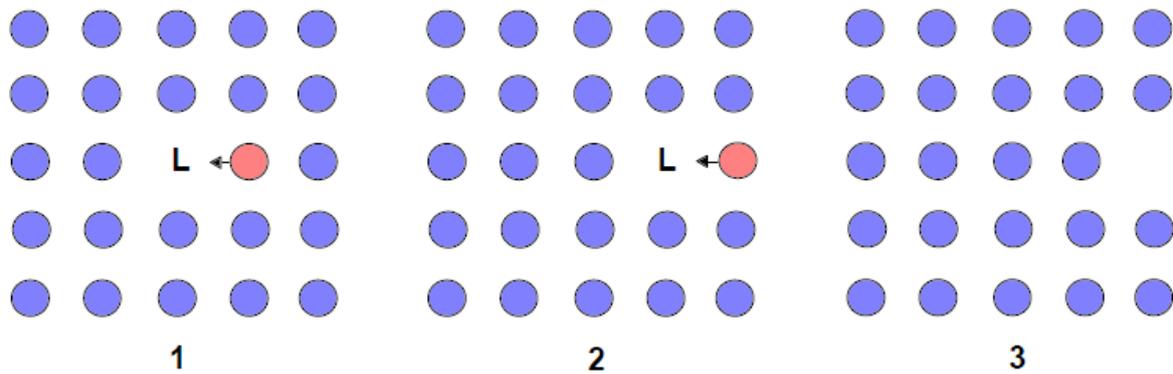


Figure I-3: Migration d'une lacune vers la surface par déplacements successifs d'atomes.

Le second type de défaut ponctuel (atomes interstitiels) peut être représenté par le schéma de la (Figure II -4) où l'on constate la présence d'un atome interstitiel dans la rangée L1 qui comporte un atome de plus que la rangée L2.

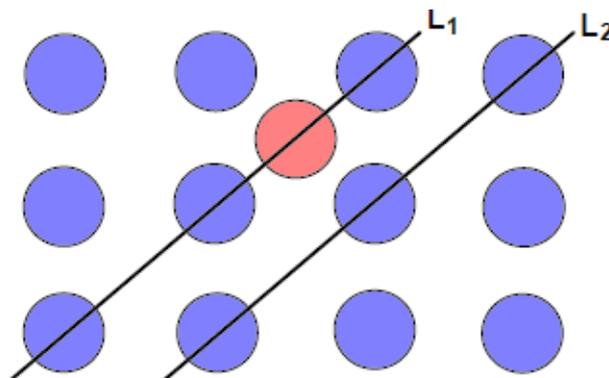


Figure I-4: Atome interstitiel dans un réseau

Les schémas de la (Figure I.-3) et de la (Figure I-4) ne donnent en fait qu'une représentation incomplète des défauts ponctuels considérés car les imperfections correspondantes ne se limitent pas à une rangée atomique ou à un plan mais se font ressentir dans les plans voisins et affectent ainsi un certain volume. Chaque atome interstitiel en particulier provoque une déformation du réseau dans son voisinage. Une déformation analogue, mais de moindre importance, est causée par le troisième type de défaut ponctuel, à savoir la présence d'un atome étranger substitué à un atome du métal considéré (atome de substitution). Le quatrième type de défaut évoqué (défaut ponctuel complexe) est constitué par l'accumulation de deux défauts, par exemple lacune + atome interstitiel.

I.3.2. Défauts linéaires ou dislocations

I.3.2.1 Dislocation coin

La Figure I-5-a représente un empilement atomique dans lequel on observe distinctement une imperfection. On remarque que cet empilement défectueux peut être déformé jusqu'à former un empilement correct Figure I-5-b par un glissement représenté par le vecteur $b \rightarrow$. Des rangées d'atomes situées à droite de A. Cette imperfection linéaire est appelée dislocation coin et représente la frontière séparant la zone ayant glissé de celle n'ayant pas encore glissé. La ligne passant par A et perpendiculaire au plan de la figure est appelée ligne ou axe de dislocation. Le vecteur $b \rightarrow$ représentant la grandeur et la direction du glissement (perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin) est le vecteur de Burgers de la dislocation.

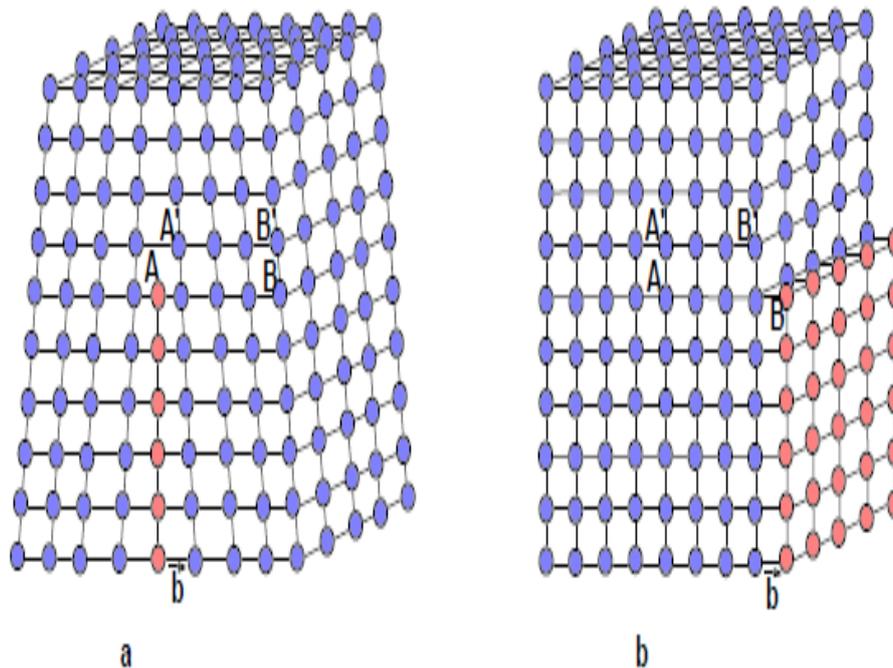


Figure I-5: Dislocation coin

I.3.2.2 Dislocation vis

Il existe une deuxième espèce de dislocation appelée dislocation vis est caractérisée par un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation AD (Figure I-6-b).

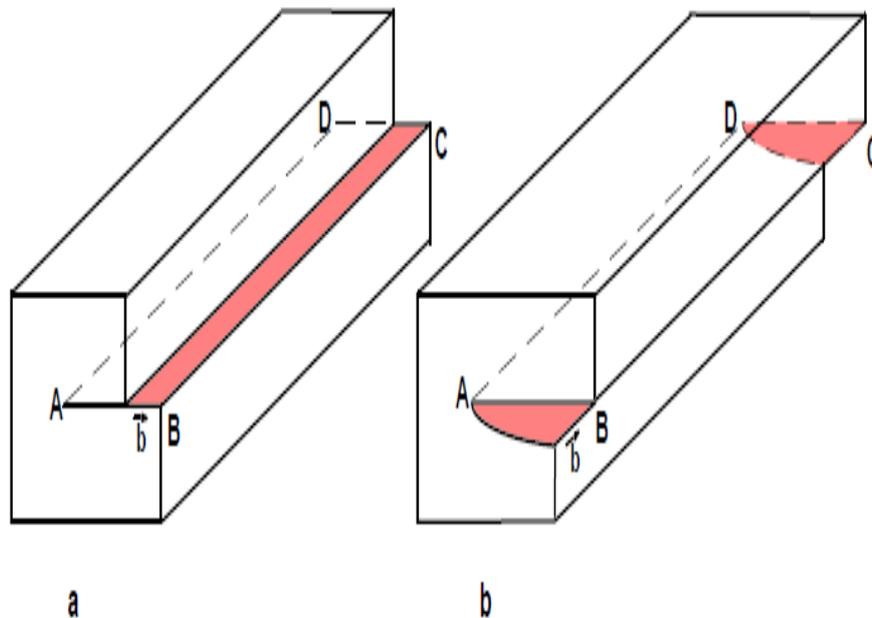


Figure I-6: Dislocation coin (a) et dislocation vis (b)

Dans ce cas, le glissement se produit perpendiculairement au plan de la figure de telle sorte qu'entre les droites AD et BC les plans réticulaires sont décalés d'une distance égale au paramètre de maille.

Une dislocation simple, soit en coin soit en vis, ne peut finir seule à l'intérieur du cristal. Soit elle en atteint la surface, soit elle s'enchaîne à une autre dislocation.

On peut alors, par enchaînement de plusieurs dislocations, aboutir à l'intérieur du cristal à la formation d'une boucle de dislocation comme représenté à la Figure I-7.

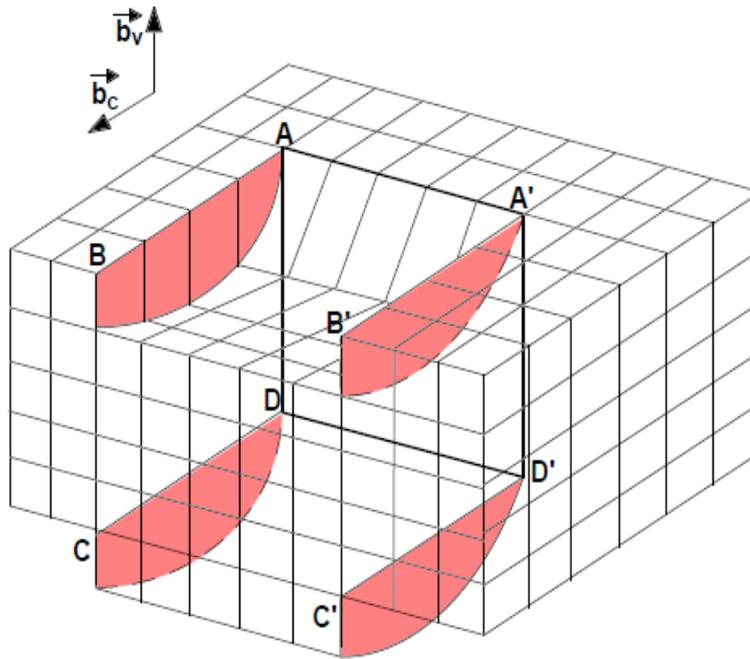


Figure I-7: Représentation schématique d'une boucle de dislocation.

Sur ce schéma on a successivement une dislocation vis de ligne DA et de vecteur $-b_{\vec{v}}$, une dislocation coin de ligne AA' et de vecteur $b_{\vec{c}}$, une dislocation vis de ligne A'D' et de vecteur $b_{\vec{v}}$ et une dislocation coin de ligne DD' et de vecteur $-b_{\vec{c}}$. Les dislocations vis et coin ne sont que les cas extrêmes d'une dislocation plus générale dont la ligne et le vecteur forment un angle quelconque.

II.1.Introduction

En 1663, Sir Boyle observa une lueur en réchauffant un diamant dans l'obscurité au contact de son corps. Dès 1930, des physiciens du solide comme Urbach et Frisch étudièrent les pièges à électrons dans les cristaux. Daniels fut le premier à voir en elle un outil intéressant de datation des roches éruptives mais aussi des céramiques suivi par Houtermans qui proposa d'appliquer la thermoluminescence à l'étude de l'histoire thermique des météorites, la paléoclimatologie, la géothermie et la dosimétrie.

La thermoluminescence n'a été utilisée à des fins de datation et d'authentification que lorsque la technologie des photomultiplicateurs (1950) a permis la détection de très faibles quantités de lumière. A ces précurseurs, il convient d'ajouter les noms d'Aitken (Oxford), Mejdahl (Riso) et de Valladas (Gif-sur-Yvette) qui ont développé l'analyse par thermoluminescence dans leurs laboratoires.

La TL (thermoluminescence) s'explique par la structure imparfaite des cristaux qui contiennent toujours en nombre élevé des défauts, qu'il s'agisse de défauts de « construction », tels que des lacunes ou des dislocations, ou de la présence d'atomes étrangers à la composition chimique de base (impuretés). Lors d'une irradiation, il se crée des ionisations dans le matériau et une partie de l'énergie reçue est véhiculée par des électrons. Dans un solide isolant cependant, tous les niveaux d'énergies ne sont pas possibles pour les électrons.

Dans un cristal parfait, il n'y aurait que deux possibilités : des valeurs d'énergies compatibles avec la participation des électrons aux niveaux de valence des atomes présents dans le solide ou bien des niveaux bien plus élevés qui correspondent à des valeurs permettant à l'électron de circuler librement dans le solide (même « isolant », un solide est toujours très légèrement conducteur). La présence de défauts dans le cristal crée en plus de ces deux domaines d'énergie la possibilité pour un électron d'avoir une énergie intermédiaire (on parle de niveau discret). Un électron peut ainsi ne participer ni à la conduction électrique, ni aux cortèges de valence des atomes. On dit qu'il est « piégé ». Ainsi, plus un matériau aura été soumis à l'action de la radioactivité, plus il y aura d'électrons prisonniers dans des défauts. En augmentant par la suite la température du cristal, les électrons sont libérés et circulent librement dans le cristal jusqu'à leur recombinaison avec un autre type de défaut (mais de charge apparente positive) qui permet de rétablir la neutralité électrique du matériau. Cette recombinaison peut être accompagné par l'émission d'un photon et dans ce cas le défaut qui permet la recombinaison est appelé « centre fluorescent ». Un centre fluorescent simple est le centre F, également appelé centre coloré, qui correspond à l'absence d'un anion sur un site.

