

*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**

*Présenté par :*

*Melle ADDAR Naima*

*Pour obtenir le diplôme de*

### **Master**

**Filière : Physique**  
**Spécialité: Génie des matériaux**

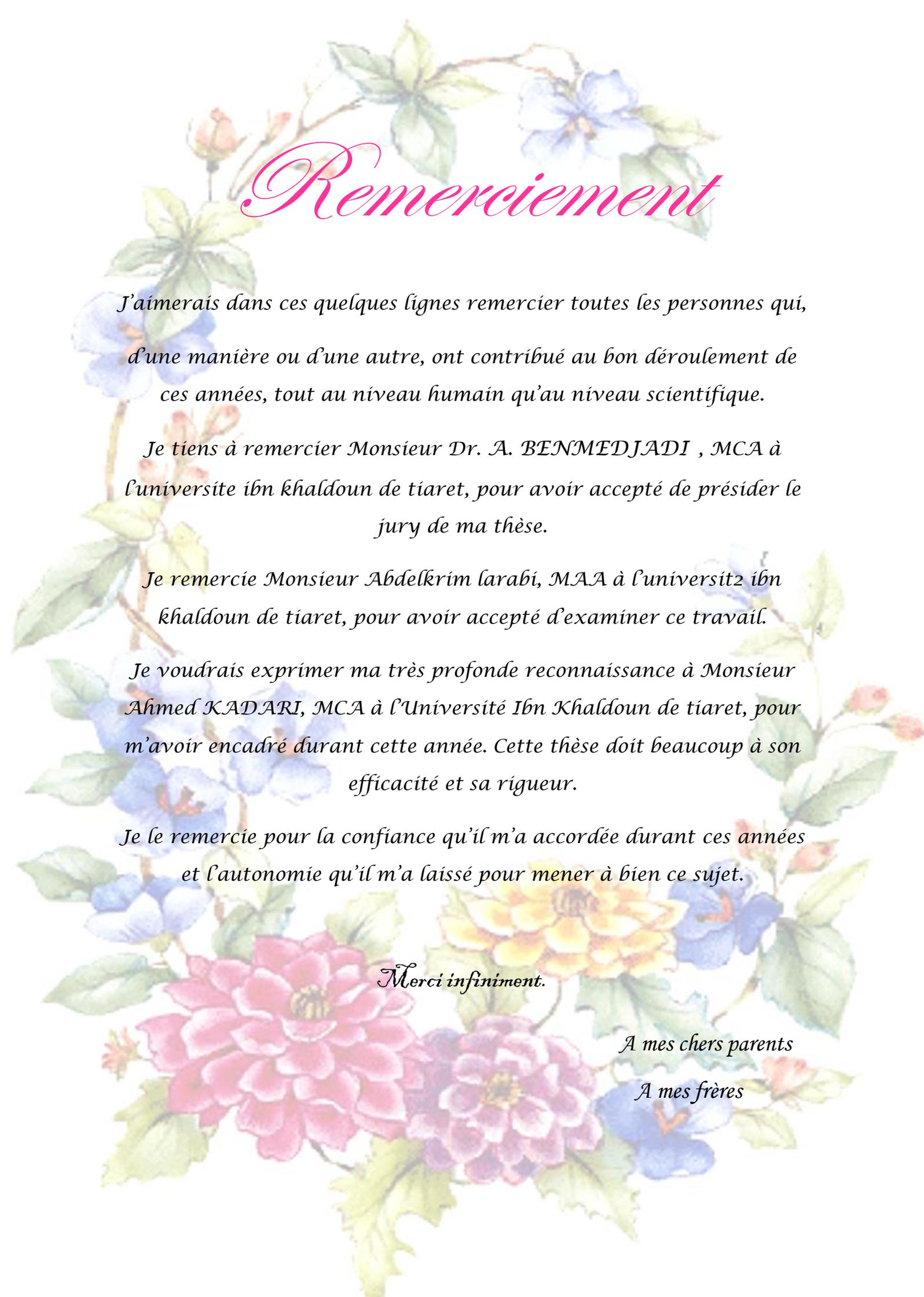
**Sujet :**

**Étude des propriétés thermoluminescence  
de l'ion  $Tb^{3+}$  dans  $K_2YF_5$**

**Soutenu le : 09 juin 2015**

**Devant le jury:**

- |                            |            |                  |
|----------------------------|------------|------------------|
| • <b>Mr. A. BENMEDJADI</b> | <b>MCA</b> | <b>Président</b> |
| • <b>Mr. A. LARABI</b>     | <b>MAA</b> | <b>Examineur</b> |
| • <b>Mr. A. KADARI</b>     | <b>MCA</b> | <b>Encadreur</b> |



# *Remerciement*

*J'aimerais dans ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ces années, tout au niveau humain qu'au niveau scientifique.*

*Je tiens à remercier Monsieur Dr. A. BENMEDJADI , MCA à l'université ibn khaldoun de tiaret, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.*

*Je remercie Monsieur Abdelkrim Larabi, MAA à l'université ibn khaldoun de tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je voudrais exprimer ma très profonde reconnaissance à Monsieur Ahmed KADARI, MCA à l'Université Ibn Khaldoun de tiaret, pour m'avoir encadré durant cette année. Cette thèse doit beaucoup à son efficacité et sa rigueur.*

*Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces années et l'autonomie qu'il m'a laissé pour mener à bien ce sujet.*

*Merci infiniment.*

*A mes chers parents*

*A mes frères*

# *SOMMAIRE*

## Table des matières

## **CHAPITRE I**

### **LE CRISTAL ET SES DEFAUTS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction Générale.....</b>                        | <b>01</b> |
| <b>I.1. Introduction .....</b>                           | <b>03</b> |
| <b>I.2. Généralités sur le cristal.....</b>              | <b>03</b> |
| I.2.1. Le cristal parfait .....                          | 03        |
| I.2.2. Le cristal réel.....                              | 04        |
| <b>I.3. Les phénomènes liés aux interactions.....</b>    | <b>08</b> |
| I.3.1.1. Le phénomène d'ionisation.....                  | 08        |
| I.3.1.2. Le phénomène d'excitation.....                  | 08        |
| <b>I.4. Effet des radiations sur le cristal .....</b>    | <b>09</b> |
| I.4.1. Piégeage et dépiégeage .....                      | 09        |
| I.4.2. La recombinaison .....                            | 10        |
| <b>I.5. Généralité sur le <math>K_2YF_5</math> .....</b> | <b>10</b> |
| I.5.1. Les éléments de terres rares.....                 | 10        |
| I.5.2. Les propriétés structurales.....                  | 11        |
| I.5.3. Propriétés thermoluminescence du $K_2YF_5$ .....  | 12        |
| <b>I.6. Conclusion .....</b>                             | <b>12</b> |

## **CHAPITRE II**

### **LA THERMOLUMINESCENCE TL**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.1. Introduction .....</b>                           | <b>13</b> |
| <b>II.2. Les phénomènes thermo-stimulés .....</b>         | <b>13</b> |
| II.2.1. La thermoluminescence (TL) .....                  | 15        |
| II.2.1.1. Principe .....                                  | 15        |
| II.2.1.2. Modèles de la thermoluminescence .....          | 15        |
| II.2.1.3. L'extinction thermique de la luminescence ..... | 21        |
| II.2.1.4. Extinction par impuretés .....                  | 23        |
| II.2.1.5. Extinction par concentration .....              | 23        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.3. Caractérisation des pièges</b> .....                           | <b>23</b> |
| II.3.1. Méthode de Chen .....   | 24        |
| II.3.2. Méthode de la montée initiale ou (Initial Rise) .....           | 26        |
| II.3.3. Méthode utilisant la variation de la vitesse de chauffage ..... | 28        |
| <b>II.4. Conclusion</b> .....   | <b>29</b> |

## ***CHAPITRE III***

### ***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

|   |           |
|---|-----------|
| <b>III.1. Introduction</b> .....  | <b>30</b> |
| <b>III.2. Expérimental</b> .....  | <b>30</b> |
| III.3.1. Effet de la dose d'irradiation sur la courbe TL du $K_2YF_5 : Tb^{+3}$ ... | 31        |
| III.3.2. Analyse de la courbe de thermoluminescence .....                           | 34        |
| III.3.3. L'influence de la dose sur l'énergie d'activation .....                    | 37        |
| III.3.4. L'influence de la dose d'irradiation sur la surface du pic .....           | 38        |
| III.4. Modélisation du comportement TL dans $K_2YF_5 : Tb^{3+}$ .....               | 38        |
| III.5. Résultats et discussions.....  | 44        |
| <b>III.6. Conclusion</b> .....  | <b>48</b> |
| <b>Conclusion Générale</b> .....  | <b>50</b> |
| <b>References Bibliographiques</b> .....  | <b>51</b> |

---

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## *INTRODUCTION GENERALE*

La luminescence s'applique à toute substance capable d'émettre une radiation lumineuse pendant et après excitation par des sources d'irradiation diverses (UV, X,..). Elle englobe les deux phénomènes de fluorescence et de phosphorescence ; le premier s'adresse à une émission de courte durée alors que le second montre une persistance supérieure à la microseconde. Les solides inorganiques présentent souvent la coexistence de ces deux phénomènes et une classification a été établie en se référant au mode d'excitation ; on parle ainsi de photoluminescence, thermoluminescence, cathodoluminescence, radio-luminescence..., pour ne citer que les principaux.

De puis 1950, la méthode de la thermoluminescence appliquée pour la caractérisation des solides a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche pour l'analyse et la détermination des défauts dans les matériaux semi conducteurs et isolants et en particulier les défauts ponctuels (intrinsèques et extrinsèques). Pour une meilleure compréhension de la thermoluminescence (TL) d'un cristal, il faut analyser les liens qui existent entre la thermoluminescence et les défauts ponctuels. L'interprétation des spectres de TL exige la connaissance des différents défauts présents dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquent l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés du matériau.

Pour une meilleure compréhension de la thermoluminescence d'un cristal, il faut analyser les liens qui existent entre la thermoluminescence et les défauts ponctuels. L'interprétation des spectres de thermoluminescence exige la connaissance des différents défauts présentés dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquent l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés du matériau.

Dans notre travail, nous avons choisi la méthode de la thermoluminescence, car elle est intimement liée à la présence de pièges à électron et/ou à trou dans un matériau.

Notre objectif est de consister à analyser la courbe de thermoluminescence de  $K_2YF_5$  dopé par des ions  $Tb^{3+}$  et irradié par différentes doses 0.24Gy, 2.4Gy et 24Gy, et d'expliquer quelques mécanismes d'émission thermoluminescence proposés. Pour simplifier la compréhension de ces processus, nous prenons en compte dans notre modèle: quatre centres de piégeage à électron et un seul centre de recombinaison.

La dose d'irradiation est la seule moyenne de contrôler le taux de génération des paires électron-trou, ces paires sont responsables à l'émission thermoluminescence. Pour cette raison nous effectuons par notre modèle une étude détaillée en ce qui concerne l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence du  $K_2YF_5:Tb^{3+}$  ainsi que sur les paramètres de piégeage tels que la profondeur de piège, le facteur de fréquence, l'ordre de cinétique et la concentration initiale des électrons piégés.

Les résultats trouvés par notre modèle sont comparés et ils sont en accord avec les résultats expérimentaux et d'autres résultats calculés.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres:

Dans les deux premiers chapitres, une présentation théorique des différents phénomènes thermo-stimulés est exposée. Afin de bien comprendre l'environnement dans lequel ces différents phénomènes ont lieu, la structure d'un cristal et les défauts qui lui sont associés sont décrits. Les effets des rayonnements ionisants ainsi que leurs interactions avec le cristal sont alors rappelés. Finalement les principes et les descriptions des différents phénomènes thermo-stimulés sont présentés.

Dans le troisième chapitre nous présentons une explication détaillée sur le modèle mathématique proposé pour reproduire la courbe de thermoluminescence du  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ , et pour mieux voir l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence du  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ , ainsi que sur les paramètres de piégeages des pics correspondants, puis nous essayons de présenter une interprétation physique des résultats obtenus à partir de notre modélisation numérique.

*CHAPITRE I*  
*LE CRISTAL ET SES*  
*DEFAUTS*

# CHAPITRE I

## LE CRISTAL ET SES DEFAUTS

### I.1. Introduction

Un cristal réel possède une structure électronique qui lui confère des propriétés particulières. Ainsi, lors d'une élévation de température, certains cristaux imparfaits ont la propriété de restituer l'énergie absorbée après irradiation. Pour de tels matériaux, on parle de phénomènes thermo-stimulés.

Ce chapitre a pour but de faire un rappel sur la structure du cristal ainsi que sur les rayonnements ionisants. Ensuite, nous aborderons les effets des rayonnements ionisants sur un cristal réel.

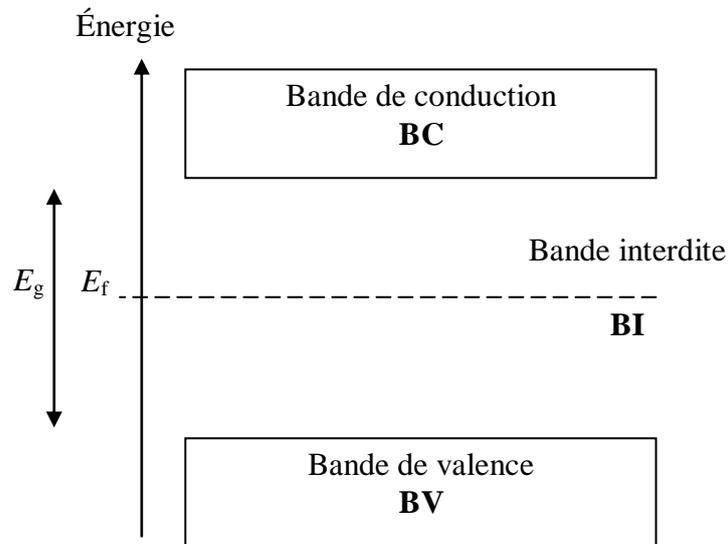
### I.2. Généralités sur le cristal

#### 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 <sup>[Kit98]</sup>. 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 (figure I-1), elle représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.