On dit que La luminescence correspond à une émission radiative de photons à partir d'un matériau isolant ou semi- conducteur préalablement irradié. Lorsqu'un tel matériau est exposé aux radiations, une partie de l'énergie absorbée peut être réémise sous forme de photons avec une longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement incident (loi de Stokes). Selon la nature de la radiation utilisée pour exciter le matériau.

II.2. Les phénomènes thermo-stimulés

Différents noms sont donnés au même phénomène. On distingue:

La photoluminescence, associée à une excitation UV ou optique,

La radio-luminescence initiée par des rayonnements ionisants,

La cathodoluminescence où le cristal est excité par bombardement d'électrons.

Le temps caractéristique entre l'absorption de l'irradiation et la luminescence dépend de la présence ou non d'un piège métastable dans la bande interdite. Pour $\tau_c < 10^{-8}$ s, la luminescence observée est quasi simultanée avec l'irradiation, ce phénomène est appelé fluorescence. Dans le cas où $\tau_c > 10^{-8}$ s, on parle de phosphorescence [Cur60]. La figure II-1 montre les deux phénomènes.

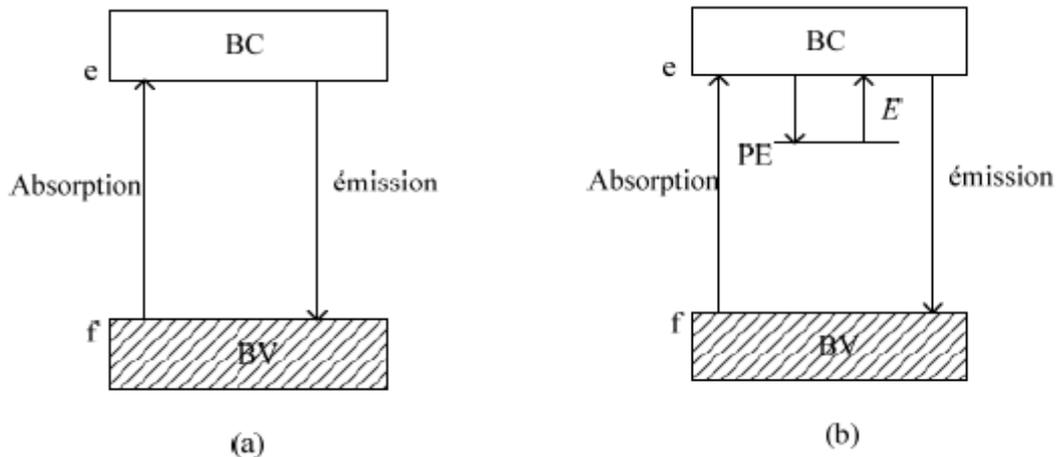


Figure II-1: Schéma énergétique d'une fluorescence (a) et d'une phosphorescence (b)

Lors de la fluorescence (Figure II-1-a), un électron soumis à un rayonnement passe d'un état fondamental f à un état excité, c'est l'absorption. L'électron revient directement à son état fondamental en émettant un photon. Le mécanisme intervenant lors d'une phosphorescence se complique par l'intervention d'un piège métastable PE (cas d'un piège à électron) dans la bande interdite (Figure II-1-b). L'électron excité peut alors se piéger en PE. Pour sortir du piège, l'électron devra recevoir une énergie E suffisante pour le ramener au niveau excité, d'où il pourra se désexciter vers l'état fondamental f . Si le piège n'est pas stable à la température ambiante, l'énergie utilisée pour dépiéger les électrons à la température T_0 est l'agitation thermique kT_0 .

Pour un piège qui est stable à kT_0 , le porteur de charge ne peut être dépiégé que si une énergie suffisante ($>kT_0$) lui est fournie. L'énergie peut être apportée par illumination (photo-stimulation) ou par chauffage (thermo-stimulation). Dans ce dernier cas, on parle de phénomènes thermo-stimulés.

La thermo-stimulation des pièges métastables permet l'utilisation de différents phénomènes pour l'étude du cristal:

- Les charges dépiégées peuvent recombiner avec des charges de signes opposées piégées dans des centres de recombinaison (recombinaison électron-trou). Si cette recombinaison est radiative, on observe une émission de photons, c'est le phénomène de luminescence thermo-stimulés, ou **thermoluminescence (TL)**.
- Sous l'effet d'un champ électrique appliqué, les charges dépiégées dans la bande de conduction et de valence vont se déplacer créant ainsi un courant électrique, c'est le phénomène de **conductivité électrique thermo-stimulés (CETS)**.
- L'électron dépiégé peut également sortir du cristal. Ce phénomène est appelé **émission exo-électronique thermo-stimulés (EETS)**. L'affinité électronique est définie comme l'énergie à fournir à un électron situé dans la bande de conduction pour l'amener à sortir du cristal sans vitesse initiale. L'EET s'est observée pour des cristaux ayant des pièges proches de la bande de conduction et dont l'affinité électronique de surface est faible.

II.3.La thermoluminescence (TL)

II.3.1.Principe

La lumière émise à partir d'un cristal, soumis à une élévation de température, est appelée thermoluminescence. La figure II-b représente le phénomène de piégeage (a) et de dépiégeage par stimulation thermique (b) [Ben98]. Les schémas montrent le principe de la TL pour un piège à électron suffisamment profond pour ne pas être affecté par l'agitation thermique ambiante. Nous avons considéré le cas d'une recombinaison électron libre-trou (piégé).

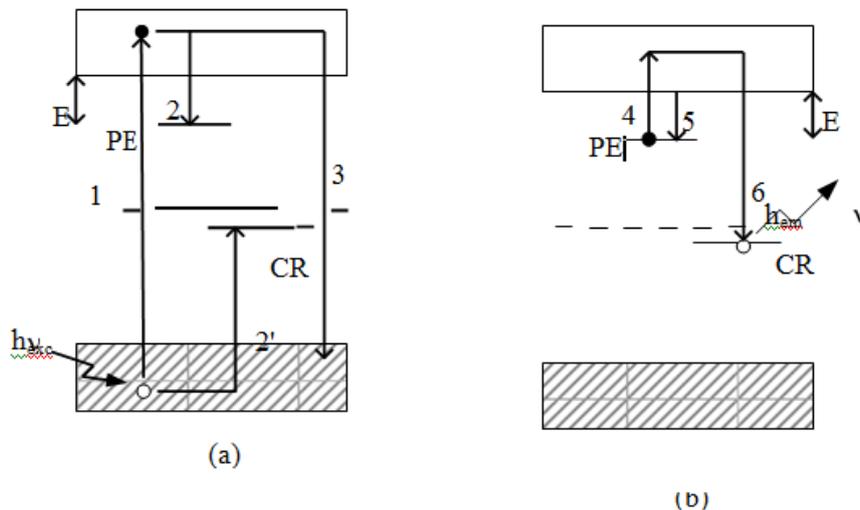


Figure II.-2: Etapes du processus de thermoluminescence (a), (b)

L'absorption d'un rayonnement ionisant d'énergie ($h\nu_{exc}$) supérieure à l'énergie du gap conduit à l'ionisation des électrons de valence (transition 1). Les électrons sont alors libres de se déplacer dans la bande de conduction tandis que les trous se déplacent librement dans la bande de valence. Les porteurs peuvent alors soit se recombiner l'un avec l'autre (transition 3) soit se piéger (transitions 2 et 2').

Dans le premier cas, la recombinaison aura lieu entre un électron libre de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. Si la recombinaison est radiative, observe un phénomène de fluorescence (transition 3). Les transitions ayant lieu lors du chauffage du cristal sont représentées sur la figure II-3-b. Les électrons libres peuvent se piéger en PE (transition 2) et les trous en CR (transition 2'). Si l'énergie thermique nécessaire ($kT > E$) est apportée au cristal, Les électrons piégés vont se dépiéger (transition 4). Ils retournent alors dans la bande de conduction d'où ils pourront se repiéger à nouveau (transition 5) ou se recombiner avec Un trou piégé en CR (transition 6). Si la recombinaison est radiative on observe une émission de photons d'énergie $h\nu_{emis}$, énergie correspondant à la différence

d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le centre de recombinaison.

L'énergie nécessaire pour dépiéger les électrons est fournie par chauffage du cristal, à une vitesse q constante. Les figures II-4-a et II-4-b montrent respectivement la rampe de chauffage utilisée et un exemple de thermo gramme. Le thermo gramme représente l'intensité lumineuse émise par le cristal en fonction de la température.

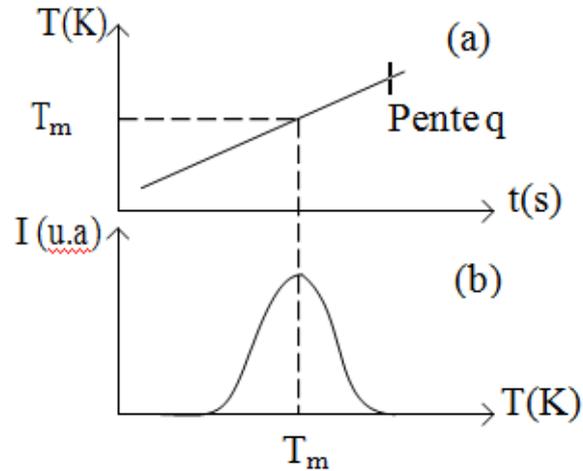


Figure II-3: Rampe de température (a) et thermo gramme (b) d'un cristal

II.3.1.2. Modèle pour la thermoluminescence

Le modèle le plus simple utilisé pour décrire mathématiquement la thermoluminescence est le modèle prenant en compte un seul piège à électron (PE) et Un seul centre de recombinaison (CR) figure II-4.

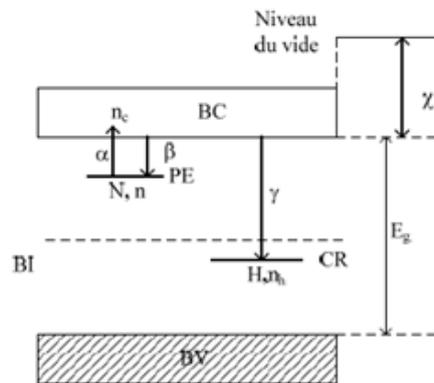


Figure II-4:Modèle cinétique simple à un piège à électron et un centre de recombinaison

Les paramètres utiles pour la description du modèle sont résumés dans le tableau II-1:

grandeur (unité)	signification
n_c (cm^{-3})	Densité d'électrons dans la bande de conduction
n (cm^{-3})	Densité d'électron piégé dans le piège à électrons PE
n_h (cm^{-3})	Densité de trous dans le centre de recombinaison CR
N (cm^{-3})	Densité de pièges PE
H (cm^{-3})	Densité de centres de recombinaison CR
α (s^{-1})	Fréquence de dé-piégeage
β ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Coefficient de repiégeage
γ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Coefficient de recombinaison

Tableau II -1:Définition des grandeurs utilisées dans le model.

Nous supposons initialement que:

- La densité d'électrons dans la bande de conduction (n_c) est négligeable,
- La densité d'électrons dans le piège est n_0 , toutes les recombinaisons sont radiatives,
- La densité de trous dans la bande de valence n_v est négligeable devant la densité de trous piégés n_h .

Pendant le vidage des pièges, les équations de taux régissant la variation des densités de charges [Adi56][Hae60][Hal60] sont:

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha n - \beta(N - n)n_c - \gamma n_h n_c \quad (\text{II-1})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\alpha n + \beta(N - n)n_c \quad (\text{II-2})$$

$$\frac{dn_h}{dt} = -\gamma n_h n_c \quad (\text{II-3})$$

L'élévation de température pendant l'enregistrement du thermo gramme est linéaire de sorte qu'il existe une relation simple entre le temps t et la température T :

$$T = T_0 + q \times t \quad (\text{II-4})$$

Où T_0 est la température initiale et q la vitesse utilisée pour le chauffage (K/s).

Les transitions impliquant la bande de valence n'étant pas considérées, la condition de neutralité électrique s'écrit:

$$n_h = n_c + n \quad (\text{II-5})$$

L'intensité de l'émission lumineuse dépend du taux de recombinaison électrons trous et donc de la variation de la densité de trous piégés au niveau du centre de recombinaison n_h . Nous pouvons écrire:

$$I_{TL}(TL) \propto -\frac{dn_c}{dt} \quad (\text{II-6})$$

La résolution numérique des équations de taux peut être réalisée sans poser d'hypothèses. En revanche, la résolution analytique de ces équations ne peut s'entreprendre qu'à l'aide d'hypothèses simplificatrices:

- La densité d'électrons libres dans la bande de conduction est négligeable devant la densité d'électrons piégés: $n_c \ll n$,
- le taux de variation de la densité d'électrons libres est négligeable devant celle des électrons piégés:

$$\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad (\text{II-7})$$

Les équations du II-5 à II-7 peuvent alors être résolues en supposant une probabilité de repiégeage négligeable devant celle de la recombinaison (ordre 1 [Ran45a]) ou en supposant au contraire que la probabilité de repiégeage est importante (ordre 2 [Gar48]).

Suivant l'hypothèse retenue, nous parlerons de pics de TL répondant à la cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2.

- **Cinétique d'ordre 1**

Randall et Wilkins ont défini la cinétique de premier ordre comme le cas où la probabilité de repiégeage est négligeable devant celle de recombinaison pendant le processus de lecture [Ran45a]:

$$\beta(N - n)n_c \ll \gamma n_h n_c \quad (\text{II-8})$$

Il s'ensuit:

$$I_{TL}(T) \propto n_0 \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \times \left[\left(\frac{-s}{q}\right) \int_{T_0}^T \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} dT\right] \quad (\text{II-9})$$

- **Cinétique d'ordre 2 :**

Garlick et Gibson considèrent au contraire le cas où le repiégeage est important [Gar48]:

$$\beta(N - n)n_c \ll \gamma n_h n_c \quad (\text{II-10})$$

L'intensité de la TL en fonction de la température est alors donnée par l'expression:

$$I_{TL}(T) \propto n_0^2 s' \times \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{q}\right) \times \int_{T_0}^T \left\{\frac{-E}{kT}\right\} dt\right]^{-2} \quad (\text{II-11})$$

Ou $s' = \frac{s}{n}$

En 1964, May et Partridge proposèrent l'expression empirique suivante pour un ordre cinétique (b) quelconque [May64] :

$$I_{TL}(T) \propto n_0^2 s' \times \left\{\frac{-E}{kT}\right\} \left[1 + \frac{(b-1)s''}{q} \times \int_{T_0}^T \left\{\frac{-E}{kT}\right\} dT\right]^{b-1} \quad (\text{II-12})$$

Ou $s'' = s' n_0^{b-1}$

La courbe de thermoluminescence I-TL en fonction de la température n'a pas la même allure selon l'ordre de la cinétique. Un pic de TL répondant à une cinétique du premier ordre est de forme asymétrique. Dans le cas d'une cinétique d'ordre 2, la probabilité de repiégeage étant importante, on observe un retard dans l'émission de la luminescence. Le pic de TL est alors symétrique. Un piège est caractérisé par son énergie d'activation E , son facteur de fréquences et l'ordre cinétique b . Ces trois paramètres peuvent être déterminés à partir de la courbe de thermoluminescence.

II.1.3.L'extinction thermique de la luminescence

La désexcitation des porteurs de la bande de conduction vers le centre recombinant peut se faire de manière radiative, avec l'émission d'un photon détecté par TL, ou par une transition non radiative. Lors de la transition non radiative le porteur excité transfère son énergie au cristal sous forme de quanta de vibration du réseau. Un matériau thermo luminescent émettra donc plus ou moins de lumière en fonction des probabilités de transitions radiatives P_r , indépendantes de la température et non radiatives P_{nr} , probabilité augmentant avec la température. Il est alors possible de définir un rendement de luminescence $\eta(T)$.

$$\eta(T) = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (\text{II-13})$$

La théorie de Mott-Seitz a été développée pour expliquer ce phénomène appelé aussi Quenching thermique [Sei40],[Mot48]. Cette théorie considère les différentes transitions possibles d'un électron excité vers un état fondamental dans un centre luminescent. Elle est basée sur l'utilisation du diagramme de coordonnées configurationnelles figure II-5, la coordonnée configurationnelle étant le déplacement des atomes au voisinage du défaut.

Lors de la recombinaison, l'électron peut se positionner sur un état excité du centre de recombinaison en B. Une voie de désexcitation possible pour l'électron consiste alors à émettre un photon ($h\nu$) en retournant à l'état fondamental en C (transition BC). Afin de retourner à l'état le plus stable, en A, de l'énergie sera cédée au réseau. Lors de l'émission, la quantité d'énergie cédée au réseau est $(S_{em} \times \hbar\omega)$, Le nombre S_{em} représente le nombre moyen de quanta d'agitation thermique émis après l'émission.

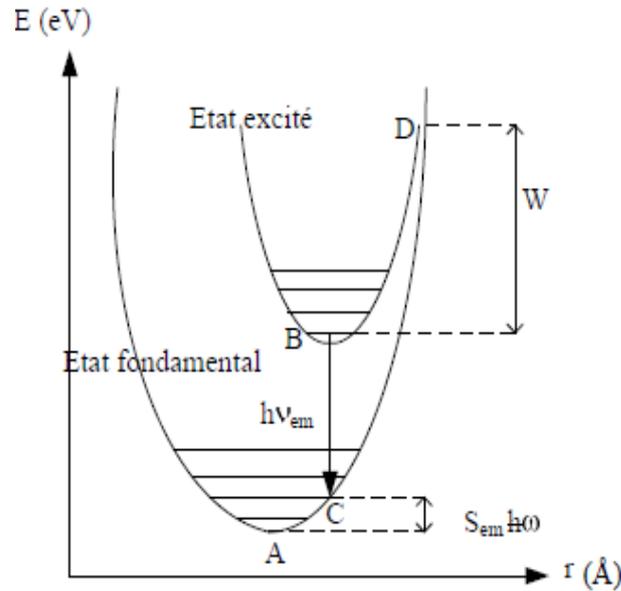


Figure II-5: Exemple de diagramme de courbes de configuration.

Une autre possibilité réside dans une transition non radiative de D vers A. Lorsque l'énergie du point d'intersection D entre les états fondamental et excité, est supérieure à celle du point B alors la probabilité de transition non radiative sans apport d'énergie extérieure est très faible. Si on apporte de l'énergie W à l'électron alors qu'il est en B, une transition de B vers D est possible. Le passage de l'état excité à l'état fondamental à partir du point D par dissipation de chaleur et sans émission de photon devient probable. Le rendement de luminescence selon la théorie de Mott-Seitz s'écrit ainsi:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + c \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\}} \quad (\text{II-14})$$

Où W est l'énergie d'activation thermique des transitions non radiatives en (eV) et c un paramètre sans dimensions [Dex55], montrent que dans le cas où la fréquence de vibration des atomes à l'état fondamental est égale à celle des atomes à l'état excité, la plus petite énergie d'émission radiative $E_{\text{émis}}$ est donnée par :

$$E_{\text{émis}} \geq \frac{E_{\text{abs}}}{2} \quad (\text{II-15})$$

II.4. Application en thermoluminescence

Lorsque la vitesse de chauffe q utilisée pour la lecture de la TL est augmentée, on observe un décalage du pic TL vers les hautes températures. Ce décalage a été exploité par différents auteurs pour en déduire les paramètres du piège relatif au pic TL.

En l'utilisant l'équation (II-15) donnant l'intensité de la TL en fonction de la température pour une cinétique du premier ordre et après dérivation, on trouve pour les valeurs du maximum:

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{q} \times \exp\left\{-\frac{E}{kT_m}\right\} \quad (\text{II-16})$$

Chen et Winner ont généralisé la méthode pour un ordre cinétique quelconque

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{q} \left[1 + (b-1) \frac{2E}{kT_m} \times \exp\left\{-\frac{E}{kT_m}\right\} \right] \quad (\text{II-17})$$

17)

Le terme $\left[1 + (b-1) \frac{2E}{kT_m} \right]$ pouvant être considéré comme constant, l'énergie E peut être obtenue en traçant $\ln(T_m^2/\beta)$ en fonction de $1/T_0$.

Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que les paramètres relatifs au maximum, T_m et I_m . De plus, le calcul de la profondeur du piège ne dépend pas de la forme du pic et n'est donc pas affecté par le Quenching thermique. Afin d'obtenir une valeur de E la plus précise possible, plusieurs thermo-grammes avec des vitesses de chauffage différentes sont nécessaires. Il est également possible d'utiliser uniquement deux vitesses de chauffage, et en se basant sur l'équation (4.5) on obtient:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m2}-T_{m1}} \times \ln \left[\frac{q_2}{q_1} \left\{ \frac{T_{m1}}{T_{m2}} \right\}^2 \right] \quad (\text{II-18})$$

Cependant, cette méthodologie conduit à une valeur de E moins précise que la méthode utilisant plus de deux vitesses de chauffage.

III.1. Propriétés structurales

En 1985, K. Güde et C. Hebecker [Gud85], confirmèrent les résultats de J. Metin [Cou73], en synthétisant tous les membres de la famille de fluorures K_2LnF_5 , ainsi ils affinèrent la structure du composé K_2GdF_5 dans le groupe centrosymétrique $Pnam=D_{14}^{2h}$, à partir des données de la diffraction X sur monocristal [Bou73].

En fait après avoir établi par une étude en chambre de Weissenberg que les conditions d'existence des plans (h0l) avec $h = 2n$; (0kl) avec $(k + l = 2n)$ étaient compatibles avec les groupes spatiaux $Pnam$ et $Pna2_1$, ces auteurs affinèrent la structure cristalline dans le groupe centrosymétrique jusqu'à un facteur de fiabilité pondéré $R_w = 0.077$ en introduisant les paramètres de déplacement thermique anisotrope pour tous les atomes. Dès lors ils ne jugèrent pas utile de tester l'hypothèse non-centrosymétrique. Le K_2GdF_5 appartient au système orthorhombique avec $Pnam$ au groupe d'espace (1).

Les quatre molécules sont situés dans la cellule élémentaire caractérisé par les paramètres suivants: $a = 10.814 \text{ \AA}$, $b = 6.623 \text{ \AA}$, $c = 7.389 \text{ \AA}$. Sa densité est de $\rho = 4.18 \text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Outre la distance la plus courte entre les ions Gd est de l'ordre de 3.80 \AA qui limite le dopage lourd avec d'autres ions de terres rares.

Dans le tableau suivant les caractéristiques cristallographiques du K_2GdF_5 seront présentées

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z
K_2GdF_5 (orthorhombique.)	10,814	6,623	7,389	4

Tableau III-1: Caractéristiques cristallographiques du K_2GdF_5

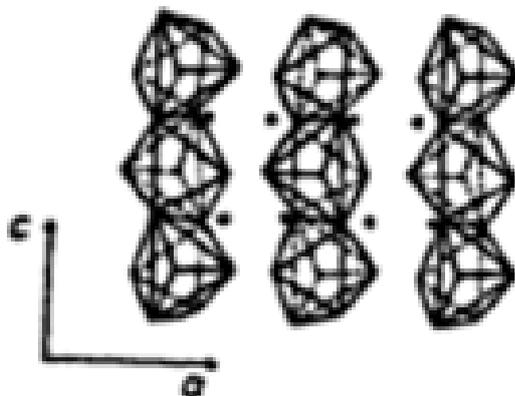


Figure III-1 : Structure cristallologique du K_2GdF_5

	x	y	z
Gd (4c)	0 .5041	0 .0659	0.25
K (8d)	0.6700	0.5334	0.4926
F ₁ (4c)	0.5092	0.4012	0.25
F ₂ (8d)	0.4240	0.8496	0.4652
F ₃ (4c)	0.6706	0.8703	0.25
F ₅ (4c)	0.3050	0.1689	0.25

Tableau III-2 : Coordonnées atomiques pour le composé K_2GdF_5 [Kha83].

Sa structure isostucturale contient des chaînes de bord partageant GdF_5 polyèdres reliés par 9 coordonnées les ions Gd-F, $F=2.22-2.31$, $K-F = 2.65$ à 2.86 , $R=0.0089$ pour 1128 réflexions.

III.2. Propriétés électroniques et électriques

Le K_2GdF_5 sous excitation dans le domaine UV-Vis, On a pu remarquer que les canaux de désexcitation, cascade et division de photons impliquent les différents niveaux électroniques.

Le K_2GdF_5 fait parti des fluorures qui ont des caractéristiques spécifiques qui leur permettent d'avoir des propriétés luminescentes particulières :

Une large bande interdite qui rend l'émission à partir des niveaux d'énergie élevés possible, une émission permise $5d \rightarrow 4f$ a été observée dans divers fluorures autour de 170 nm dans le VUV [Yan76], [Bec98]. La large bande interdite permet à certains cristaux d'avoir des propriétés de scintillation.

Elle est nécessaire pour éviter la réabsorption de l'émission ultraviolette produite quand on a des trous formés dans les niveaux de cœur 5p (Ba) sous rayonnement X ou γ [Van94]. Un effet néphélauxétique faible et une force de champ cristallin modérée. En raison de son électronégativité très élevée, le fluor est un élément qui induit le plus faible effet néphélauxétique (abaissement des niveaux d'énergie par comparaison avec leurs positions dans l'ion libre à cause d'une diminution des répulsions électroniques due à un accroissement de la covalence). Le champ cristallin dans les fluorures est inférieur à celui présent dans les oxydes, mais plus fort que dans d'autres halogénures.

Dans les fluorures la plus haute énergie du premier niveau 5d des ions lanthanides permet l'existence d'émissions de raie à partir des niveaux 4f usuellement situés dans les bandes 5d. Donc dans ces fluorures avec des nombres de coordination élevés.

Des temps de vie des niveaux excités des configurations ndN et $4fN$ longs : les transitions dipolaires électriques sont permises lorsque les orbitales des états initiaux et finaux ont des parités opposées ($\Delta l = 1 ; 3$ (l : moment orbital angulaire quantique)) et si le moment de spin reste inchangé ($\Delta S=0$).