**Figure I-1:** Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

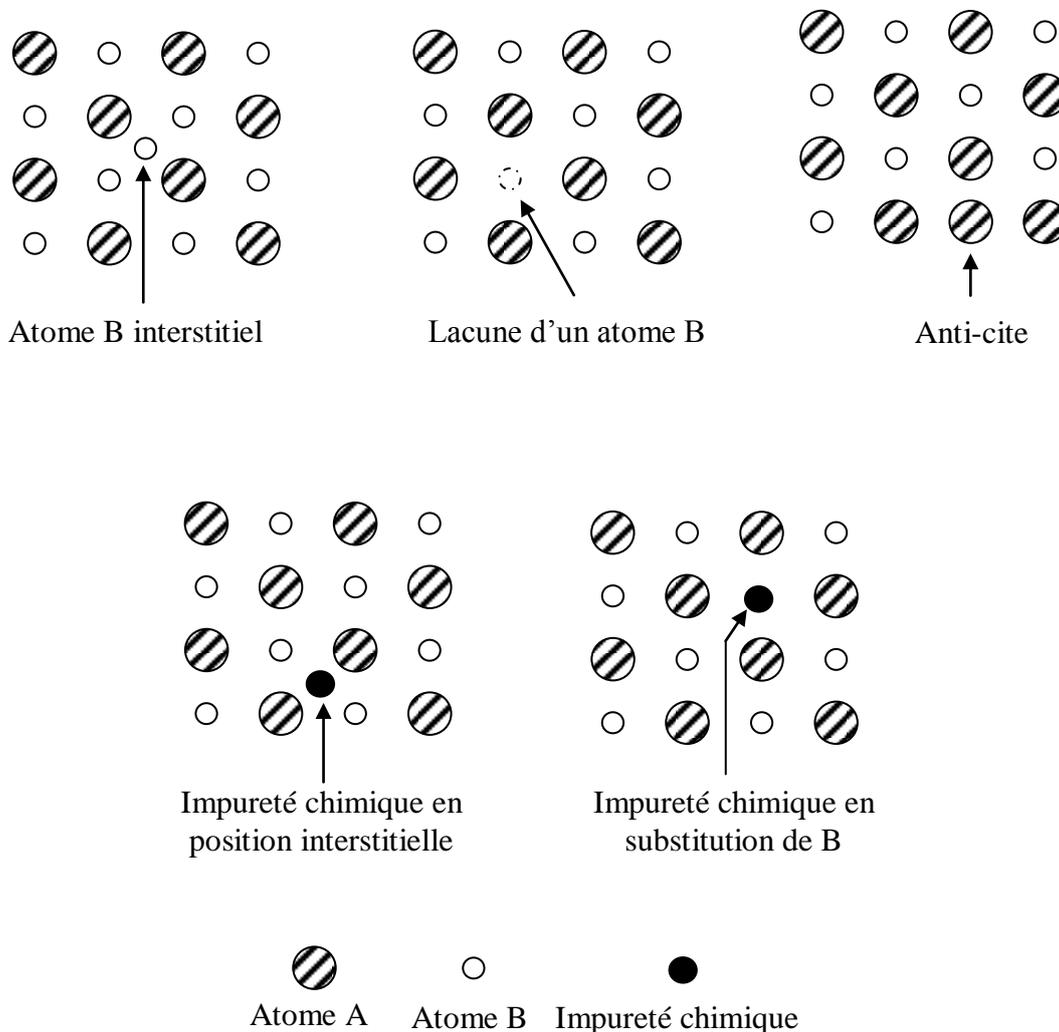
Le niveau de Fermi, d'énergie  $E_f$ , fixe le niveau énergétique maximal que les électrons peuvent atteindre à la température du zéro absolu (0K). Le positionnement du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes détermine dans quelle catégorie le matériau est classé:

- Le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction: il s'agit de matériaux conducteurs pour lesquels la bande de conduction est partiellement remplie d'électrons libres (jusqu'au niveau de Fermi).
- Le niveau de Fermi est situé entre la bande de valence et la bande de conduction: on distingue alors les isolants dont la bande de conduction est vide et les semi-conducteurs pour lesquels cette même bande est pratiquement vide. Les isolants possèdent un gap élevé et l'agitation thermique ne permet pas aux électrons de passer dans la bande de conduction. Les semi-conducteurs sont des isolants ayant un gap d'énergie plus faible. Ainsi en cas de dopage les semi conducteurs peuvent devenir conducteurs.

### I.2.2. Le cristal réel

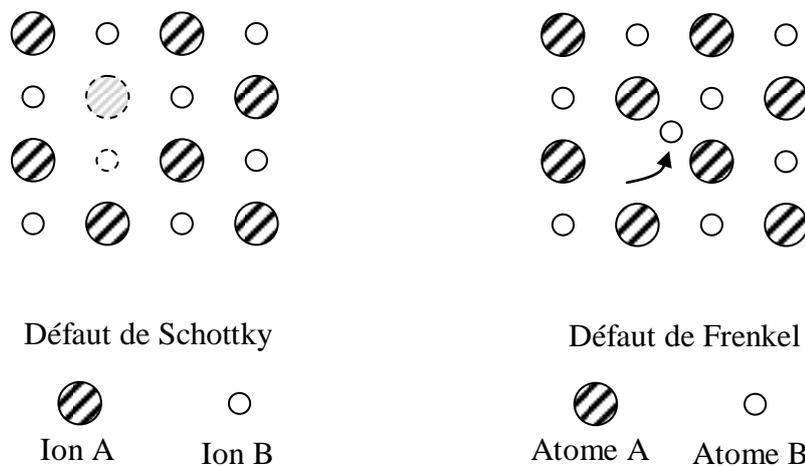
Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts dans le matériau. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou

d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels <sup>[Agu88]</sup>. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus <sup>[Qué88]</sup>. 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 I-2 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-2:** Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (figure I-3). 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.



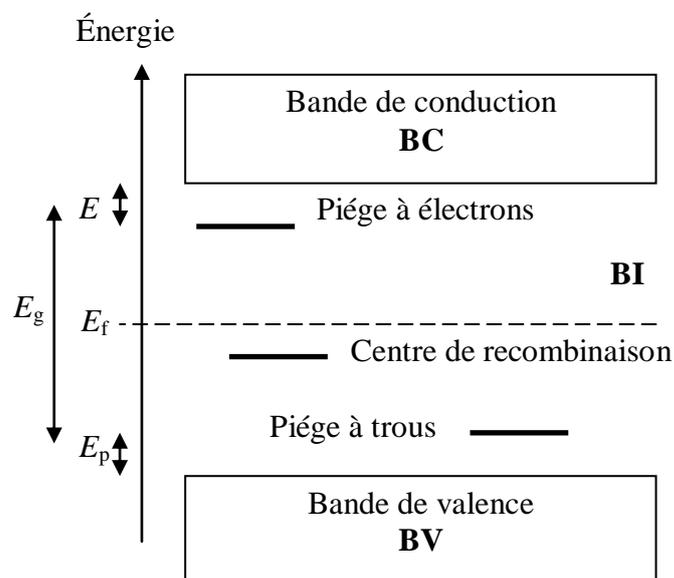
**Figure I-3:** Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (Lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

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 (ou à trous) suffisamment éloignés de la bande de conduction (ou de valence) peuvent devenir des centres de recombinaisons.

Le schéma de bande de la figure I-4 montre le cas d'un isolant ayant un piège à électrons situé à une énergie  $E$  sous le bas de la bande de conduction, un piège à trous situé à une énergie  $E_p$  au dessus du haut de la bande de valence et un centre de recombinaison situé de part et d'autre du niveau de Fermi caractérisé par  $E_f$ .



**Figure I-4:** Schéma de bandes d'un cristal réel.

L'énergie  $E$  ( $E_p$ ) correspond à l'énergie nécessaire à apporter au cristal pour dépiéger un électron (ou un trou) d'un piège à électron (ou à trou) vers la bande de conduction (ou de valence). Cette énergie est appelée énergie d'activation du piège ou profondeur du piège.

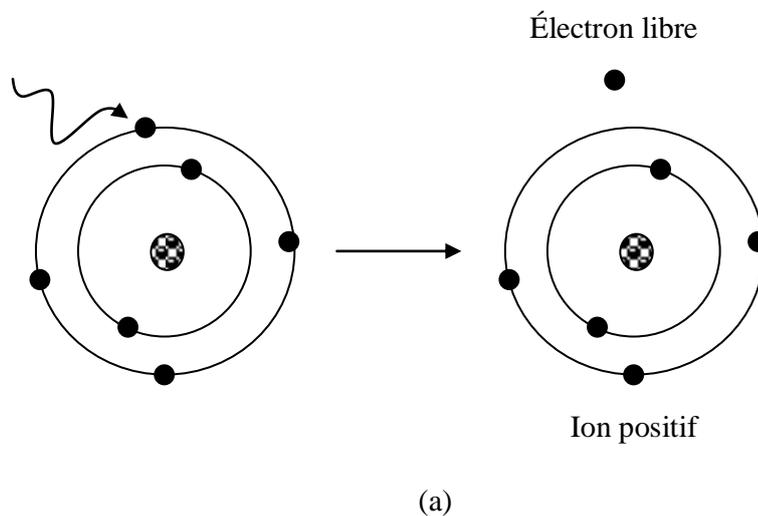
### I.3. Les phénomènes liés aux interactions

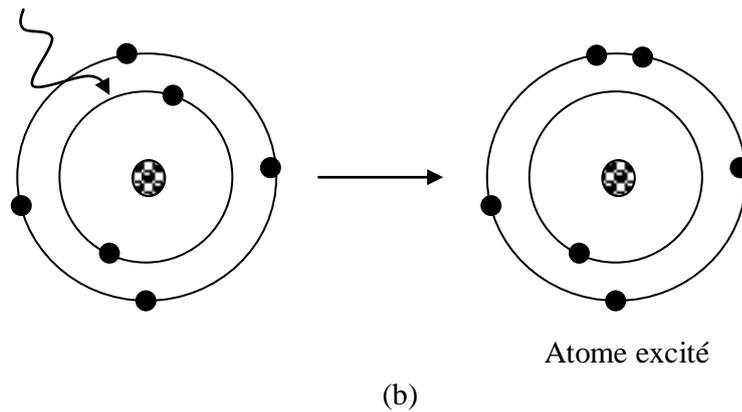
#### I.3.1. Le phénomène d'ionisation

Lorsque l'énergie transférée d'une particule incidente vers un atome de la cible est suffisamment élevée, une paire électron-trou est créée. L'électron arraché provient en général des couches périphériques. On obtient alors au sein de la matière un électron libre et un ion positif fixe (figure I-5.a). L'énergie minimale nécessaire pour ioniser la matière dépend de cette matière cible, elle est appelée énergie de première ionisation. Dans le cas du carbone, par exemple, l'énergie nécessaire pour extraire l'électron dont l'énergie de liaison est la plus faible, est de  $1086,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

#### I.3.1. Le phénomène d'excitation

L'excitation d'un atome a lieu si le transfert d'énergie de la particule incidente vers l'atome cible n'est pas suffisant pour créer une paire électron-trou. Cependant, si cette énergie transférée est suffisante, un électron du cortège électronique de l'atome cible peut être amené d'un niveau d'énergie vers un niveau d'énergie supérieure (figure I-5.b).





**Figure I-5:** Phénomènes d'ionisation (a) et d'excitation (b).

## I.4. Effet des radiations sur le cristal

Lorsqu'un cristal est soumis à un rayonnement ionisant de forte énergie, une paire électron-trou est créée. Si l'énergie apportée par le rayonnement ionisant est supérieure à l'énergie du gap, l'électron sera transféré vers la bande de conduction. Dans le cas d'un cristal réel, l'électron pourra être piégé dans les niveaux pièges situés dans la bande interdite. Par la suite, l'électron pourra se recombiner avec le trou, créé lors de l'ionisation, piégé dans un centre de recombinaison. On utilisera ici le modèle simple d'un cristal avec un seul piège à électron et un seul centre de recombinaison.

### I.4.1. Piégeage et dépiégeage

Le taux de piégeage dépend des caractéristiques de l'irradiation ainsi que des paramètres du piège métastable. On ne citera qu'un seul paramètre pour la phase d'irradiation et la phase de piégeage:

- Le taux de remplissage des pièges pendant une irradiation dépend à la fois de la dose absorbée et du débit de dose utilisé. Ainsi, pour certains matériaux, le piégeage des porteurs est plus important lorsque le débit de dose utilisé lors de l'irradiation est faible <sup>[Wro06a]</sup>.
- Le piège est caractérisé par un coefficient de piégeage  $\beta$  tel que  $\beta = v \times \sigma$  <sup>[McK85]</sup>. La grandeur  $v$  est la vitesse du porteur de charge, électron (ou trou) dans le cas d'un piège à électron (ou à trou), et  $\sigma$  la section efficace de capture de ce porteur de charge.