Cependant, les transitions de parités interdites peuvent se produire en raison du mélange entre les états de parités opposées. De part le caractère ionique des liaisons constituées par le fluor, les probabilités de transitions $nd \rightarrow nd$ pour les éléments de transition et de transitions $4f \rightarrow 4f$ pour les ions lanthanidiques sont plus faibles que dans les oxydes. Ceci a comme conséquence des propriétés d'absorption plus faibles et des temps de vie plus longs des états excités ($\tau = 1/\text{prad}$; prad : somme des taux de désexcitation des transitions radiatives issues d'un même état excité).

Les temps longs de déclin sont favorables à des processus de conversion anti-Stokes qui sont responsables par exemple de la conversion infrarouge/visible.

De faibles énergies de phonons : la stabilité thermique de la luminescence dépend de l'énergie du niveau émetteur, du changement de la distance d'équilibre cation anion induite par la transition électronique et des énergies de phonons [Str75],[Ble79]. Dans les fluorures les énergies de phonon sont inférieures à celles observés dans les oxydes et plus élevées que dans d'autres halogénures.

Typiquement pour la plupart des réseaux hôtes, les énergies de phonons les plus élevées se situent dans le domaine de 400 à 500 cm^{-1} .

La topologie de distribution de dopage induite par le caractère unidimensionnel de la structure se traduit par l'apparition à basse température de raies satellites au voisinage des raies principales d'excitation ou des modifications dans les cinétiques de fluorescence comme cela a été observé dans le K_2GdF_5 .

L'origine de ces structures fait cependant l'objet de controverse. En effet dans les systèmes dilués la formation de paires ou d'agrégats par couplage électronique (multipolaire ou échange) est souvent invoquée pour expliquer l'apparition de ces structures alors que les systèmes plus concentrés voir stœchiométriques, c'est plutôt la présence de sites inéquivalents induits par la présence de défauts ou d'impuretés dans le voisinage des sites qui est privilégiée.

III.3. Propriétés optiques

Le fluorure de potassium KF est relativement hygroscopique, parmi les ions terres rares trivalents, l'ion Gd^{3+} ne peut pas présenter d'effet Raman électronique en raison de sa configuration électronique 4f⁷ conduisant à un niveau fondamental 8S_{7/2} non dégénéré. Le premier multiplet excité 6P_{7/2} se situe environ à 30 000 cm^{-1} au dessus et il est par conséquent impossible d'observer des transitions Raman électroniques dans le même domaine de fréquences que les pics Raman vibrationnels.

Dans ce qui suit nous nous limiterons dans notre tentative d'assignation des fréquences Raman (et IR) au cas du composé K_2GdF_5 pur.

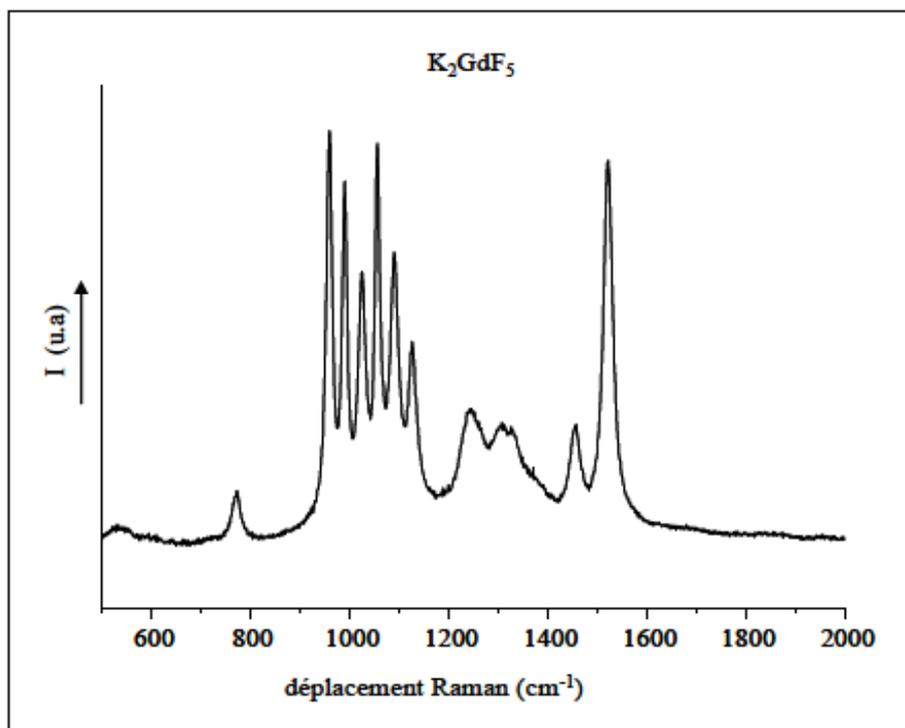


Figure III-2 Spectre de diffusion Raman du K_2GdF_5 , enregistré entre 500 et 2000 cm^{-1} à 300 K. .

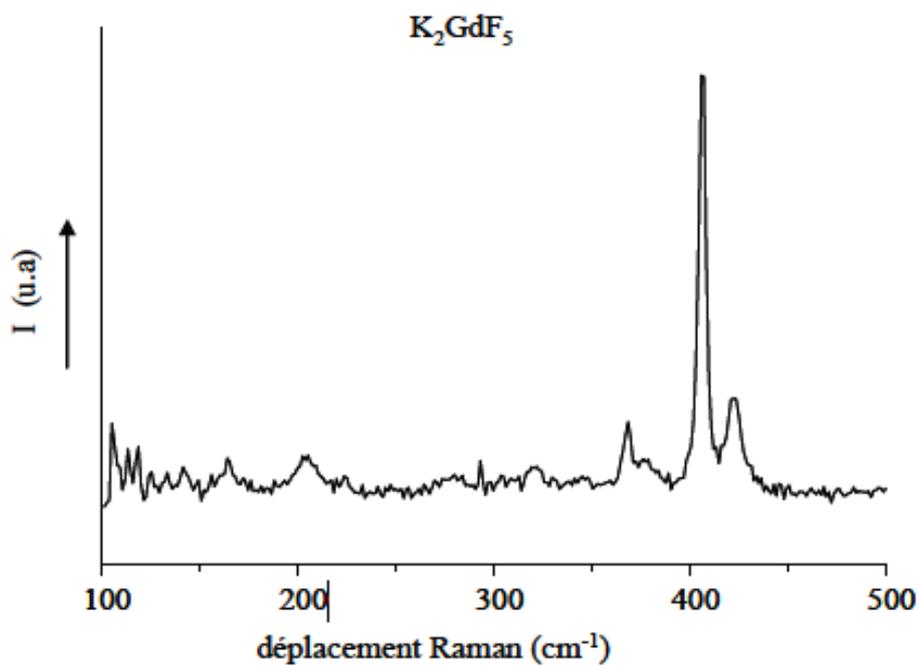


Figure III-3 : Spectre de diffusion Raman de K_2GdF_5 , enregistré entre 100 et 500 cm^{-1} à 300K.

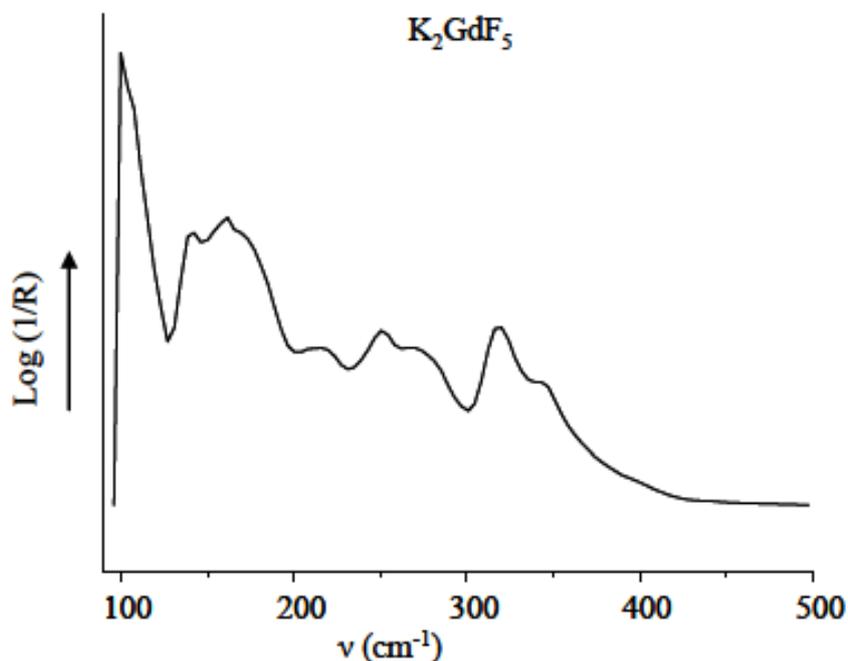


Figure III-4: Spectre Infra Rouge de K_2GdF_5 , enregistré entre 100 et 500 cm^{-1} à 300 K.

Il est difficile de distinguer, à partir de spectres Raman et IR enregistrés sur poudre, les mouvements rotatoires et les mouvements translatoires et il est d'usage d'assigner les fréquences correspondantes aux modes externes ou modes de réseau.

Dans notre cas, et dans les fluorures en général, nous pouvons considérer que ces mouvements correspondent aux fréquences inférieures à 150 cm^{-1} , les fréquences des mouvements translatoires étant à priori inférieures aux fréquences de libration.

Par ailleurs, par comparaison avec les résultats de M.A. Gusowski et al [Hun85]. Il paraît vraisemblable que les fréquences situées aux environs de 450-400 cm^{-1} , puissent être attribuées aux vibrations de liaisons symétriques Gd-F.

Les fréquences situées dans l'intervalle 368-162 cm^{-1} , correspondent aux fréquences impliquant les atomes de fluor, les fréquences à 215 et 203 cm^{-1} , peuvent être attribuées aux fréquences des angles Gd-F-K.

Compte tenu des fréquences de phonons généralement observées dans les fluorures, la coupure se situe aux environs du 450-500 cm^{-1} , des signaux correspondant aux fréquences Supérieurs ne peuvent provenir de mouvements vibratoires et sont vraisemblablement attribuables à la fluorescence d'éléments lanthanidiques accompagnant le gadolinium ou

l'yttrium dans les trifluorures de départ. Ceci se traduit par un gap allant de 423 à 769 cm^{-1} , dans la liste des fréquences observées pour le composé K_2GdF_5 .

Fréquences Raman (cm^{-1})	Fréquences Infrarouge (cm^{-1})	Attribution
1524	-	
1457	-	
1329	-	
1307	-	
1245	-	
1125	-	
1087,5	-	d'ions lanthanidiques incorporés étant qu'impuretés
1053	-	
1021	-	
986	-	Vibrations de valence symétriques de l'ion $(GdF_7)^{3-}$
957	-	
769	-	
423	344	
406	318	Vibrations de déformation des ions $(GdF_7)^{3-}$
368	269	
-	251	
-	215	
-	-	
-	169	
-	-	
203	162	
-	142	
164		
-		
-		

Tableau III-3 : Fréquences vibrationnelles du K_2GdF_5

III.4. Propriétés Thermoluminescences

Les applications des matériaux thermoluminescents sont l'objet d'études approfondies, en particulier pour la dosimétrie des rayonnements.

Les matériaux sous forme de cristaux K_2YF_5 dopés par des ions de terres rares (RE), par exemple : Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , ou Tm^{3+} se sont avérés être des matériaux TL attractifs pour la détection et la discrimination des différents types de rayonnements. Une des raisons de ce comportement succès est attribuable à la capacité d'ions rares à capturer efficacement électrons et / ou trous dans cette structure cristalline et simultanément être recombinaison et luminescents centres [Hol04] , [Kui06] .Dans ce contexte, il convient également de noter que les cristaux K_2YF_5 de seuls dopés par 10 .0 % Tb^{3+} et 1.0 % du Dy^{3+} a une sensibilité de TL haute Photon champs de rayonnement, avec des énergies dans la gamme des rayons gamma et X, respectivement [Far04],[McL04].

D'autre part, en tenant compte du fait que les fluorures K_2GdF_5 dopé avec du Dy^{3+} sont luminophores avec TL efficace [Kui06], on peut s'attendre que les cristaux K_2GdF_5 dopés avec des ions de terres rares puissent également être efficacement luminophores TL. En outre, il convient de noter que Gd à la plus haute section transversale de neutrons thermiques de tout élément naturel, à savoir 49700 granges et les composés conséquents du gadolinium sont utilisés comme scintillateurs à neutrons et convertisseurs. Cependant, il n'y a pas de détecteurs de TL à base de composés de gadolinium et, en particulier, à ce jour pas de dosimétrie TL sensible à neutrons rapides ont été développé en général. En d'autres termes, la conception et les tests de nouveaux fluorures dopés K_2GdF_5 pourrait donner une direction prometteuse pour le développement de détecteurs TL intéressantes pour la dosimétrie des neutrons.

Afin d'obtenir des signaux de sortie à partir de cristaux thermoluminescents K_2GdF_5 dopés avec (0.2, 1.0, 5.0) et 10.0% du Dy^{3+} ainsi que les ions non dopé K_2GdF_5 , les échantillons ont été exposés à 10 .0 mGy de dose de rayonnement gamma. Le calcul de la production totale d' TL intégré entre 50 -300 et 0 ° C, il a été établi que les échantillons ont une sensibilité à peu près égale à l'exception de le fluorure contenant 1.0% du Dy^{3+} [Yos98]. La forme de la courbe de leur était assez similaire à tous composition. En tenant compte du fait que $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ a montrer la sensibilité maximale, cette composition a été étudiée en détail . Ces échantillons ont été irradiés avec des doses de rayons gamma allant de 0.1 à 200 mGy afin d'évaluer la stabilité de la TL pics et leur linéarité en fonction de la dose délivrée.

L'analyse montre que la courbe a apparemment deux pics centrés à 185 et 230 °C qui, après montage des pics de Lignes gaussiennes peuvent être résolus en quatre, avec un réglage satisfaisant pour toutes les doses, comme montré dans la figure III -1.

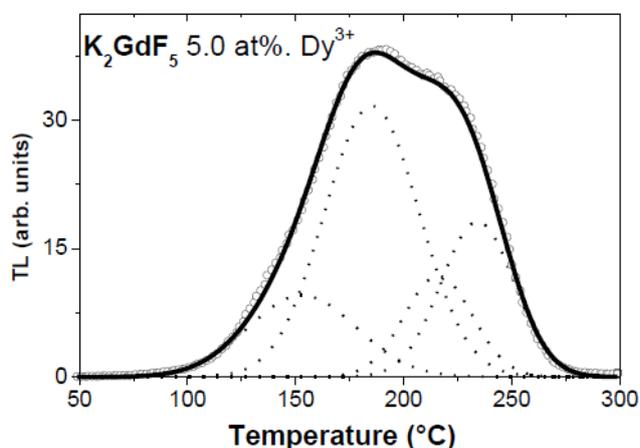


Figure III-5 Déconvolution des courbes TL de préchauffage de $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ après 10 mGy exposant à des rayons gamma. Les températures de la TL les pics sont 153.1, 185.3 et 216.1°C

La dépendance de l'énergie de la réponse TL est une propriété importante des matériaux TL du point de vue de leur application dans la dosimétrie. Les réponses TL pour les échantillons $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ ont été mesurées à des énergies efficaces de 33.3, 41.1 et 52.5 KeV. La sensibilité maximale est détectée pour les rayons X d'énergie efficace de 52.5 KeV et la réponse relative de $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ à cette énergie est 15 fois supérieure à celle de l'énergie de 662.0 KeV.

L'étude des réponses de TL à champs de rayonnement dans la plage de 33.3 à 1250 KeV des énergies de photons a démontré que les cristaux $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ sont des matériaux TL attrayants pour une utilisation dans la dosimétrie individuelle et de l'environnement. D'autre part, les résultats publiés et obtenus dans cette étude pour les champs de rayonnement de photons indique que les cristaux, K_2LnF_5 où Ln est l'yttrium ou le gadolinium, individuellement et doublement dopés avec des ions de terres rares optiquement actifs tels que Ce^{+3} , Tb^{+3} , Dy^{+3} ou, Tm^{3+} sont une vaste série de matériaux de TL avec un grand potentiel pour une application en dosimétrie par thermoluminescence.

Cependant, un test préliminaire des cristaux non dopés et K_2GdF_5 dopés a été effectué du point de vue de leur sensibilité à la TL à des faisceaux de neutrons rapides et thermiques est issue d'une source Am-Be. Aussi leurs sorties par rapport à TL après irradiation dans des champs de neutrons et gamma ont été évalués.

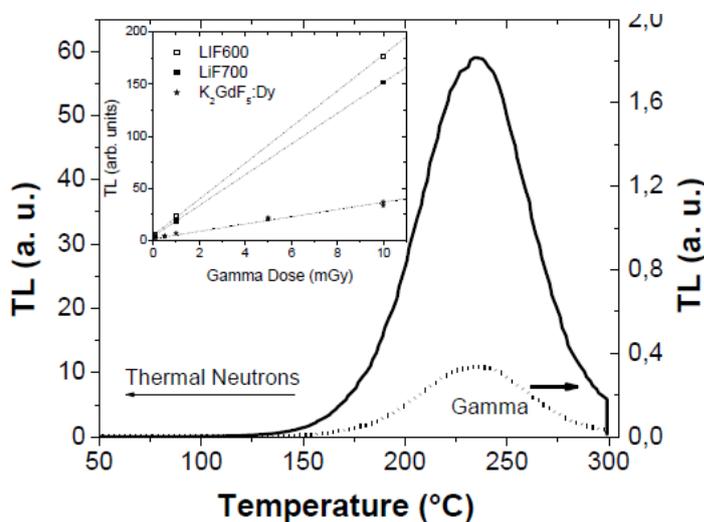


Figure III-6 : Courbes de préchauffage TL pour $K_2Gd_{0,95}DY_{0,05}F_5$ irradiés avec les 3 doses mSv dans les neutrons thermiques.

Champ de rayonnement	$K_2Gd_{0,95}DY_{0,05}F_5$	TLD-600	TLD-700
Gamma	11.1	56.4	46.0
Neutrons rapides	707.1	130.0	54.0
Neutrons thermiques	15700.0	296000.0	5.0

Tableau III-4: Les signaux de sortie de la TL intégrés provenant des cristaux $K_2GdF_5 : Dy^{3+}$ exposés à 10 mSv doses de neutrons rapides.

Les sorties de la TL des cristaux de $K_2GdF_5 : Dy^{3+}$ exposés à 10 mSv doses de neutrons rapides sont présentés dans le tableau III-1. Comme dans le cas de l'irradiation gamma, la puissance maximale de TL est observée pour $K_2Gd_{0.95}DY_{0.05}F_5$ et la courbe TL de préchauffage de cette composition après irradiation avec une dose de neutrons rapides nominale de 3.0 mSv est représenté sur la Figure III-2. En tenant compte du fait que la section de capture de neutrons croix pour le gadolinium dépend fortement de l'énergie des neutrons.

IV.1.Introduction

Les éléments de terres rares représentent un grand intérêt dans plusieurs domaines d'application de l'environnement. Les verres ont été connus comme des hôtes commodes pour les terres rares et ont été largement utilisés. Les verres dopés avec des ions de terres rares (RE) fournissent des informations essentiellement scientifique, tels que la structure de niveau d'énergie, propriétés radiatives, émissions stimulées des sections transversales.

Ceux-ci permettent à ces informations de développer de nouveaux matériaux optiques et d'améliorer les dispositifs existants comme les lasers, les convertisseurs de lumière, détecteurs de haute densité, les fibres optiques et les amplificateurs.

Au cours des dernières années, l'un des domaines les plus intéressants de la recherche est axé sur le développement de dispositifs optiques à base d'ions de terre (RE). Les systèmes dopé AF-A'-LnF₃ (A, A' élément alcalin, Ln- élément de terre rare (RE)), tels que le K₂YF₅ et le K₂GdF₅ cristaux. Ce sont des matériaux de grande promesse pour des applications dans la zone optique tels que les amplificateurs optiques, des lasers à l'état solide et surtout ce sont des matériaux de dosimètres à haute énergie.

Il y'a eu de nombreux rapports sur les propriétés du spectre de ces matériaux comme le K₂YF₅:Nd³⁺, K₂YF₅:Tb³⁺, K₂YF₅:Tm³⁺, K₂YF₅: Sm³⁺. Les auteurs ont étudié les propriétés optiques de ces matériaux en utilisant la luminescence stimulée optiquement (OSL), la thermoluminescence, la fréquence de fluorescence, la spectroscopie laser à excitation sélective.

Depuis la suggestion de l'utilisation de la thermoluminescence TL l'effet pour l'évaluation de dose d'ionisation et d'irradiation un nombre considérable de compositions chimiques variables ont fait des recherches dans l'ordre de trouver des explications et des mécanismes afin de découvrir les réponses TL pour différentes dosimétries proposées, en particulier basée sur les fluorides dopés avec les ions de terre rares [Kui06].

IV.2. Expérimentale

Les monocristaux K_2GdF_5 dopés avec 0.2, 1.0, 5.0 et 10.0% des ions Dy^{3+} ainsi que des cristaux de K_2GdF_5 non dopés jusqu'à 1 cm^3 de taille étaient cultivés par un procédé à un gradient de température directe en raison de la réaction des solutions aqueuses de fluorure de potassium avec des mélanges appropriés de 99,99% d'oxydes de terres rares purs sous conditions hydrothermales [Yos98],[Azo07]. Les échantillons cristallins polis avec une épaisseur d'environ 1mm ont été utilisés pour les mesures de la TL.

En Outre LiF: Mg, Ti (TLD-100, TLD-600 et TLD-700) les puces fabriquées par Harshaw-Bicron (Compagnie chimique) ont été utilisées dans l'ordre pour vérifier le neutron livré et les doses des photons et obtenir la sensibilité TL relative aux cristaux K_2GdF_5 synthétisés.

Les échantillons examinés ont été exposés à la température ambiante (RT) aux rayons gamma avec une énergie de photons de 662 KeV à partir d'un rayon gamma de la source ^{137}Cs , avec des doses équivalentes personnelles délivrées et mesurées par les chambres d'ionisation calibrées au deuxième laboratoire standard LCS-IRD / CNEN.

Pour les rayons X les énergies efficaces sont de 33.3, 41.1 et 52.5 KeV. Ici, l'énergie effective est définie comme étant l'énergie de photons mono énergétiques avec la même valeur de HVT (KC, air), la moitié de la valeur de l'épaisseur est en fonction de la collision initiale de l'air Kerma, comme un faisceau de photons poly énergétiques. Respectivement, Les énergies 41.1, 52.5 KeV étaient dues aux spectres W60 et W80, tels qu'ils sont définis par l'Organisation internationale de normalisation (ISO) série 4037-1 [Iso96].

Les irradiations avec des neutrons thermiques étaient effectuées à l'intérieur d'un appareil avec quatre canaux d'irradiation fait de tubes d'aluminium cylindrique rempli de paraffine. Les Sources AM-BE sont positionnées à l'extérieur de l'appareil. L'épaisseur des murs d'aluminium était de 5.0 mm. La distance entre la source de neutrons et les échantillons à l'intérieur de l'irradiation thermique TL étaient de 17.0 cm.

Les mesures des courbes de préchauffage TL ont été effectuées avec un Harshaw-Bicron 3500 lecteur de TLD fonctionnant avec une température linéaire, le profil est de l'ordre de 50 à 300°C avec un mode résistif en utilisant un taux de 10°C/s et de chauffage et des cycles de lecture de 35 s.

Le tube photomultiplicateur (PMT) est conçu pour mieux détecter les photons de longueurs d'onde allant de 380 à 700 nm et elle à un filtre optique pour protéger les photons de longueur d'onde inférieure à 360 nm. Les échantillons ont été recuits pendant la lecture et le deuxième signal résiduel (lecture 2 / lecture 1) a été de 0.01%. Les échantillons ont été pesés et toutes les données ont été normalisées à la masse de l'échantillon.

La TL sortie est définie comme la quantité de charge électrique générée au niveau du Tube photomultiplicateur, qui est proportionnelle à l'aire de la courbe, lorsque la lumière émise par l'échantillon chauffé atteint sa surface, pendant un cycle de lecture.

IV.3.Résultats et discussions

IV.3.1.Effet de la concentration d'ions Dy^{3+} sur la courbe TL du K_2GdF_5

Les courbes de thermoluminescence des cristaux K_2GdF_5 non dopé et dopés avec 0.2, 1.0, 5.0 et 10.0% d'ions Dy^{3+} , après exposition à 12.1 mSv de rayonnement gamma sont représentées sur la figure IV-1.

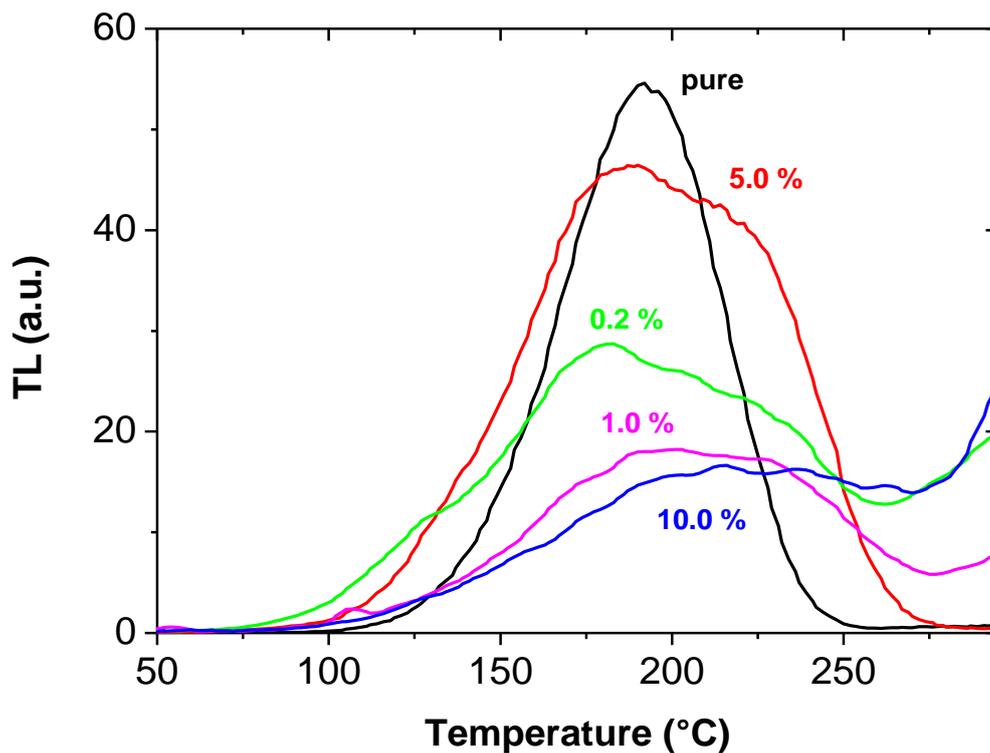


Figure IV-1: Evolution de la courbe de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes concentrations d'ion Dy^{3+} .