Lors d'un apport d'énergie extérieur supérieur à l'énergie d'activation du piège, l'électron piégé peut être dépiégé. Le temps de vie moyen  $\tau$ , que passe un électron dans un piège est défini par <sup>[McK85]</sup>:

$$\tau = s^{-1} \times \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{I-7})$$

avec  $s$  le facteur de fréquence, supposé constant ( $s^{-1}$ ),  $E$  l'énergie d'activation du piège (eV),  $T$  la température absolue (K) et  $k$  la constante de Boltzmann (eV.K<sup>-1</sup>). La probabilité de dépiégeage  $\alpha$  est définie par <sup>[McK85]</sup>:

$$\alpha = \frac{1}{\tau} = s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{I.8})$$

#### I.4.2. La recombinaison

L'association d'un électron libre excité avec un trou piégé est appelée recombinaison. Lorsqu'un électron libre de la bande de conduction retourne à l'état fondamental et associé avec un trou de la bande de valence, la recombinaison est dite directe ou bande à bande. La recombinaison est indirecte lorsqu'elle n'implique pas la bande de valence mais un piège dans lequel le trou s'est préalablement piégé. Le temps de vie des porteurs avant recombinaison dépend alors de la densité de porteurs excités, de la température, et de la densité de sites de recombinaison. Une recombinaison électron-trou entraînant une émission de lumière est dite radiative. Il existe également des recombinaisons non radiatives. Lors de ces recombinaisons, l'énergie est dissipée sous forme de phonons. Sous l'effet de la température, la probabilité de transitions non radiatives augmente <sup>[McK85]</sup>.

### I.5. Généralité sur le K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés thermoluminescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub>. Le choix de ce matériau a été dicté par le fait qu'il présente, des émissions lumineuses intenses lorsqu'il est activé par des ions de terres rares et des caractéristiques structurales particulières.

#### I.5.1. Les éléments de terres rares

Les éléments de terres rares sont d'intérêt pour plusieurs domaines. [Des verres ont été connus comme un centre serveur commode pour les terres rares et largement répandus. Les verres dopés terres rares fournissent l'information fondamentalement scientifique, telle que la structure, les propriétés lumineuse, les sections transversales d'émission stimulées, etc....](#)

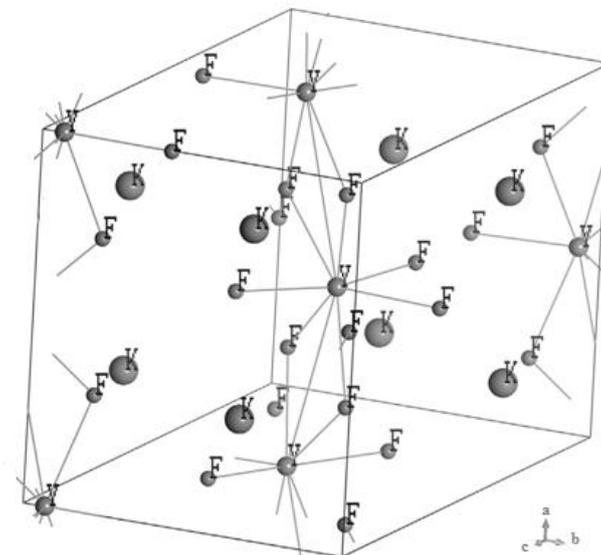
Ces les aides de l'information pour développer de nouveaux matériaux utilisés dans l'optique et pour améliorer les dispositifs optoélectroniques, des convertisseurs légers, des sondes, des mémoires à haute capacités, et des fibres optiques et des amplificateurs <sup>[Kha83][Azo90]</sup>.

les cristaux dopés récemment de terres rares  $K_2YF_5$  ont suscité l'attention considérable parce qu'une fois activés par  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  ou  $Tm^{3+}$ , ces cristaux montrent une forte réponse thermoluminescence (TL) après exposition à différents types de radiation ionisante ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ou de rayons X). Par conséquent, ils sont utilisés dans des applications divers (détecteurs sensibles de rayonnement). <sup>[Dor93][Yos05]</sup>.

### I.5.2. Les propriétés structurales

Un an plus tard, Yu.A. Kharitonov et ses collaborateurs ont déterminé la structure du composé  $K_2YF_5$  <sup>[Kha83]</sup> à partir des données de la diffraction neutronique sur un monocristal. Ils ont confirmés ainsi l'isotopie de  $K_2YF_5$  avec  $K_2SmF_5$  et par voie de conséquence; la validité de la structure de l'archétype mais aussi l'analogie de comportement cristallographique de l'yttrium avec les terres rares en milieu fluoré déjà établi <sup>[Zam85]</sup>.

Nous pouvons enfin remarquer à propos de cette série de fluorures de formule  $K_2LnF_5$  que les valeurs reportées par Yu.A. Kharitonov pour le composé  $K_2YF_5$ , soit :  $a = 10,791 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,607 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,263 \text{ \AA}$ .



**Figure I-6 :** Structure cristallographiques du  $K_2YF_5$

### I.5.3. Propriétés thermoluminescence du $K_2YF_5$

L'étude des nouveaux matériaux thermoluminescent (TL), nous à donné une plus profonde de l'énergie d'activation (profondeur de piège), la durée de vie de l'électron dans l'état excité, Cette information peut être obtenue à partir de l'analyse de la courbe I-TL qui est obtenue après avoir exposé le matériaux à la radiation ionisante afin d'exciter les électrons de la bande de valence en la bande de conduction et de dont le but est de remplir les piège à électron qui se trouvent dans la bande interdite . Puis, par le chauffage, ces électrons peuvent être libérés de pièges et recombiner avec les trous piégés dans le centre de recombinaison (CR). Par conséquent. [Azo90]

Il y a beaucoup de rapports sur des propriétés de spectre I-TL de ces matériaux tels que le  $K_2YF_5:Nd^{3+}$ ,  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ ,  $K_2YF_5:Tm^{3+}$ , les cristaux de  $K_2YF_5:Sm^{3+}$ . [Wan09, Jan09] Les auteurs ont étudié les propriétés optiques de ces matériaux en employant la luminescence optiquement stimulée (OSL), [Mar11] la thermoluminescence (TL), La plupart des études sont limitées ses spectres dans diverses matrices [Jay97, Huy11] le dopage du mais  $Dy^{3+}$  enduits dans le cristal  $K_2LnF_5$  ont suscité relativement moins d'attention que les autres ions de lanthanide.

## I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les phénomènes physiques liés à un cristal dans un environnement radiatif. Nous avons ainsi, évoqué le fait que certains cristaux ont la propriété d'emmagasiner l'énergie reçue lorsqu'ils sont irradiés.

# *CHAPITRE II*

*LA*

*THERMOLUMINESCENCE*

*TL*

## CHAPITRE II

### LA THERMOLUMINESCENCE TL

#### II.1. Introduction

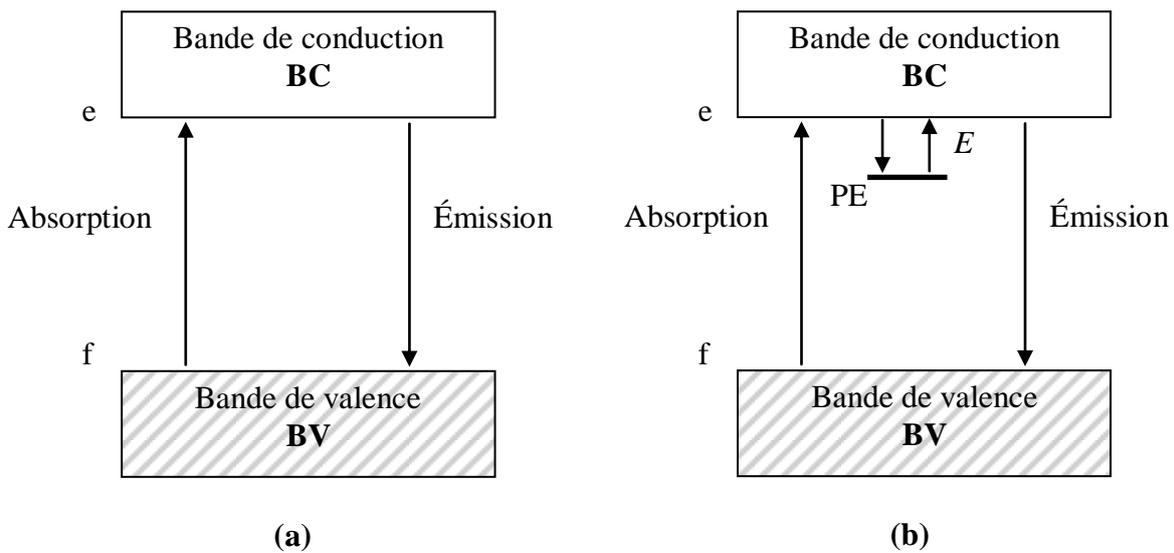
L'analyse par la thermoluminescence (TL) consiste à irradier un matériau puis à le chauffer avec une vitesse de chauffage constante (linéaire) afin de récolter le signal de luminescence induit par le dépeuplement des pièges et la recombinaison des porteurs de charge sur les activateurs. L'acquisition de thermoluminescence apparaît logiquement comme la méthode de caractérisation la mieux adaptée à l'étude des matériaux phosphorescents puisqu'elle permet d'identifier: le nombre de types de piège au sein du matériau, la concentration relative de chacun des pièges, la profondeur des pièges et les cinétiques de dépiégeage.

#### II.2. Les phénomènes thermo-stimulés

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, différents noms sont donnés au même phénomène. On distingue:

- La photoluminescence, associée à une excitation UV ou optique,
- La radioluminescence initiée par des rayonnements ionisants,
- La cathodoluminescence où le cristal est excité par bombardement d'électrons.

Le temps caractéristique  $\tau_\chi$  entre l'absorption de l'irradiation et la luminescence dépend de la présence ou non d'un piège métastable dans la bande interdite. Pour  $\tau_\chi < 10^{-8}$ s, la luminescence observée est quasi simultanée avec l'irradiation, ce phénomène est appelé fluorescence. Dans le cas où  $\tau_\chi > 10^{-8}$  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  $e$ , 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  $e$ , 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 stable à  $T_0$ , 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 (photostimulation) ou par chauffage (thermostimulation). Dans ce dernier cas, on parle de phénomènes thermo-stimulés.

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

- Les charges dépiégées peuvent se 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-stimulée, 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-stimulée (CETS)
- L'électron dépiégé peut également sortir du cristal. Ce phénomène est appelé émission exoélectronique thermo-stimulée (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'EETS est observée pour des cristaux ayant des pièges proches de la bande de conduction et dont l'affinité électronique de surface est faible.

### II.2.1. La thermoluminescence (TL)

#### II.2.1.1. Principe

La lumière émise à partir d'un cristal, soumis à une élévation de température, est appelée thermoluminescence. La figure II-2 représente le phénomène de piégeage (a) et de dépiégeage par stimulation thermique (b) [McK85, Fur03, Ben98]. Le schéma montre le principe de la thermoluminescence 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.

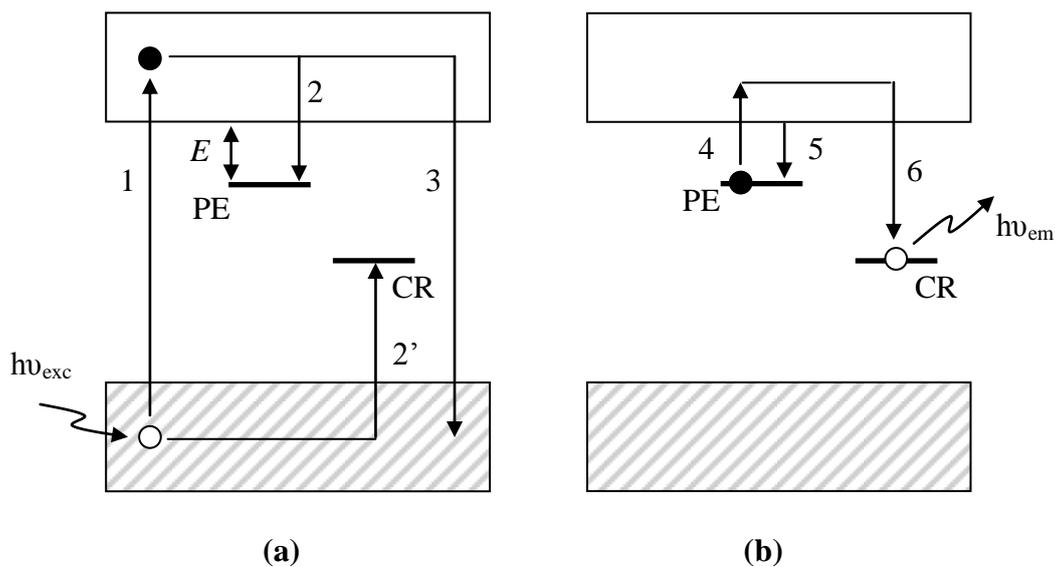


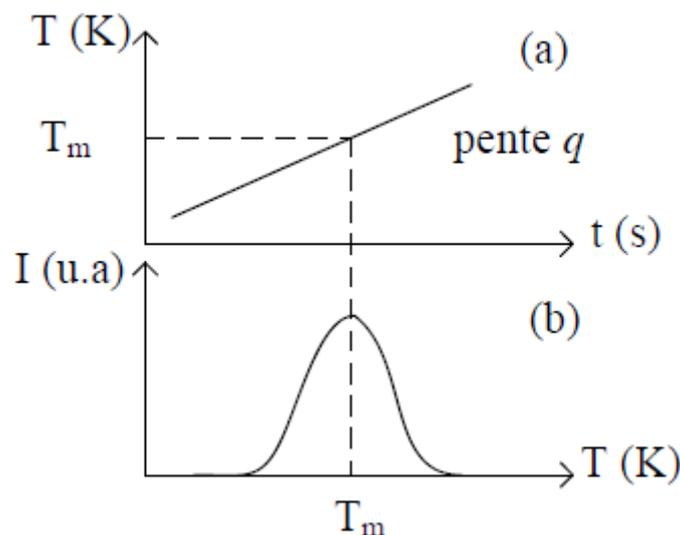
Figure II-2: Étapes du processus de la thermoluminescence.