IV.3.2. Présentation des courbes thermoluminescences

La figure ci-dessous (Fig. IV-2) montre la variation de l'intensité thermoluminescence du K_2GdF_5 pur, cette courbe se compose d'un seul pic dominant situé à 466K, qui peut être deconvolué par la suite en trois pics I-TL isolés. La courbe de thermoluminescence du K_2GdF_5 dopé avec 5.0% d'ions Dy^{3+} est représenté sur la figure IV-3.

Cette courbe montre l'apparition d'un nouvel pic I-TL situé dans la région des hautes températures. Parmi tous les échantillons nous avons remarqué que ce pic est la propriété caractéristique du K_2GdF_5 dopé à 5.0% du Dy^{3+} .

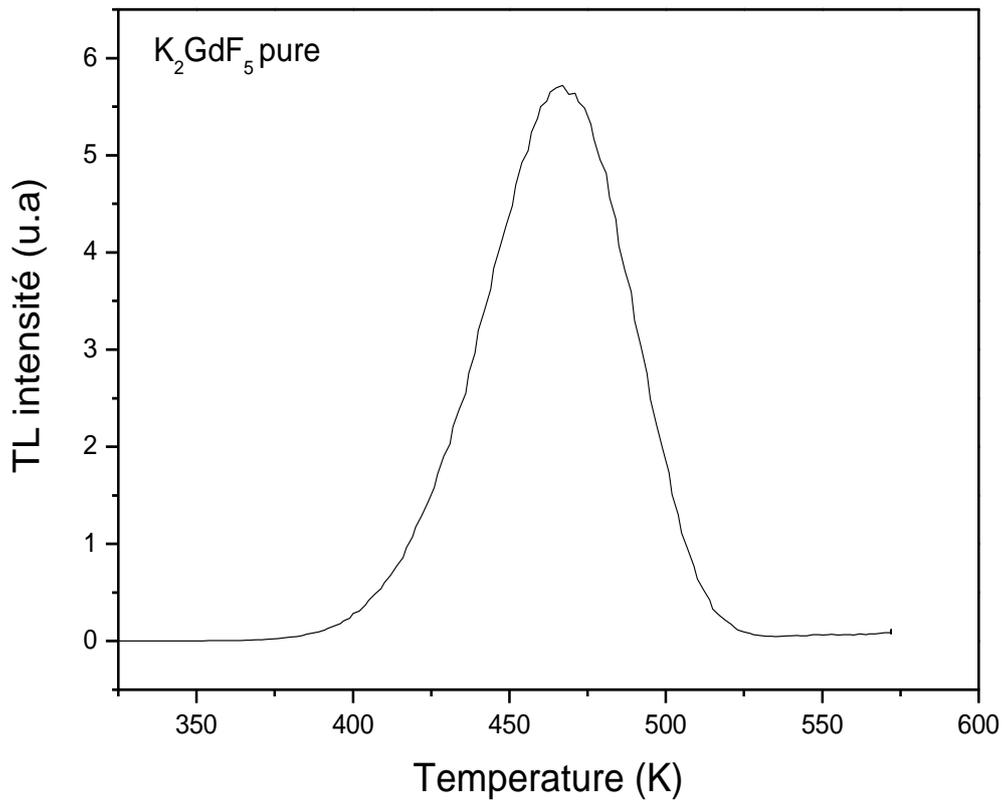


Figure IV-2: Courbe de thermoluminescence du K_2GdF_5 , après exposition à 12.1 mSv de rayonnement gamma.

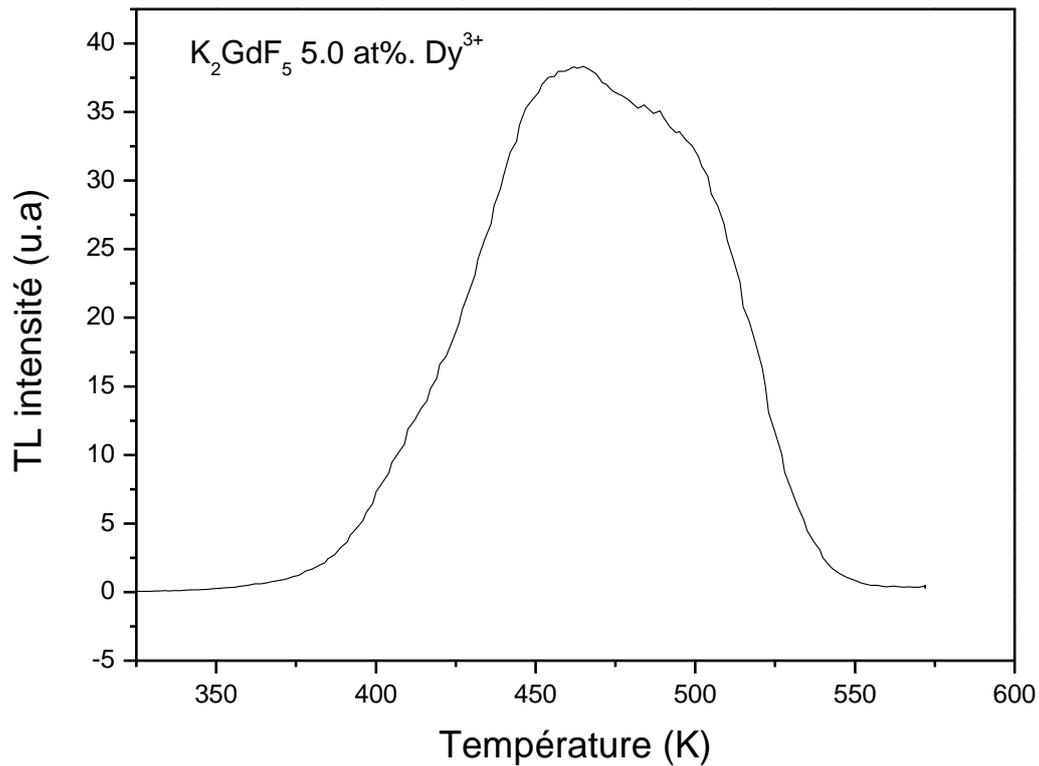


Figure IV-3: Courbe de thermoluminescence du K_2GdF_5 dopé 5.0% d'ions Dy^{3+} , après exposition à 12.1 mSv de rayonnement gamma.

IV.4. Analyse des courbes I-TL

IV.4.1. Méthode d'analyse

La détermination des paramètres des pièges tels que la profondeur du piège E ou le facteur de fréquence s intervenant dans les phénomènes thermo-stimulés est délicate. Plusieurs méthodes de calculs ont été développées ayant chacune des avantages et des inconvénients. Dans notre travail nous allons utiliser la méthode de Chen [Che69a, b], cette méthode est basée sur la forme expérimentale du pic thermoluminescent.

Cette méthode est basée sur la forme géométrique du pic thermoluminescent et dépend donc de l'ordre de cinétique. La méthode de Chen n'utilise que deux ou trois points de la courbe. Il s'agit de la température à mi-hauteur du front montant T_1 , celle du front descendant T_2 et le troisième point correspond à la température du maximum T_m (Figure IV-4).

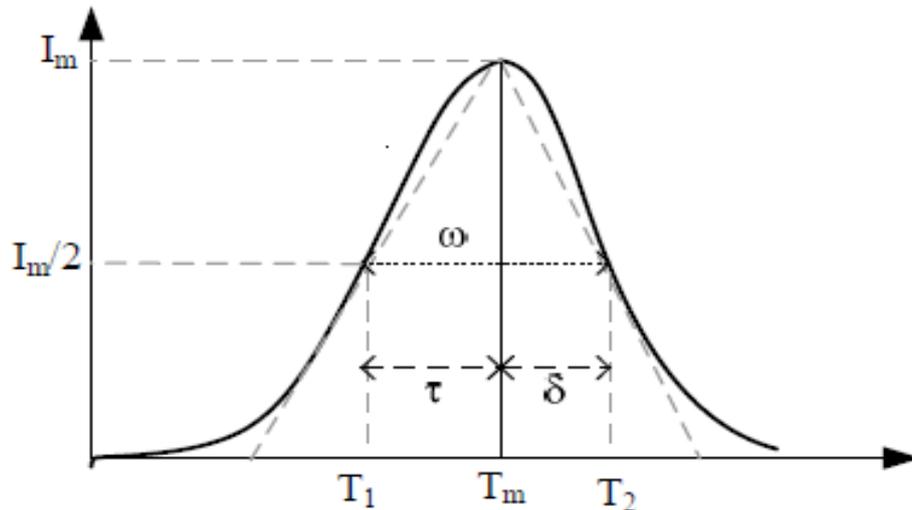


Figure IV-4: Paramètres caractérisant la forme du pic pour la méthode de Chen.

Chen a proposé trois équations s'appliquant à des pics répondant à des cinétiques de premier et de second ordre. Ces équations permettent d'obtenir la profondeur de piège E en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic ($\omega = T_2 - T_1$), sa demi-largeur à gauche ($\tau = T_m - T_1$) ou sa demi-largeur à droite ($\delta = T_2 - T_m$). La valeur de E est alors obtenue en utilisant l'équation IV-1 :

$$E = c_\gamma \times \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b\gamma \times (2kT_m) \quad (\text{IV-1})$$

Le choix du paramètre γ (ω , τ , δ) dépend de l'allure de la courbe. En effet, on optera de préférence pour τ si le pic de TL est perturbé sur le front descendant mais dans le cas contraire on prendra δ . Par la suite, Chen a généralisé la méthode pour des ordres de cinétiques quelconques en s'appuyant sur le facteur géométrique défini par Halperin *et al.* [Hal60]:

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad (\text{IV-2})$$

En se basant sur l'équation d'ordre général de la thermoluminescence, Chen a calculé μ_g en fonction de l'ordre cinétique b (figure IV-5) [McK85]. En se basant sur les valeurs connues de μ_g pour le premier et le second ordre (respectivement 0.42 et 0.52), il a alors réadapté les valeurs des constantes c_γ et b_γ pour les ordres de cinétiques quelconques. Les constantes permettant la détermination de l'énergie d'activation sont données dans la littérature [McK85].

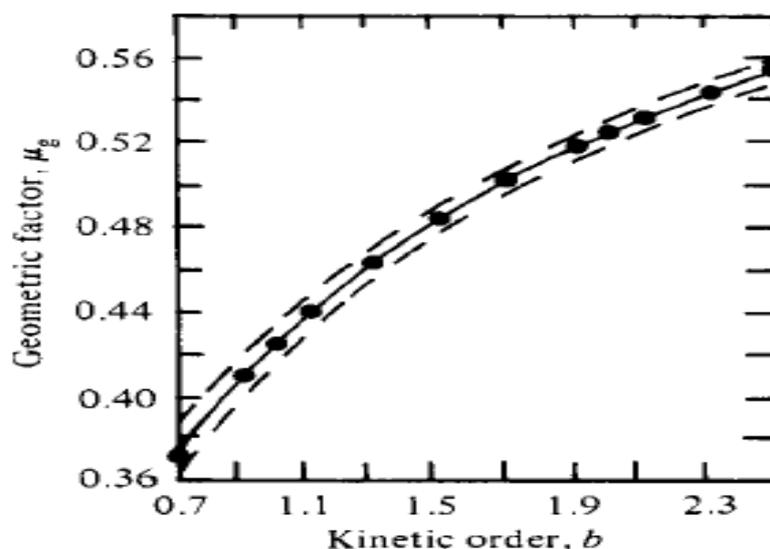


Figure IV-5: Abaque de Chen donnant la valeur de facteur géométrique μ_g en fonction de l'ordre de cinétique b .

Le calcul du facteur de fréquence s s'appuie sur la formule donnant l'intensité du pic thermoluminescent pour un ordre général. On a alors:

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E}\right]^{-1} \quad (\text{IV-3})$$

La précision sur la profondeur du piège E obtenue avec cette méthode a été évaluée à 5% sur des courbes simulées [She72], [Kiv77]. Cependant dans le cas de courbes expérimentales, des imprécisions dues à la position des trois points accentuent cette incertitude [McK85]. Cette méthode est facile à exploiter dans le cas de pics isolés mais n'est pas applicable pour des pics se chevauchant.

IV.4.2. Déconvolution des courbes I-TL

En effet, la déconvolution d'un spectre en son nombre exact de pics constituants permet la mise en évidence de l'apparition de certains pics d'intérêt. De plus, l'évaluation de l'aire sous un pic d'intérêt qui est directement reliée à la dose, est d'autant plus précise que ce pic est nettement isolé des pics avoisinants.

La Déconvolution des courbes de thermoluminescence (Figure IV-2 et IV-3) du K_2GdF_5 non dopé et dopé avec 5.0% du Dy^{3+} est représentés respectivement sur les figures IV-6 et IV-7.

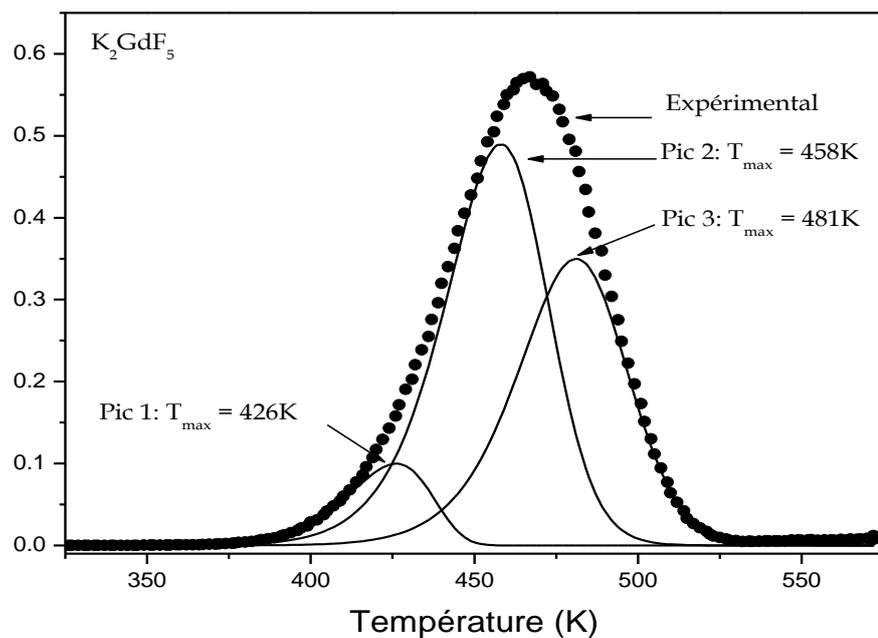


Figure IV-6: Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure IV-2.

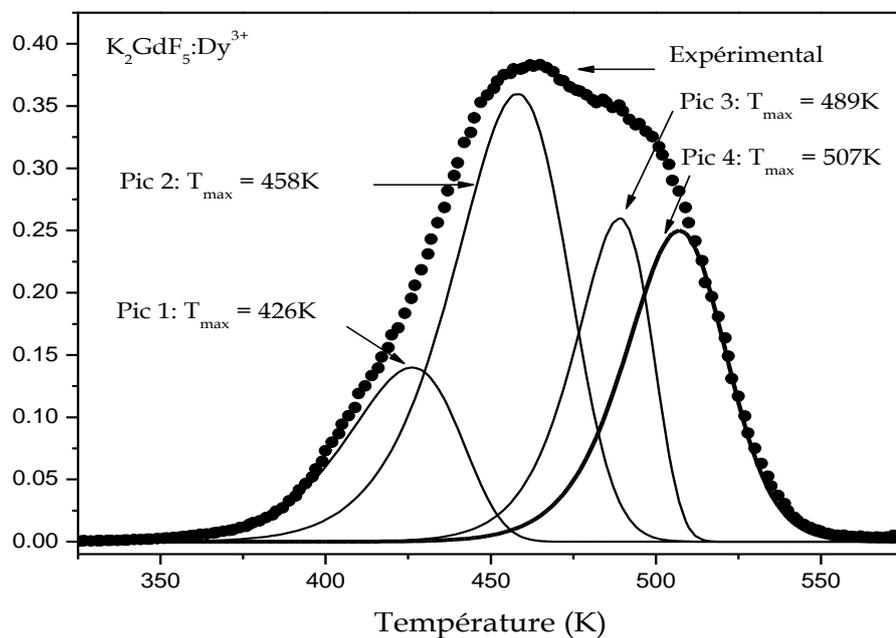


Figure IV-7: Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure IV-3.

IV.4.3. Extraction des paramètres de piégeage

Pour extraire les paramètres de piégeage, nous avons utilisé la méthode de Chen [Che69a, b], nous avons vu précédemment que cette technique est basée sur la géométrie du pic thermoluminescents (il faut que la forme du pic soit gaussien). Les étapes suivies pour déterminer l'énergie d'activation E , l'ordre de cinétique b et le facteur de fréquence s , ont été discutées en détail dans le deuxième chapitre (voir la section précédente).

A partir des courbes de thermoluminescence présentées dans les figures IV-6 et IV-7, nous avons procédé à la détermination des paramètres de piégeage (cinétique) des pics thermoluminescents correspondants, les ensembles des paramètres calculés sont récapitulés dans le tableau IV-1. Ces paramètres sont: la profondeur de piége (E), l'ordre de cinétique (b), le facteur de fréquence (s), la position (la température maximale T_{\max}), la surface, la largeur à mi hauteur et l'intensité maximale (I_{\max}) des pics thermoluminescents.

Echantillons	Pics	T_m (K)	b (μ_g)	E (eV)	s (s^{-1})	n_0	FWHM	$I-TL_{\max}$ (u.a)
K_2GdF_5	1	426	1(0.43)	1.231	1.31×10^{14}	3.22×10^6	34.64	8.35×10^4
	2	458	1 (0.45)	1.300	6.63×10^{13}	1.94×10^7	35.41	3.92×10^5
	3	481	1 (0.46)	1.422	2.58×10^{14}	1.48×10^7	33.10	2.97×10^5
$K_2GdF_5:$ Dy^{3+} (5.0 %)	1	426	1 (0.42)	0.878	6.31×10^9	5.93×10^6	50.03	9.53×10^4
	2	458	1 (0.43)	1.078	1.99×10^{11}	1.55×10^7	43.87	3.17×10^5
	3	489	1 (0.40)	1.597	1.01×10^{16}	7.56×10^6	31.56	1.18×10^5
	4	507	1 (0.46)	1.711	3.57×10^{16}	9.63×10^6	33.87	1.81×10^5

Tableau IV-1: Paramètres de piégeage des pics thermoluminescents du K_2GdF_5 non dopé et dopé Dy^{3+} .

IV.4.5. Phénomène d'extinction par concentration de la TL du $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$

L'extinction par concentration, aussi appelée Quenching, peut être définie comme la réabsorption de photons, émis lors de la recombinaison d'une paire électron-trou en TL, par un défaut ponctuel se trouvant dans le voisinage du centre de recombinaison responsable de l'émission. Considérons dans la matrice un défaut ponctuel « A ». Ce défaut est proche d'un autre du même type « A bis ». Si « A » intervient comme centre de recombinaison en TL, alors « A bis » peut réabsorber le photon émis lors d'une recombinaison sur « A ». De fait, plus la concentration en défaut est grande dans la matrice, et plus la probabilité d'avoir deux défauts de même type voisins est grande. L'extinction par concentration a pour conséquence une chute rapide du signal de TL au delà d'une concentration seuil en défaut (directement liée à une distance minimale entre deux défauts voisins de même type).

L'intensité de thermoluminescence du K_2YF_5 est représentée en fonction de la teneur en Tb^{3+} à la figure IV-8. Pour des faibles teneurs en dopants, l'intensité augmente fortement jusqu'à la concentration de 10% en Tb^{3+} ; au-delà, le signal de TL décroît rapidement. L'allure de la courbe est caractéristique d'un phénomène d'extinction par concentration (voir le paragraphe précédent).

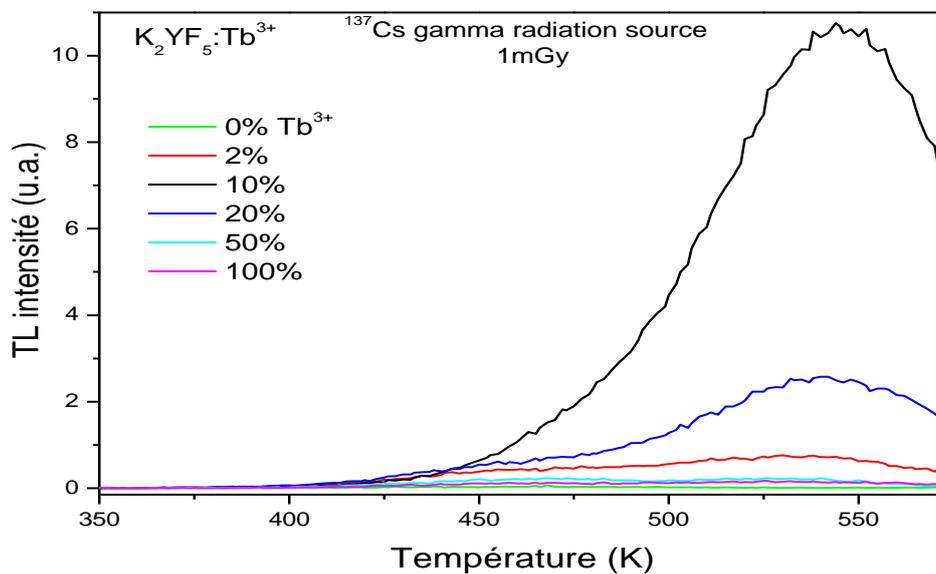


Figure IV-8 : Evolution des intensités des pics de TL du K_2YF_5 (irradié par une source gamma 1mGy) en fonction du pourcentage de Tb^{3+} .

La variation des surfaces des pics thermoluminescence en fonction de la concentration de la concentration des ions Tb^{3+} est représentée sur la figure IV-9. À partir de cette figure nous avons constaté que le seuil de concentration pour le phénomène d'extinction par concentration est de l'ordre de 10 % en Tb^{3+} .

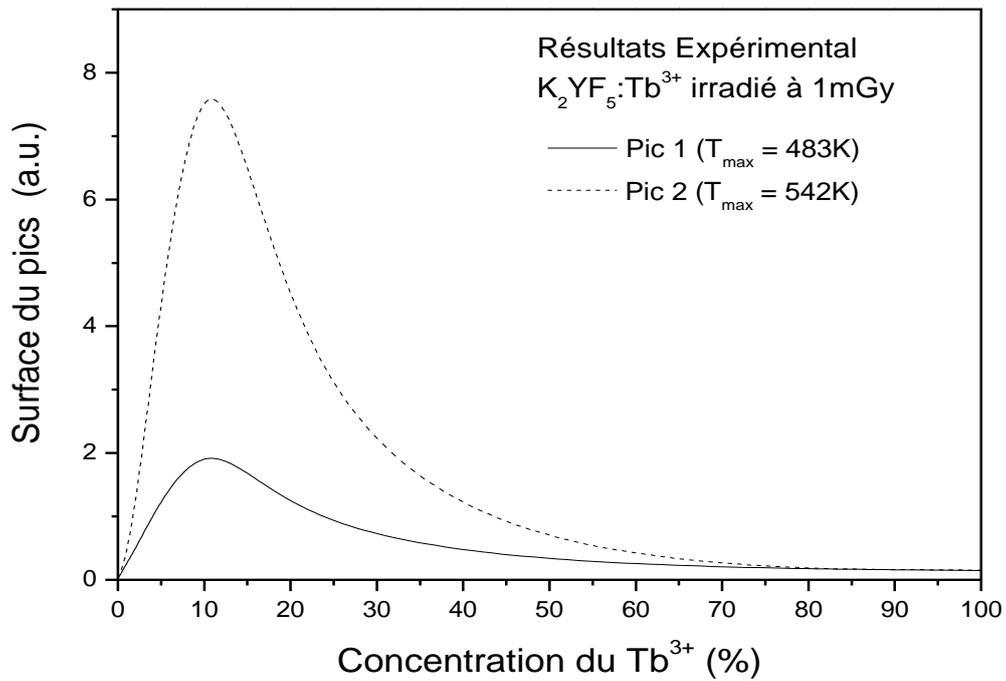


Figure IV-9 : Variation des surfaces des pics I-TL en fonction de la concentration des ions Tb^{3+} .

IV.5. Modélisation de l'extinction par concentration de la TL du $K_2YF_5:Tb^{3+}$

Dans cette partie de ce chapitre, la principale réalisation est la possibilité de d'extinction par concentration de la thermoluminescence du K_2YF_5 dopé par différentes concentration des ions Tb^{3+} ; en utilisant notre modèle mathématique.

IV.5.1. Définition du modèle

Un modèle composé de trois pièges à électron et un centre de recombinaison (centre de luminescence), a été utilisé pour confirmer si les résultats expérimentaux présentés expérimentalement en ce qui concerne le phénomène d'extinction de la TL par concentration, pourraient être reproduit par une simulation numérique. Le diagramme énergétique qui décrit notre modèle est représenté dans la figure IV-10.