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, on observe un phénomène de fluorescence (transition 3).

Les transitions ayant lieu lors du chauffage du cristal sont représentées sur la figure II-2-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  $h\nu_{em}$ , 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-3-a et II-3-b montrent respectivement la rampe de chauffage utilisée et un exemple de thermogramme. Le thermogramme représente l'intensité lumineuse émise par le cristal en fonction de la température.



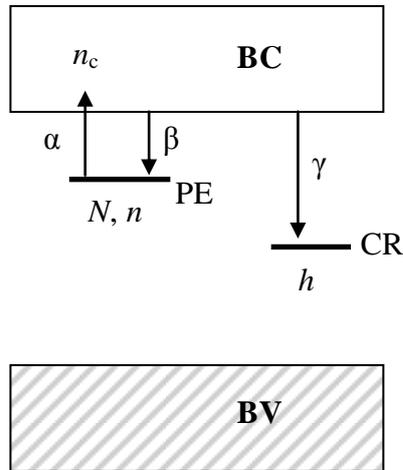
**Figure II-3:** Rampe de température (a) et thermogramme (b) d'un cristal.

### II.2.1.2. Modèles de la thermoluminescence

Divers modèles, décrits dans la littérature ont permis une interprétation phénoménologique de la thermoluminescence, nous résumons les deux principaux modèles :

#### II.2.1.2.1. Modèle cinétique simple de 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:** Diagramme schématisant le modèle cinétique simplifié de la TL. Les paramètres utilisés pour la description du modèle sont résumés dans le tableau II-1:

| Grandeur (unité)                               | Signification   |
|--|---|
| $n_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )                     | Densité d'électrons dans la bande de conduction         |
| $n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )                       | Densité d'électrons piégés dans le piège à électrons PE |
| $h$ ( $\text{cm}^{-3}$ )                       | Densité de trous dans le centre de recombinaison CR     |
| $N$ ( $\text{cm}^{-3}$ )                       | Concentration des niveaux pièges à électrons PE         |
| $\alpha$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Coefficient de dépiégeage                               |
| $\beta$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )  | Coefficient de repiégeage                               |
| $\gamma$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | Coefficient de recombinaison                            |

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

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  $h$ .

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

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

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

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

L'élévation de température pendant l'enregistrement du thermogramme 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:

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

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:

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

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:  $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$

Les équations de II-2 à II-3 peuvent alors être résolues en supposant une probabilité de repiégeage négligeable devant celle de la recombinaison (ordre 1 <sup>[Ran45a]</sup>) ou en supposant au contraire que la probabilité de repiégeage est importante (ordre 2 <sup>[Gar48]</sup>). Suivant l'hypothèse retenue, nous parlerons de pics de thermoluminescence répondant à la cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2.

- **La cinétique du premier ordre** (First Order Kinetics)

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

$$\beta(N - n) \ll \gamma n$$

Il s'ensuit:

$$I_{TL}(T) \propto n_0 s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[-\left(\frac{s}{q}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (\text{II-7})$$

- **La cinétique du deuxième ordre** (Second Order Kinetics)

Garlick et Gibson <sup>[Gar48]</sup>, considèrent au contraire le cas où le repiégeage est important:

$$\beta(N-n) \gg \eta$$

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

$$I_{TL}(T) \propto n_0^2 s' \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{q}\right) \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2} \quad (\text{II-8})$$

où  $s' = \frac{s}{N}$

En 1964, May et Partridge <sup>[May64]</sup>, ont proposé l'expression empirique suivante pour un ordre de cinétique ( $b$ ) quelconque :

$$I_{TL}(T) \propto n_0 s'' \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{(b-1)s''}{q} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (\text{II-9})$$

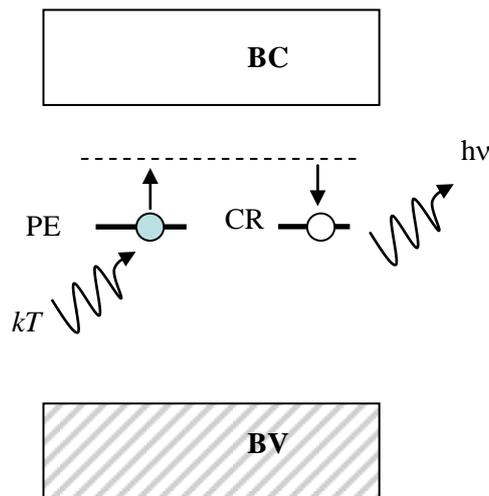
où  $s'' = s' \times n_0^{b-1}$ .

La courbe de thermoluminescence  $I_{TL}$  en fonction de la température n'a pas la même allure selon l'ordre de cinétique. Un pic thermoluminescent répondant à une cinétique du premier ordre est de forme asymétrique. Dans le cas d'une cinétique du deuxième ordre, la probabilité de repiégeage étant importante, on observe un retard dans l'émission thermoluminescence. Le pic thermoluminescent est alors symétrique.

Un piège est caractérisé par son énergie d'activation  $E$ , son facteur de fréquence  $s$  et son ordre de cinétique  $b$ . Ces trois paramètres peuvent être déterminés à partir de la courbe de thermoluminescence. Les méthodes les plus utilisées sont étudiées en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

### II.2.1.2.2. Modèle du centre luminogène isolé

Ce modèle diffère des précédents par la nature des transitions qu'il représente : le piège à électron est considéré comme un niveau métastable associé au centre de recombinaison. Dans ce cas, un apport thermique fait passer le piège de son état métastable à un état excité (figure II-5). La transition permise vers le niveau initial (état fondamental) ne peut avoir lieu que s'il n'y a pas repiégeage. Si cette transition est radiative, on observe une émission de thermoluminescence. Ce type de centre est appelé luminogène isolé.



**Figure II-5:** Modèle du centre luminogène isolé.

Dans ce modèle, la transition des électrons vers les centres de recombinaison se fait en dehors des bandes permises (BC ou BV).

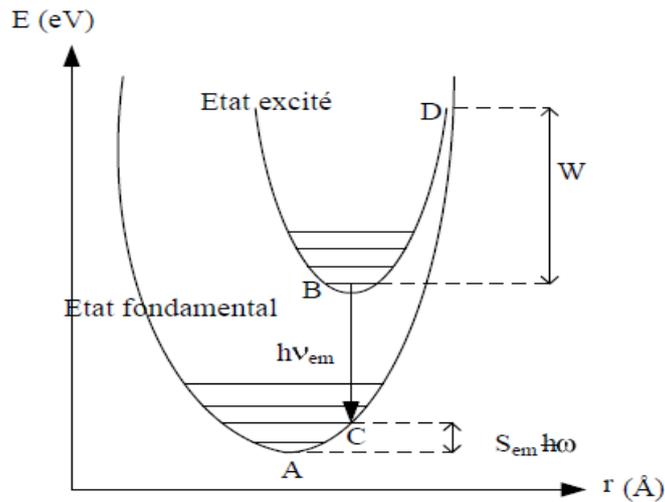
### II.2.1.3. L'extinction thermique de la luminescence

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 la thermoluminescence (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 thermoluminescent 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  $\eta(T)$  tel que:

$$\eta(T) = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (\text{II-10})$$

La théorie de Mott-Seitz a été développée pour expliquer ce phénomène appelé aussi quenching thermique [Sci40, 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-6), 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 ( $h\nu_{em}$ ) 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-6:** 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:

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + c \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)} \quad (\text{II-11})$$

où  $W$  est l'énergie d'activation thermique des transitions non radiatives (eV) et  $c$  un paramètre sans dimensions. Dexter et al. [Dex55], ont montré 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:

$$E_{\text{émis}} \geq \frac{E_{\text{abs}}}{2} \quad (\text{II-12})$$

où  $E_{\text{abs}}$  est l'énergie d'absorption.

#### II.2.1.4. Extinction par impuretés

Il arrive que la présence d'impuretés ou de défauts cause également une extinction lumineuse. A ces impuretés ou ces défauts sont associés des niveaux d'énergie locaux généralement situés dans la bande interdite du cristal, qui jouent le rôle de pièges à électrons ou à trous. Lors de sa désexcitation, l'électron du centre luminogène peut être capturé par un tel piège et ne pourra être libéré que par un apport supplémentaire d'énergie (thermique ou optique). L'électron peut alors se désexciter de façon non radiative et il y a extinction lumineuse, ou alors se recombiner avec un centre luminogène. Dans ce dernier cas, il se produit une émission lumineuse mais retardée. On parle alors de phosphorescence.

#### II.2.1.5. Extinction par concentration

Dans le cas de la luminescence extrinsèque, il a été observé qu'il existait une concentration optimale pour le rendement de luminescence (typiquement quelques pour cent). Au delà de cette concentration, l'intensité lumineuse diminue. Lorsque la concentration en activateurs est élevée, la probabilité d'interaction mutuelle entre eux s'accroît, augmentant le risque de relaxation non radiative.

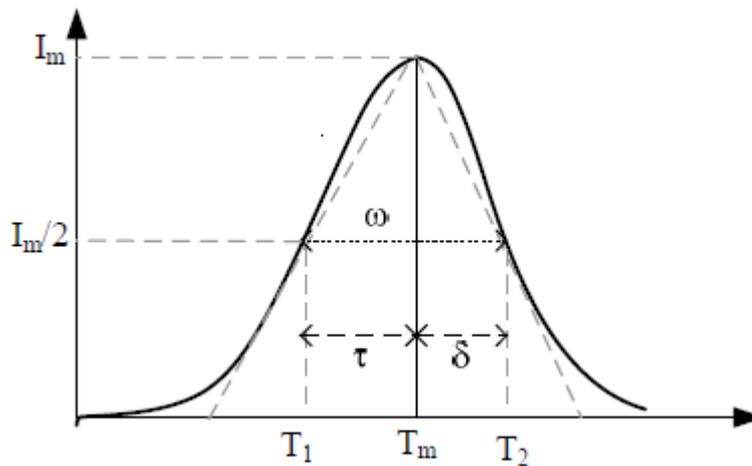
### II.3. Caractérisation des pièges

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. Nous présenterons ici principalement trois méthodes : la première basée sur la forme

expérimentale du pic thermoluminescent, dite méthode de Chen <sup>[Che69a, b]</sup>, la deuxième dite de la montée initiale, ou ‘initial rise IR’ <sup>[Gar48]</sup>, et la dernière est basée sur la position du pic en fonction de la vitesse de chauffage utilisée. En thermoluminescence cette méthode est connue sous le nom d’Hoogenstraaten <sup>[Hoo58, Che70]</sup>. Une méthode similaire a été développée par Haering et al <sup>[Hae60]</sup> pour la CETS.

### II.3.1. Méthode de Chen

Cette méthode est basée sur la forme géométrique du pic thermoluminescent et dépend donc de l’ordre de cinétique. Contrairement à la méthode de la montée initiale que nous verrons ensuite, 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 II-7).



**Figure II-7:** Paramètres caractérisant la forme du pic pour la méthode de Chen.

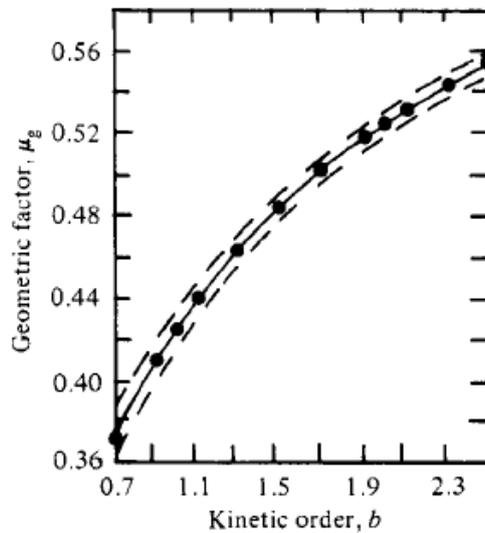
Chen a proposé trois équations s’appliquant à des pics répondant à des cinétiques de premier et de second ordre. Ces équations permettent d’obtenir la profondeur de piège  $E$  en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic ( $\omega = T_2 - T_1$ ), sa demi-largeur à gauche ( $\tau = T_m - T_1$ ) ou sa demi-largeur à droite ( $\delta = T_2 - T_m$ ). La valeur de  $E$  est alors obtenue en utilisant l’équation II-13:

$$E = c_\gamma \times \left( \frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b\gamma \times (2kT_m) \quad (\text{II-13})$$

Le choix du paramètre  $\gamma$  ( $\omega$ ,  $\tau$ ,  $\delta$ ) dépend de l'allure de la courbe. En effet, on optera de préférence pour  $\tau$  si le pic de TL est perturbé sur le front descendant mais dans le cas contraire on prendra  $\delta$ . 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].

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad (\text{II-14})$$

En se basant sur l'équation d'ordre général de la thermoluminescence, Chen a calculé  $\mu_g$  en fonction de l'ordre cinétique  $b$  (figure II-8) [McK85]. En se basant sur les valeurs connues de  $\mu_g$  pour le premier et le second ordre (respectivement 0,42 et 0,52), il a alors réadapté les valeurs des constantes  $c_\gamma$  et  $b_\gamma$  pour les ordres de cinétiques quelconques. Les constantes permettant la détermination de l'énergie d'activation sont données dans la littérature [McK85].