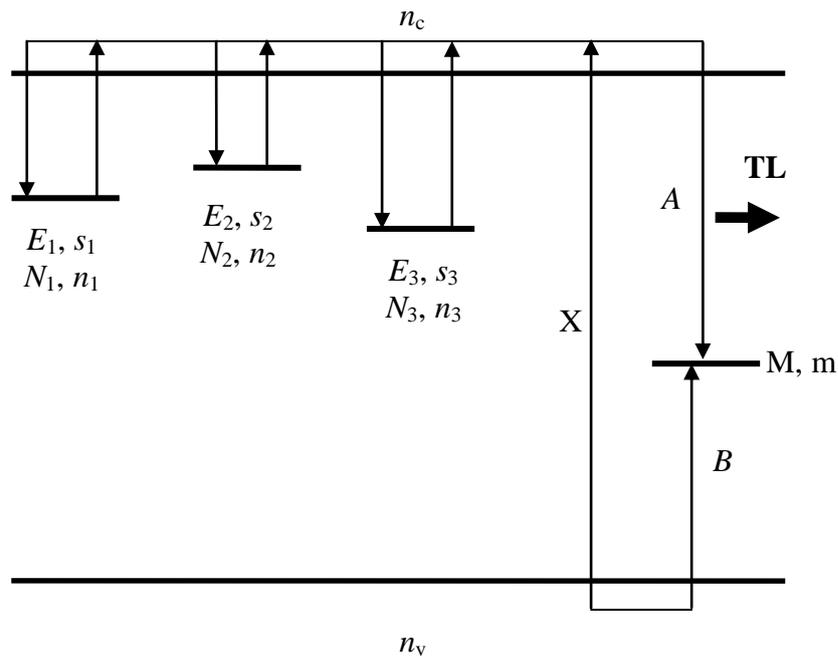


Figure IV-10: Un diagramme représentant le modèle utilisé pour modéliser le phénomène d'extinction par concentration de la TL du $K_2YF_5:Tb^{3+}$. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée X représente le taux d'ionisation (coefficient de génération de paire électron-trou).

IV.5.2. Equations de taux

Dans la présente étude, le programme source est écrit en Matlab, les paramètres sont: N_i sont les concentrations des pièges à électrons ou à trous (cm^{-3}), n_i sont les concentrations des électrons ou des trous piégés (cm^{-3}), s_i sont les facteurs de fréquences (s^{-1}), E_i sont les profondeurs de pièges à électrons ci-dessous de la bande de conduction ou à trous ci-dessus de la bande de valence (eV), A_i sont les probabilités de transition des pièges vers la bande de conduction ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), B_i sont les probabilités de transition de la bande de conduction vers les centres de recombinaison ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les paramètres n_c , n_v représentent les concentrations instantanées des électrons et des trous dans la bande de conduction et de valence respectivement.

X ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est le taux de production des paires électron-trou, qui sont proportionnelles à la dose d'irradiation. Si la durée d'irradiation est t_D (s), la concentration totale des paires électron-trou produit est $X \cdot t_D$ (cm^{-3}) qui est proportionnelle à la dose transmise. Nous avons supposé que les transitions des pièges à la bande de conduction ne sont pas possibles pendant l'excitation :

$$\frac{dn_1}{dt} = A_1(N_1 - n_1)n_c, \quad (\text{IV-4})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_2(N_2 - n_2)n_c, \quad (\text{IV-5})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = A_3(N_3 - n_3)n_c, \quad (\text{IV-6})$$

$$\frac{dm}{dt} = B(M - m)n_v - A_m m n_c, \quad (\text{IV-7})$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - B(M - m)n_v, \quad (\text{IV-8})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} + \frac{dn_v}{dt} - \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} - \frac{dn_3}{dt}. \quad (\text{IV-9})$$

L'ensemble d'équations différentielles simultanées régissant le processus pendant le chauffage est :

$$\frac{dn_1}{dt} = A_1(N_1 - n_1)n_c - s_1 n_1 \exp(-E_1 / kT), \quad (\text{IV-10})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = A_2(N_2 - n_2)n_c - s_2 n_2 \exp(-E_2 / kT), \quad (\text{IV-11})$$

$$\frac{dn_3}{dt} = A_3(N_3 - n_3)n_c - s_3 n_3 \exp(-E_3 / kT), \quad (\text{IV-12})$$

$$\frac{dm}{dt} = -A_m m n_c, \quad (\text{IV-13})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt} - \frac{dn_3}{dt}. \quad (\text{IV-14})$$

L'intensité de la lumière émise est supposée être le résultat de la recombinaison radiative des électrons libres avec les trous piégés dans le centre de recombinaison (centre de luminescence L). Par conséquent, elle est donnée par la relation suivante:

$$I(T) = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c. \quad (\text{IV-15})$$

IV.5.3. Résultats numériques

L'ensemble des équations différentielles (Eq IV-5-IV-16) ont été résolus numériquement en utilisant le solveur Matlab. Les paramètres de piégeages utilisés dans cette simulation sont : $N_1=3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $N_2=1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, $N_3=1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $A_1=1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $A_2=1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $A_3=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $A_m=1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $B=1 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $E_1=1.05 \text{ eV}$, $E_2=1.1 \text{ eV}$, $E_3=1.8 \text{ eV}$, $s_1=1.17 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $s_2=2.11 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, $s_3=5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $X=5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$.

La figure IV-11, montre les résultats obtenus par l'exécution de notre modèle proposé; cette figure représente le comportement des surfaces des pics de thermoluminescence (484 et 540 K) en fonction de la concentration des ions Tb^{3+} . On observe que ces surfaces diminuent avec l'augmentation de la concentration des ions Tb^{3+} . [Che11] ont été développés le même modèle pour expliquer l'extinction par concentration dans la TL de la dolomie, et ils ont observé la diminution des surfaces des pics I-TL suite à l'augmentation de la concentration du Tb^{3+} dans la dolomie. Cet effet peut être expliqué par la forte recombinaison non radiative dans bande interdite dans ces matériaux.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, on a essayé d'interpréter les réponses de la thermoluminescence des cristaux $K_2GdF_5 : Dy^{3+}$ dopés et non dopés synthétisés sous conditions hydrothermales exposés aux rayons X et gamma de ce fait on a vu l'apparition de quatre pics gaussiens à des températures 426,481, 489 et 507K .Le maximum de la TL est observé pour une énergie de 52.5KeV.

Le modèle utilisé pour simuler l'effet de concentration de trempe est constitué de trois pièges à électrons et un centre de recombinaison unique. Les paramètres résultants ont été employés pour nourrir un modèle plus significatif physiquement du processus, qui ne recourt pas à l'approximation quasi-équilibre. Les résultats simulés reproduisent d'une manière acceptable les résultats expérimentaux concernant ce phénomène (CQ) dans le monocristal K_2YF_5 dopé avec une concentration différente des ions Tb^{3+} . De plus, la concentration optimale Tb^{3+} , a été déterminée comme étant de 10%.

Conclusion générale

Les ions de terre rares sont réputés de capturer les électrons et les trous et simultanément être des centres recombinants et thermoluminescents, dans ce contexte, on pourra aussi noter que les cristaux K_2GdF_5 dopés avec les ions Dy^{3+} ont une haute sensibilité thermoluminescence aux irradiations avec les rayons X et gamma.

En outre, en tenant compte que les cristaux ont montré une bonne photo-stimulation, des réponses thermoluminescents et cela est dû à la présence du Gd (gadolinium) qui a le neutron thermique le plus élevé de tout élément naturel, à savoir 49700b et en conséquence le Gd (gadolinium) fait partie des composés qui sont utilisés comme scintillateurs de neutrons et convertisseurs.

Les résultats de ce travail concernent le rapport entre les réponses de la TL à X, gamma et des neutrons dans les champs de rayonnement des cristaux de fluorures complexe K_2GdF_5 non dopés et dopés avec des concentrations variables de Dy^{3+} . Ces cristaux dopés avec 5.0% au Dy^{3+} ont montré la réponse la plus efficace TL, avec une réponse linéaire à des doses de tous les champs de rayonnement. Dans la gamme des rayons X, la réponse de la TL maximale a été trouvée pour être 15 fois plus que la réponse à gamma et aux neutrons thermiques.

- [Adi56] E.I. Adirovitch, J. Phys. Rad. 17, 705 (1956).
- [Azo07] Azorin-Nieto, J., Khaidukov, N.M., Sanchez-Rodriguez, A., Azorin-Vega, J.C., 2007. Thermoluminescence of terbium-doped double fluorides. Nucl. Inst. Methods B 263, 36e40.
- [Agu88] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials, Academic press, (1988).
- [Bec98] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Y. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffelec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer, J. Lumin., 78 (1998) 91.
- [Ben98] M. Benabdesselam, P. Iaconi, E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, J. Thermal Analysis, 51, 913-922 (1998).
- [Ble79] K.C. Bleijenberg, G. Blasse, J. Solid State Chem., 28 (1979) 303. R.I. Bouchkova, Y.N. Saf'yanov, S.A. Kuz'min, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR., 212 (1973) 357.
- [Che69a] R. Chen, J. Appl. Phys., 40, 570 (1969).
- [Che69b] R. Chen, J. Electrochem. Soc, 116, 1254 (1969).
- [Cou73] A. Cousson, Thèse de l'Université de Clermont Ferrand (1973).
- [Cur60] Curie, Luminescence in crystals, Methuen, London (1960).
- [Dex55] D.L. Dexter, C.C. Klick and G.A. Russell, Phys. Rev, 100, 2,603-605(1955).
- [Far04] Faria et al. 2004; Faria, L.O., Lo, D., Kui, H.W., Khaidukov, N.M., Nogueira, M.S., 2004. Thermo-luminescence response of $K_2YF_5: Tb^{+3}$ crystals to photon radiation fields. Rad. Prot. Dosim. 112, 435e438.
- [Fle10] Fleurat-Lessard .P,(2010/2011), Le solide réel Matériaux Métalliques-Phénomènes de Corrosion.
- [Gud85] K. Güde, C. Hebecker, Z. Naturforsch., 40b (1985) 864.
- [Gus06] M.A. Gusowski, A.Gagor, M. Trzebiatowska-Gusowska, W. Rybarmanowski, J. Solid State Chem., 179 (2006) 3145-3150.
- [Hae60] R.R Haering and E.N.Adams, Phys. Rev. 117 n°2 (1960).
- [Hal60] A. Halperin and A.A. Braner, Phys. Rev., 117, 408 (1960).
- [Iso96] ISO 4037-1, (1996). X and gamma reference radiation for calibrating dosimeters and doserate meters and for determining their response as a function of photon energy part 1: radiation characteristics and production method. Intern. Organ. Standardization.

- [Kha83] Yu. A. Kharitonov, Yu. A. Gorbunov, Yu. A. Maksimov, *Kristallographiya*, 28 (1983) ,1031-1032.
- [Kit98] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ème edition, Dunod, 1998.
- [Kiv77] P. Kivits and H.J.L Hagebeuk, *J. Lumin.*, 15 1 (1977), R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis, A model for explaining the concentration Quenching of thermo-luminescence, *Radiation Measurements* 46 (2011) 1380-1384.
- [Kui06] Kui, H.W, Lo, D, Tsang, Y. C, Khaidukov, N.M., Makhov, V.N., 2006. Thermo-luminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} and Sm^{3+} in response to a and b irradiation. *J. Lumin.* 117, 29e38
- [Mah89] R. Mahiou, J. Metin, M.T. Fournier, J.C. Cousseins, B. Jacquier, *J. Lumin.*, 43 (1989) 51.
- [May64] C.E. May and J.A. Partridge, *J. Chem. Phys.*, 40, 1404 (1964).
- [Mot48] N.F. Mott and R.W. Gurney, *Electronic processes in ionic crystals*, Oxford University Press, London (1948).
- [McK85] S.W.S. Mc Keever, *Thermo-luminescence of Solids*, Cambridge University Press, 1985.
- [McK95] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. *Thermo-luminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Kent, England.
- [McL04] McLean, D, Varas, J., Khaidukov, N.M., (2004). Initial thermo luminescent dosimetry Experience with K_2YF_5 materials using beta and X-ray sources. *Rad. Phys. Chem.* 71 (3e4).
- [Qué88] Y. Quéré, *Physique des références*, Ellipses, Paris, (1988).
- [Ran45a] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. Lond.* 184, 366 (1945).
- [Sei40] F. Seitz, *Modern theory of solids*, McGraw-Hill, New York (1940).
- [She72] D. Shenker, R. Chen, *J. Comput. Phys.* 10, 272 (1972), R. Chen, J.L. Lawless, V. Pagonis, A model for explaining the concentration quenching of thermo-luminescence, *Radiation Measurements* 46 (2011) 1380-1384.
- [Sil07] Silva, E.C. Khaidukov, N.M. Nogueira, M.S., Faria, L.O, (2007). Investigation of the TL, Response of $K_2GdF_5: Dy^{3+}$ crystals to X and gamma radiation fields. *Radiation, Measurements* 42, 311e315.

- [Str75] C.W. Struck, W.H. Fonger, *J. Lumin.*, 10 (1975) .
- [Van94] C.W. Van Eijk, *J. Lumin.*, 60-61 (1994) 936.
- [Yan76] K.H. Yang, J .A. De Luca, *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976) 499, Runne, M.Queffellec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer, *J. Lumin.*, 78 (1998) 91.
- [Yos98] Yoshimura, M., Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials. *J. Mater.*, (1998).