**Figure II-8:** Abaque de Chen donnant la valeur de facteur géométrique  $\mu_g$  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 (équation II-7). On a alors:

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E}\right]^{-1} \quad (\text{II-15})$$

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 <sup>[McK85]</sup>. Cette méthode est facile à exploiter dans le cas de pics isolés mais n'est pas applicable pour des pics se chevauchant.

### II.3.2. Méthode de la montée initiale ou (Initial Rise)

#### II.3.2.1. Méthode de la montée initiale

La méthode dite de la montée initiale utilise la propriété montrée par Garlick *et al.* <sup>[Gar48]</sup>, qui suppose qu'au début de la partie ascendante du pic, l'intensité de la thermoluminescence est principalement dépendante de la température:

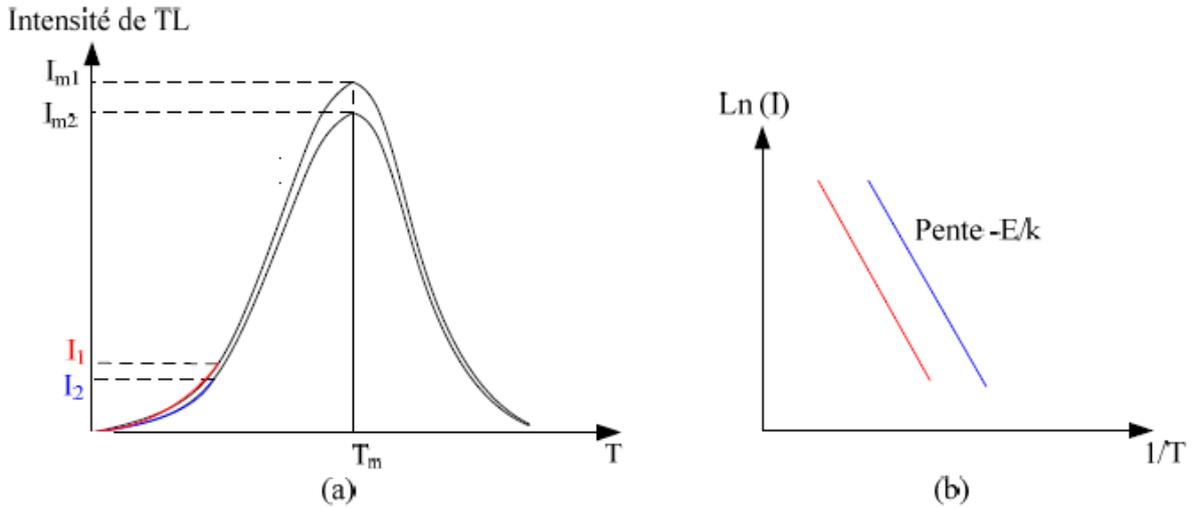
$$I(T) = A \times n_0 \times s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{II-16})$$

avec  $A$  un paramètre lié à la mesure.

Cette relation est vérifiée pour une densité de porteurs piégés  $n$  constante et à des températures peu élevées. Pour calculer  $E$  en utilisant l'équation I-13, on ne prend donc en compte que la partie ascendante du pic de TL telle que l'intensité lumineuse ne dépasse pas les 10 % de l'intensité maximale du pic <sup>[Kiv77]</sup>. En considérant cette zone particulière (zone en rouge et bleu sur les courbes de la figure II-9-a), les variations de  $\ln(I)$  en fonction de  $1/T$  conduisent à des droites de pente  $-E/k$  (figure II-9-b). On en déduit donc facilement l'énergie d'activation  $E$ . Cette méthode expérimentale est plus appropriée pour des pics bien définis et résolus quel que soit leur ordre de cinétique.

Si le piège dont nous cherchons à connaître les caractéristiques est associé à un pic qui n'est pas bien résolu, il est possible de 'nettoyer le pic'. Après irradiation, l'échantillon est chauffé jusqu'à une température  $T_{\text{stop1}}$  telle que  $I_1$  soit inférieur à 10 % de  $I_{m1}$ . L'échantillon est refroidi à la température d'irradiation et l'enregistrement du thermogramme entier est réalisé. L'intensité maximale de ce pic est notée  $I_{m2}$  ( $I_{m2} < I_{m1}$ ). On recommence alors le processus jusqu'à une température  $T_{\text{stop2}}$  telle que  $I_2$  soit inférieur à 10 % de  $I_{m2}$ . Cette méthodologie est répétée jusqu'à dépasser la température maximale du pic. Pour chaque cycle de chauffage, les variations de  $\ln(I)$  en fonction de  $1/T$  sont tracées. On peut alors tracer une courbe représentant  $E$  en fonction de  $T_{\text{stop}}$ . La grande proximité des pièges peut induire une

erreur dans la détermination de  $E$ . Dans le cas d'un piège unique, les droites obtenues sont parallèles.

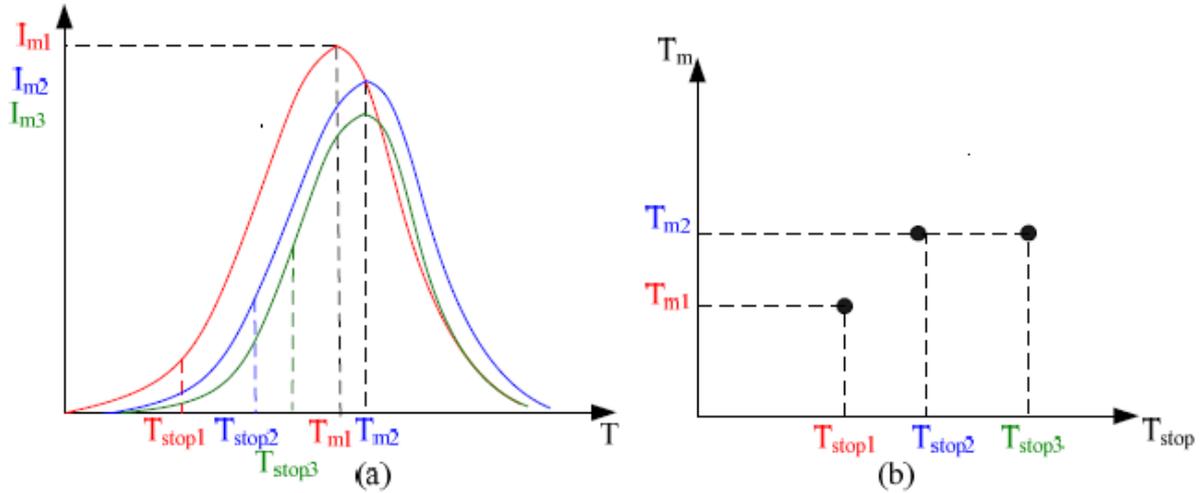


**Figure II-9:** Méthode dite de la montée initiale.

McKeever <sup>[McK85]</sup>, suggéra d'améliorer la résolution du pic de TL en repérant la position de son maximum lorsque  $T_{\text{stop}}$  augmente. On relève donc la température maximale du pic, celle-ci étant indépendante de la concentration initiale en charges piégées pour des pics du premier ordre et variant peu pour les autres ordres. Il s'agit de la méthode ' $T_m$ - $T_{\text{stop}}$ '.

### II.3.2.2. Méthode complémentaire: la méthode « $T_m$ - $T_{\text{stop}}$ »

L'échantillon préalablement irradié est chauffé de manière linéaire jusqu'à  $T_{\text{stop}1}$ . L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température d'irradiation et un chauffage jusqu'à 673 K est effectué afin d'obtenir le thermogramme entier. Tout le processus est répété pour la température  $T_{\text{stop}2} = T_{\text{stop}1} + \Delta T$  jusqu'à dépasser la température maximale du pic à explorer ( $T > T_m$ ) (figure II-10-a). Un palier unique est obtenu dans le cas d'un piège isolé. En présence de plusieurs pics nous observons une distribution en marches d'escaliers et enfin dans le cas d'un continuum de pièges une droite est observé (figure II-10-b) <sup>[McK85]</sup>. L'énergie d'activation  $E$  est alors calculée en appliquant sur chacune des courbes expérimentales la méthode de la montée initiale. L'équation II-15 permet de calculer  $s$ .



**Figure II-10:** Principe et courbe décrivant la méthode 'T<sub>m</sub>-T<sub>stop</sub>'.

### II.3.3. Méthode utilisant la variation de la vitesse de chauffage

#### II.3.3.1. 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 thermoluminescent. En utilisant l'équation II-7 donnant l'intensité de la thermoluminescence en fonction de la température pour une cinétique du premier ordre et après dérivation, on trouve pour les valeurs du maximum:

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

Hoogenstraaten<sup>[Hoo58]</sup>, a montré que si plusieurs températures  $T_m$  étaient relevées pour des mesures réalisées respectivement avec plusieurs vitesses de chauffage, et que l'on traçait  $\ln\left(\frac{T_m^2}{q}\right)$  en fonction de  $1/T_m$  on obtenait une droite de pente  $E/k$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln\left(\frac{E}{sk}\right)$ . Chen et Winer ont généralisé la méthode pour un ordre de cinétique quelconque:

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{q} \times \left[ 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right] \times \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{II-18})$$

Le terme  $\left[ 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right]$  pouvant être considéré comme constant, l'énergie  $E$  peut être obtenue en traçant  $\ln(T_m^2/\beta)$  en fonction de  $1/T_m$ . 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 thermogrammes 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 II-17 on obtient:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m2} - T_{m1}} \times \ln \left[ \frac{q_2 \left( \frac{T_{m1}}{T_{m2}} \right)^2}{q_1} \right] \quad (\text{II-19})$$

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

## II.4. Conclusion

Lorsque un matériau restitue l'énergie au cours d'un chauffage, nous parlons de phénomènes thermo-stimulés. L'étude de ces phénomènes permet de déterminer certaines caractéristiques du matériau et particulièrement celles des niveaux pièges. Nous avons ainsi présenté les méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer les paramètres de ces pièges.

# *CHAPITRE III*

*RESULTATS*

*ET*

*DISCUSSIONS*

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.1. Introduction

La luminescence émise par le double potassium yttrium fluoride ( $K_2YF_5$ ) est très complexe, elle montre une variété de différents composants avec diverses propriétés physiques. Cette complexité s'explique par la présence des différents défauts dans le matériau, qui sont soit intrinsèques ou extrinsèques.

Dans le présent chapitre, la principale réalisation est la possibilité d'analyser la courbe de thermoluminescence du  $K_2YF_5$  dopé par les ions de terbium  $Tb^{3+}$ ; le but de cette analyse consiste à déterminer les paramètres de piégeages (l'énergie d'activation  $E$ , le facteur de fréquence  $s$  et l'ordre de cinétique  $b$ ). Dans la seconde partie de ce travail nous présenterons les résultats obtenus par l'application de notre modèle théorique. Notre objectif dans cette étape est de reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du  $K_2YF_5$  irradié par différentes bêta doses. Puis nous essaierons de voir l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence dans ce matériau et sur les paramètres de piégeage de quelques pics thermoluminescents.

#### III.2. Expérimental

Les cristaux  $K_2YF_5 : Tb^{3+}$  ont été irradiés par trois différentes doses (0.24, 2.4 et 24 Gy) en utilisant une source bêta 10-mCi ophtalmique du  $^{90}Sr/^{90}Y$  qui donne un taux de dose de  $0.024 Gy \cdot min^{-1}$ . Un lecteur de Harshaw-Bicron 3500 TL a été employé pour enregistrer l'émission de thermoluminescence (TL) des échantillons  $K_2YF_5 : Tb^{3+}$  étudiés provenant de 323 jusqu'à 648K avec un taux de chauffage constant de  $1 Ks^{-1}$ . Le recuit des échantillons à  $375^\circ C$  pendant 1 minute a été effectué juste après l'enregistrement de la courbe TL afin de vider complètement les pièges remplis.

### III.3. Résultats et discussions

Les courbes thermoluminescences du  $K_2YF_5$  dopé par des ions  $Tb^{3+}$  se composent d'un pic de basse intensité situé à 380 K et deux pics principaux situent à 410 et à 503K. Tenant compte de la largeur et de la forme du troisième pic, elle pourrait se composer de deux pics recouverts (à 484 et à 519 K, respectivement).

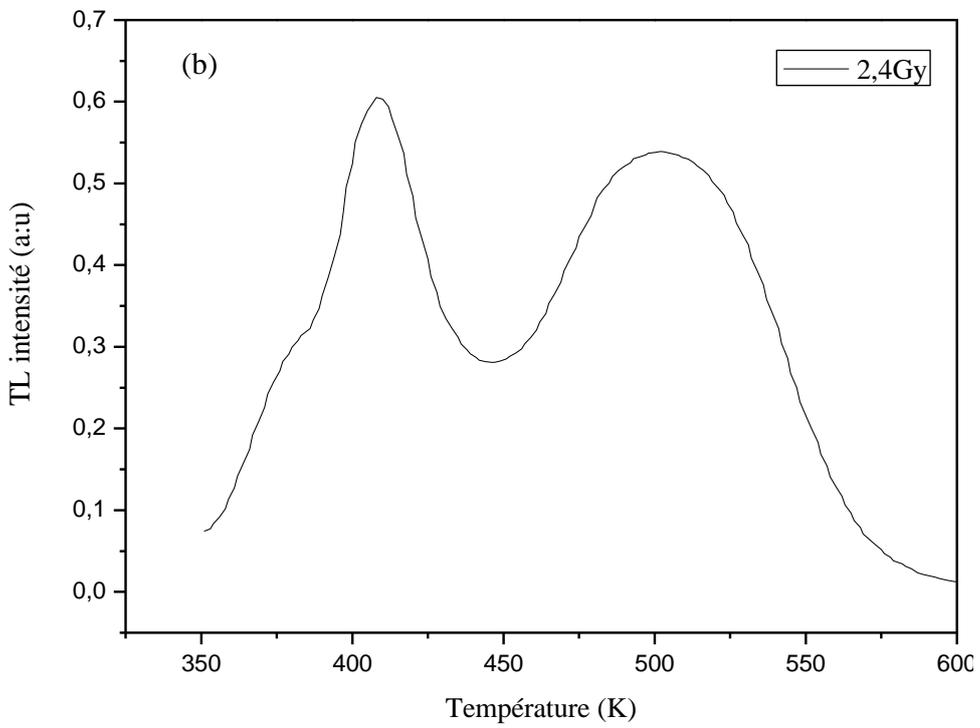
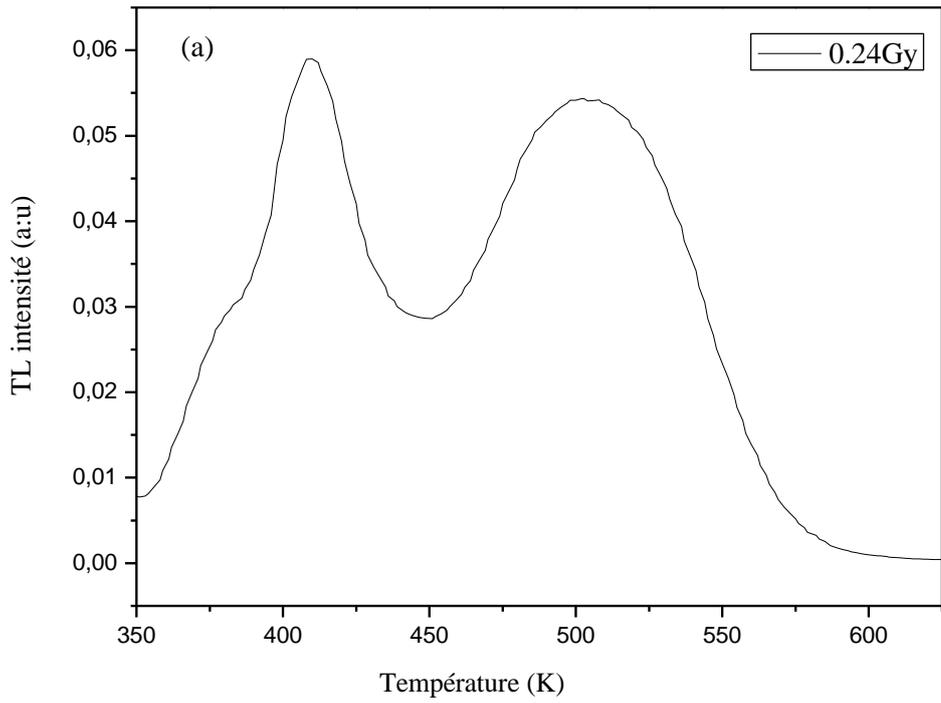
#### III.3.1. Effet de la dose d'irradiation sur la courbe TL du $K_2YF_5 : Tb^{3+}$

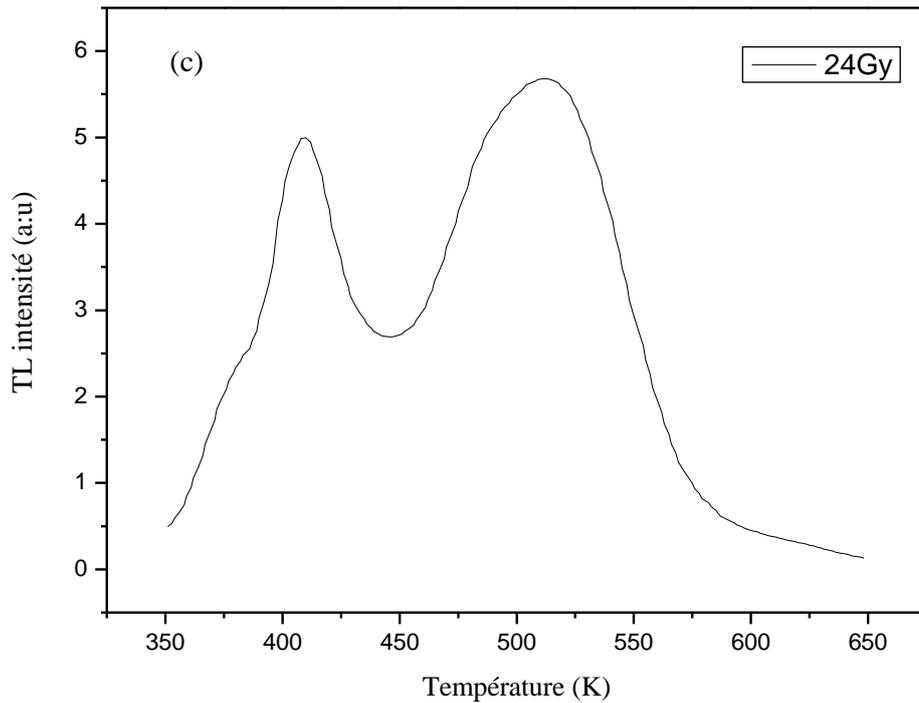
Dans cette partie de ce chapitre nous présenterons puis nous discuterons l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence du  $K_2YF_5 : Tb^{3+}$  et sur les paramètres de piégeages de chaque pics thermoluminescents (la profondeur de piège, l'ordre de cinétique, le facteur de fréquence, l'intensité maximale du pic et la largeur à mi hauteur du pic).

Une étude de la réponse de thermoluminescence à la dose reçue a été effectuée, présentant un bon écartement de pic, afin de mieux distinguer les effets ; les courbes de thermoluminescence correspondantes sont représentées sur les figures III-1, (a), (b) et (c), elles montrent l'évolution des intensités de thermoluminescences en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation : 0.24, 2.4 et 24Gy. Ces courbes TL ont été enregistrés après irradiation bêta, avec une vitesse de chauffage constant de  $1 Ks^{-1}$ .

Nous avons remarqué que l'intensité de thermoluminescence augmente à mesure que la dose d'irradiation croître, ceci peut être expliqué par l'augmentation de taux d'ionisation  $X$  (le coefficient de génération des paires électron-trou); c'est-à-dire le remplissage des pièges devient important, nous n'observons pas de décalage ni de déformation de pic thermoluminescent au cours de cette augmentation (la dose d'irradiation).

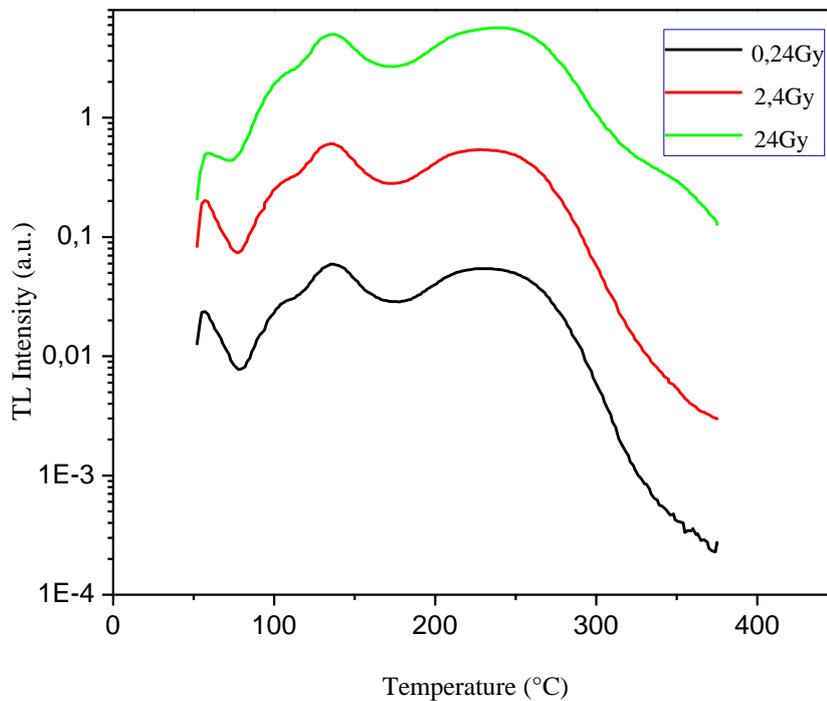
Nous avons constaté d'une part que la température correspondante aux maximums des principaux pics thermoluminescents ne varie pas lorsque la dose d'irradiation augmente. D'autre part, on détermine par intégration de la portion de courbe de chaque pic une super-linéarité: un doublement de la dose reçue entraîne une augmentation d'un facteur supérieur à deux fois de la population des pièges correspondant à chaque pic.





**Figure III-1:** Variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation : (a) :  $D = 24$  Gy, (b) :  $D = 2.4$  Gy et (c) :  $D = 24$  Gy.

La figure ci-dessous (Figure III-2), représente la superposition des courbes I-TL de  $K_2YF_5:Tb^{+3}$  irradié pour les trois doses: 0,24 Gy, 2.4Gy et 24Gy



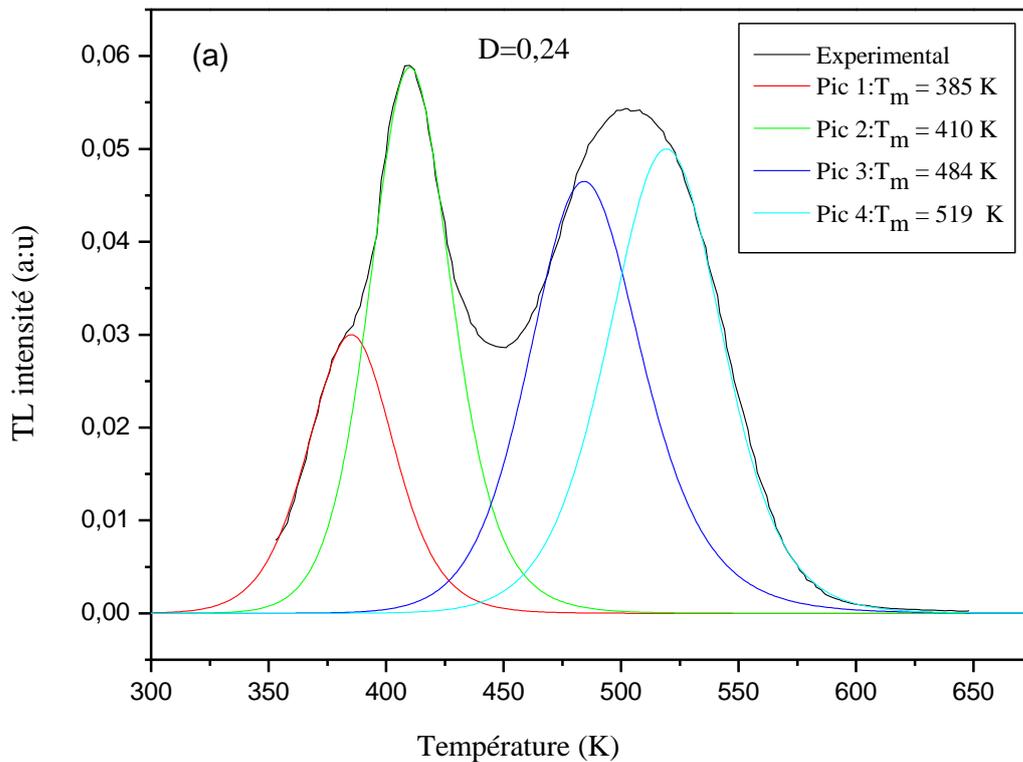
**Figure III-2:** Superposition des courbes I-TL de  $K_2YF_5:Tb^{+3}$  pour les trois doses d'irradiation: 0,24, 2.4 et 24Gy

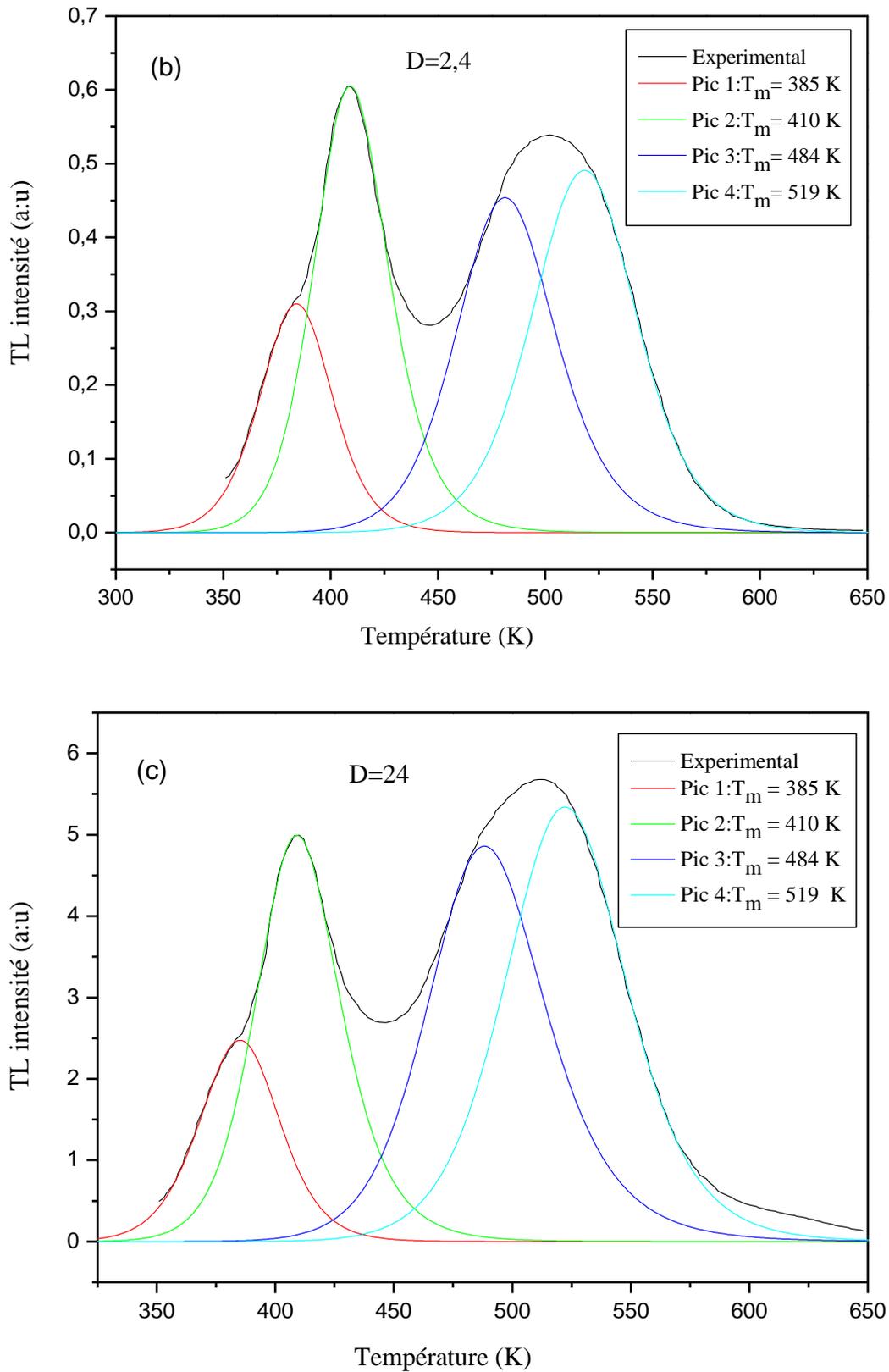
### III.3.2. Analyse de la courbe de thermoluminescence

#### III.3.2.1. Deconvolution de la courbe I-TL

La déconvolution d'un spectre en son nombre exact de pics constitutants 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 III-1) obtenue par notre modèle numérique est représentée dans la figure III-3. Cette représentation montre l'apparition de quatre pics isolés situés respectivement autour de 385, 410, 484 et 519K.





**Figure III-3:** Deconvolution des courbes I-TL de  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ ; (a) :  $D = 0.24$ Gy, (b) :  $D = 2.4$ Gy et (c) :  $D = 24$ Gy.

### III.3.2.2. Détermination des paramètres de piégeage

A partir des courbes de thermoluminescence présentées dans la figure précédente (Fig. III-3), nous avons procédé à la détermination des paramètres de piégeage (cinétique) des pics thermoluminescents correspondants, les ensembles des paramètres calculés sont récapitulés dans les tableaux III-1, III-2 et III-3. 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.

**Table III-1 :** Paramètres de piégeage des pics I-TL du  $K_2YF_5:Tb^{+3}$  pour la dose  $D = 0.24Gy$

| Dose (Gy) | $T_m$ (k) | $\beta$ ( $K.s^{-1}$ ) | $\mu_g$ | $E$ (eV) | $b$  | $s$ ( $s^{-1}$ )      | $\tau$ (s)            | Area (a.u) | FWHM (k) | $I_m$ (u.a) |
|-----------|-----------|------------------------|---------|----------|------|-----------------------|-----------------------|------------|----------|-------------|
| 0.24      | 385       | 1                      | 0.50    | 0.870    | 1.7  | $1.0 \times 10^{10}$  | $9.22 \times 10^4$    | 1.448      | 43       | 3.090       |
|           | 410       |                        | 0.52    | 1.155    | 1.9  | $8.0 \times 10^{13}$  | $9.21 \times 10^5$    | 2.720      | 40       | 5.898       |
|           | 484       |                        | 0.52    | 1.197    | 1.98 | $8.0 \times 10^{11}$  | $4.86 \times 10^8$    | 2.976      | 56       | 4.945       |
|           | 519       |                        | 0.49    | 1.295    | 1.65 | $1.35 \times 10^{12}$ | $1.39 \times 10^{10}$ | 3.183      | 57       | 5.077       |

**Table III-2 :** Paramètres de piégeage des pics I-TL du  $K_2YF_5:Tb^{+3}$  pour la dose  $D = 2.4Gy$

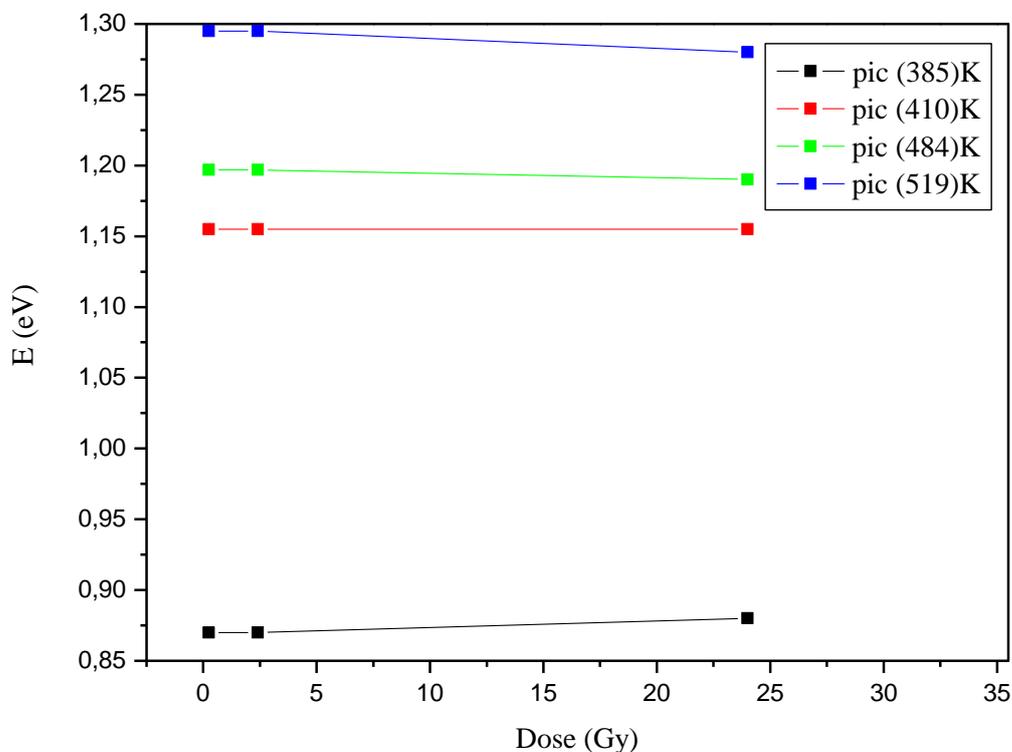
| Dose (Gy) | $T_m$ (k) | $\beta$ ( $K.s^{-1}$ ) | $\mu_g$ | $E$ (eV) | $b$  | $s$ ( $s^{-1}$ )      | $\tau$ (s)            | Area (a.u) | FWHM (k) | $I_m$ (u.a) |
|-----------|-----------|------------------------|---------|----------|------|-----------------------|-----------------------|------------|----------|-------------|
| 2.4       | 384       | 1                      | 0.50    | 0.870    | 1.7  | $1.0 \times 10^{10}$  | $9.22 \times 10^4$    | 13.743     | 39       | 3.159       |
|           | 409       |                        | 0.52    | 1.155    | 1.98 | $8.0 \times 10^{13}$  | $9.21 \times 10^5$    | 28.102     | 41       | 6.054       |
|           | 481       |                        | 0.52    | 1.197    | 1.9  | $8.0 \times 10^{11}$  | $4.86 \times 10^8$    | 27.988     | 55       | 4.805       |
|           | 518       |                        | 0.50    | 1.295    | 1.7  | $1.35 \times 10^{12}$ | $1.39 \times 10^{12}$ | 31.689     | 57       | 5.089       |

**Table III-3 :** Paramètres de piégeage des pics I-TL du  $K_2YF_5:Tb^{+3}$  pour la dose  $D = 24Gy$ 

| Dose (Gy) | $T_m$ (k) | $\beta$ (K.s <sup>-1</sup> ) | $\mu_g$ | $E$ (eV) | $b$ | $s$ (s <sup>-1</sup> ) | $\tau$ (s)            | Area (a.u) | FWHM (k) | $I_m$ (u.a) |
|-----------|-----------|------------------------------|---------|----------|-----|------------------------|-----------------------|------------|----------|-------------|
| 24        | 385       | 1                            | 0.50    | 0.880    | 1.7 | $5.5 \times 10^9$      | $2.49 \times 10^5$    | 110.194    | 39       | 2.544       |
|           | 409       |                              | 0.52    | 1.155    | 2.0 | $9.0 \times 10^{13}$   | $8.18 \times 10^5$    | 237.284    | 42       | 5.000       |
|           | 488       |                              | 0.52    | 1.190    | 2.0 | $3.0 \times 10^{11}$   | $9.82 \times 10^9$    | 223.212    | 58       | 5.061       |
|           | 522       |                              | 0.49    | 1.280    | 1.8 | $6.0 \times 10^{11}$   | $1.73 \times 10^{10}$ | 361.959    | 60       | 5.485       |

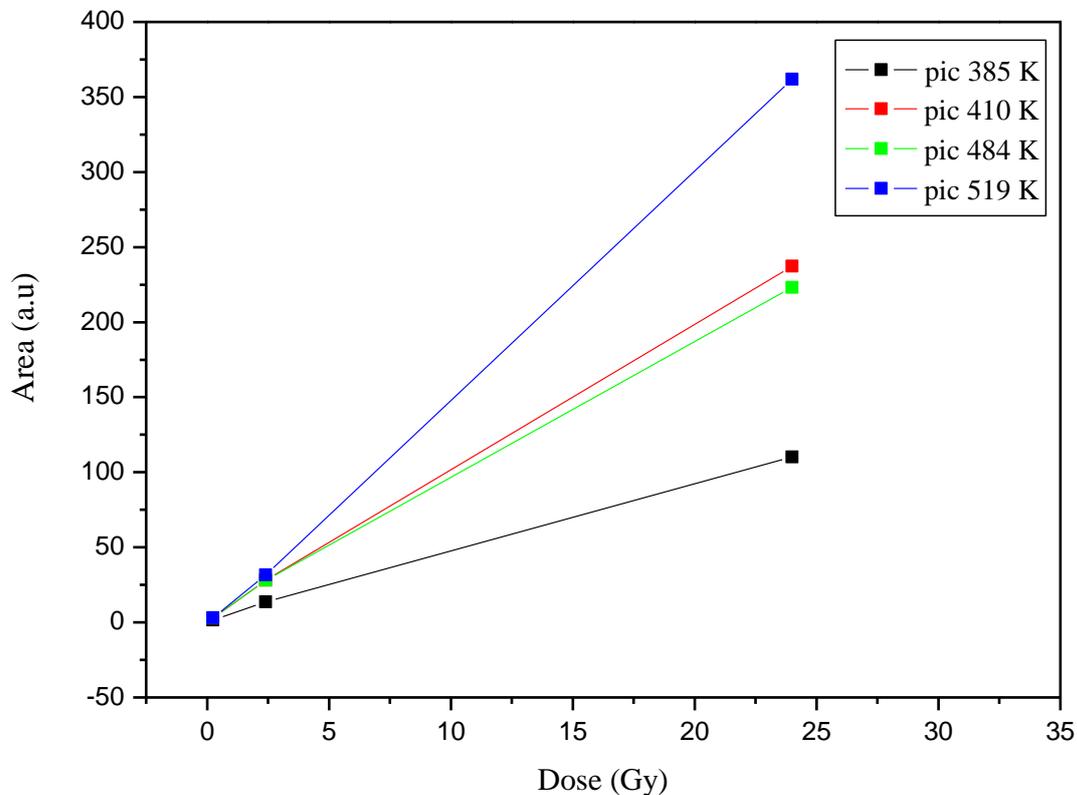
### III.3.3. L'influence de la dose sur l'énergie d'activation

Pour mieux voir l'influence de la dose d'irradiation sur la profondeur de piège, nous avons représenté de la Figure III-4 la variation de l'énergie d'activation en fonction de la dose du  $K_2YF_5: Tb^{+3}$  pour les quatre pics I-TL. A partir de cette figure on observe que l'énergie d'activation presque reste constante au fur à mesure que la dose d'irradiation augment. Pour cela nous n'avons constaté que la dose d'irradiation n'influe pas sur la profondeur de piège.

**Figure III-4:** Variation de l'énergie d'activation en fonction de la dose d'irradiation pour la TL du  $K_2YF_5:Tb^{+3}$

### III.3.4. L'influence de la dose d'irradiation sur la surface du pic

Nous pouvons distinguer les choses qui se produisent pendant l'excitation et pendant le chauffage, si aucune compétition n'a lieu pendant ces deux étapes, nous pouvons constater que les occupations initiales  $n_0$  et  $m_0$  soient proportionnelles à la dose d'excitation (avant que l'effet de saturation ait lieu). Puisque l'intensité de thermoluminescence est proportionnelle à  $-\frac{dm}{dt}$ , la surface sous la courbe de thermoluminescence; de zéro à l'infini sera proportionnel à l'intégrale qui est  $m_0$ . Ainsi, si  $m_0$  est proportionnel à la dose, la surface est aussi proportionnelle à la dose. Les surfaces des pics thermoluminescents pour différentes doses d'irradiation sont représentées dans la figure III-5.



**Figure III-5:** Variation de la surface du pic I-TL en fonction de la dose d'irradiation.

## III.4. Modélisation du comportement TL dans $K_2YF_5 : Tb^{3+}$

### III.4.1. Introduction

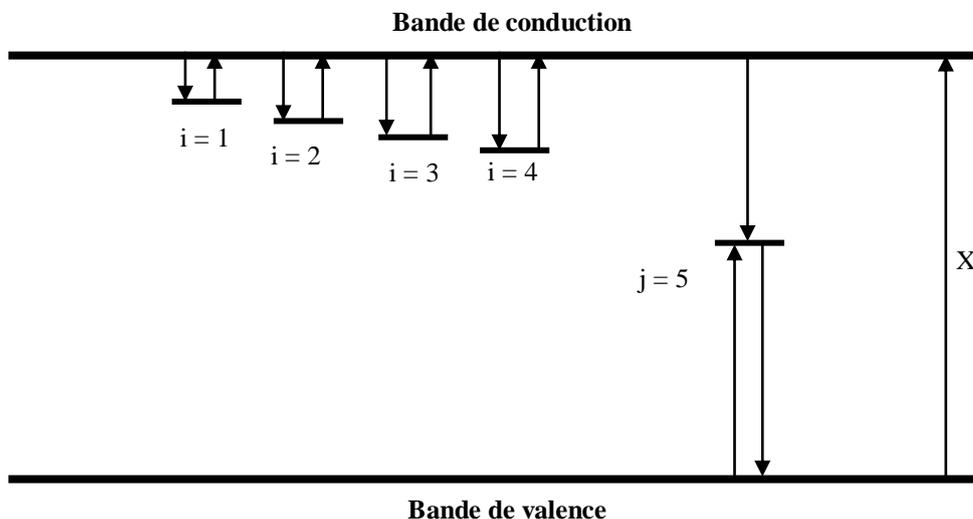
Nous avons vu dans les chapitres précédents que la plupart des analyses théoriques qui ont été faites sur les phénomènes thermostimulés (TL, CETS et EETS) étaient toutes basées sur des approximations. Dans ce chapitre, nous proposons une modélisation d'un phénomène de la

thermoluminescence (TL) qui permet de s'affranchir des hypothèses et approximations rencontrées dans la littérature. Les modèles développés sont destinés à être résolus par un traitement numérique.

Une tentative de produire un modèle général décrit le comportement de thermoluminescence dans le  $K_2YF_5:Tb^{3+}$  est décrite dans ce chapitre. Les résultats obtenus par la modélisation numérique sont présentés et interprétés, notre modèle se compose de quatre pièges à électrons (PE) et un seul centre de recombinaison (CR).

### III.4.2. Définition du modèle

Un modèle composé de quatre pièges à électron et un centre de recombinaison (centre de luminescence), a été utilisé pour confirmer si les résultats expérimentaux de la TL du  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ , pourraient être reproduit par une simulation numérique. Ce modèle se compose de pièges à électrons ( $i = 1, \dots, 4$ ) responsables aux pics thermoluminescents 385, 410, 484 et 519K respectivement; et un seul centre de luminescence  $L$  ( $j = 5$ ). Le diagramme énergétique qui décrit notre modèle est représenté dans la figure III-6.



**Figure III-6:** Un diagramme représentant le modèle de la TL étudié. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée  $X$  représente le taux d'ionisation (Coefficient de génération de paire électron-trou).

### III.4.3. 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 ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $n_i$  sont les concentrations des électrons ou des trous piégés ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $s_i$  sont les facteurs de fréquences ( $\text{s}^{-1}$ ),  $E_i$  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 ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ),  $B_i$  sont les probabilités de transition de la bande de conduction vers les centres de recombinaison ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ). Les paramètres  $n_c$ ,  $n_v$  représentent les concentrations instantanées des électrons et des trous dans la bande de conduction et de valence respectivement.

$X$  ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) 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  $X.t_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) qui est proportionnelle à la dose transmise.

Les équations utilisées dans cette étude sont les suivantes:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c(N_i - n_i)A_i - n_i s_i e^{(-E_i/k_B T)} \quad (\text{III-1})$$

( $i=1 \dots 4$ )

$$\frac{dn_j}{dt} = n_v(N_j - n_j)A_j - n_j s_j e^{(-E_j/k_B T)} - n_c n_j B_j \quad (\text{III-2})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \sum_{i=1}^4 \left( \frac{dn_i}{dt} \right) - (n_c n_j B_j), \quad (\text{III-3})$$

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \sum_{i=1}^4 \left( \frac{dn_i}{dt} \right) - \left( \frac{dn_j}{dt} \right). \quad (\text{III-4})$$

#### III.4.4. Expression de l'intensité de thermoluminescence

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

$$I(T) = n_c n_j B_j \eta(T) \quad (\text{III-5})$$

Avec  $\eta(T)$  représente l'efficacité de luminescence <sup>[McK85]</sup>.

La fonction de chauffage linéaire (conventionnelle) utilisée dans notre simulation est donnée par la relation suivante :  $T(t) = T_0 + \beta.t$ , où  $\beta$  est la vitesse de chauffage constante, à pour valeur dans ce cas  $\beta = 1\text{K/s}$ . Un point important à mentionner en ce qui concerne les simulations c'est que nous commençons toujours notre simulation avec des pièges et des centres vides (conditions initiales).

#### III.4.5. Méthode de résolution

Le système d'équations (III-1)- (III-5) n'a pas de solution analytique et il est difficile de le résoudre numériquement. Ceci nécessite en effet, la connaissance des 8 paramètres:  $N_i$ ,  $n_i$ ,  $s_i$ ,  $E_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $n_c$  et  $n_v$ .

#### III.4.6. Solutions des équations de taux

Considérons le système de  $N$  équations différentielles:

$$\frac{dy_i(x)}{dx} = f_i(x, y_1, \dots, y_N) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{IV-6})$$

La formulation décrite par la méthode d'Euler donnant l'information sur  $y_{n+1}$  au point  $x_{n+1} = x_n + h$  en fonction de  $y_n$  au point  $x_n$  est la suivante:

$$y_{n+1} = y_n + hf(x_n + y_n) \quad (\text{III-7})$$

Il existe différentes méthodes pour l'écriture de la partie droite de l'équation (III-7). Cependant, elles convergent toutes pour le premier ordre mais possèdent toutes des coefficients

différents dans les termes d'erreur aux ordres supérieurs. En additionnant la combinaison de tous ces termes de droite, on peut éliminer les termes d'erreur ordre par ordre.

Ceci est l'idée de base de la méthode de Runge-kutta. Abramowitz *et al.* <sup>[Abr64]</sup>, et Gear *et al.* <sup>[Gea71]</sup> ont apporté une variété de formulations spécifiques qui dérivent de cette idée de base.

La nature de la résolution numérique des systèmes d'équations différentielles (III-1) - (III-5) dépend d'un problème aux valeurs initiales. Pour ce genre de problème, il existe trois principales méthodes numériques pratiques:

- Les méthodes de Runge-Kutta <sup>[Num92]</sup>.
- L'extrapolation de Richardson et sa particulière implémentation en la méthode de Bulirsch-Stoer <sup>[Sto80]</sup>.
- Les méthodes du prédicteur-correcteur basées sur la méthode de différentiation de Gear <sup>[Gea71]</sup>.

Nous résumons pour chacune de ces méthodes, les descriptions suivantes:

- Les méthodes de Runge-Kutta propagent une solution le long d'un intervalle en combinant une première information par la méthode d'Euler, pour ensuite l'utiliser dans le développement en série de Taylor pour des ordres supérieurs.
- L'extrapolation de Richardson utilise la puissante idée qui consiste à extrapoler un résultat calculé, vers une valeur qui pourrait être obtenu si le pas de variation avait été beaucoup plus petit qu'il est actuellement. En particulier, l'extrapolation vers un pas nul est le but désiré. La première concrétisation de cette idée fut réalisée par Bulirsch et Stoer.
- Les méthodes du prédicteur-correcteur stockent la solution le long du parcours, elles utilisent ces résultats afin d'extrapoler la solution vers le pas supérieur, et par la suite corrigent l'extrapolation utilisant l'information de la dérivée au nouveau point.

Nous avons testé pour notre modèle un de ces méthodes décrites ci-dessus. Pour notre modélisation numérique nous avons choisi la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 « RK-4 », pour sa facilité de calcul. Dans cette méthode:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5)$$

$$k_1 = hf(x_n + y_n)$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right)$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right)$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3)$$

Dans notre modèle:  $y(x) \rightarrow n(T)$

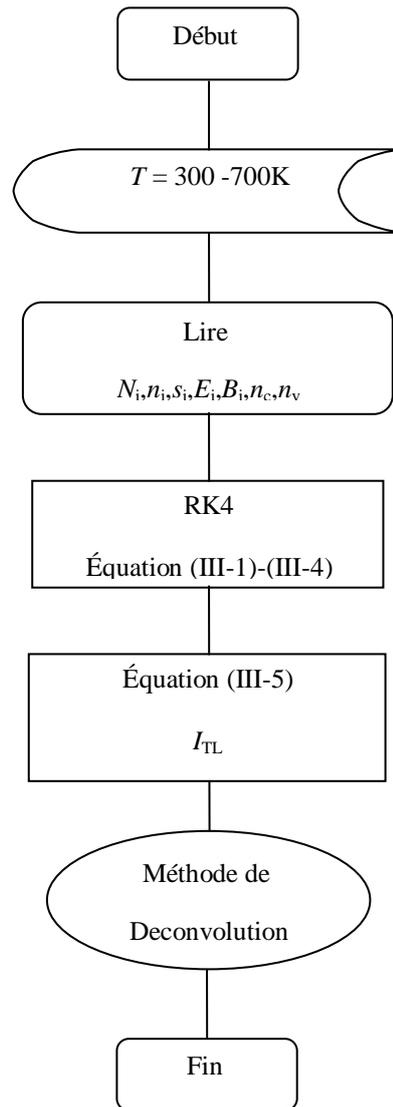
$$x \rightarrow T$$

### III.4.7. Organigramme de calcul numérique

Nous nous sommes intéressées à l'analyse simultanée de la thermoluminescence. La technique d'ajustement va nous permettre de déterminer les valeurs des 8 paramètres:  $N_i$ ,  $n_i$ ,  $s_i$ ,  $E_i$ ,  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $n_c$  et  $n_v$  obtenus pour le meilleur ajustement des courbes simulées par notre modèle aux courbes expérimentales de  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ . La validation des résultats se fait par la confrontation des paramètres théoriques en particulier  $E$ ,  $s$  et  $b$  à ceux obtenus expérimentalement.

Nous procédons de la façon suivante, illustrée dans la figure III-7.

- Lecture du fichier expérimental:  $T, I_{TLexp}(T)$ .
- Initialisation des paramètres d'ajustement à partir des valeurs données ci-dessous: le choix des paramètres initiaux dépend de certaines valeurs ( $E, s, \dots$ etc.) déterminés expérimentalement. Les autres paramètres sont choisis en accord avec les valeurs données dans la littérature.



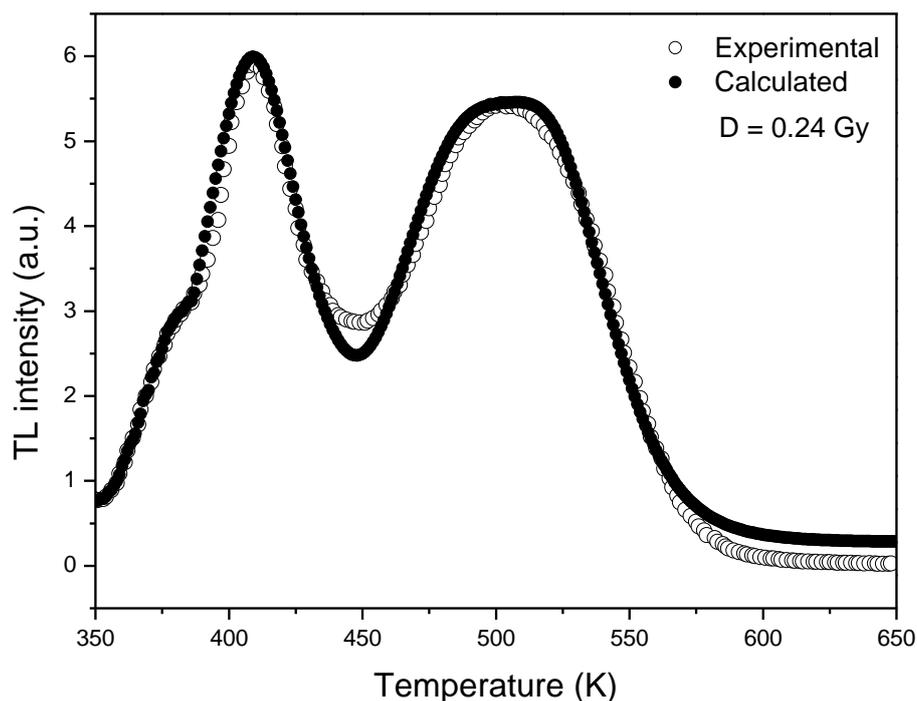
**Figure III-7:** Organigramme de calcul numérique.

### III.5. Résultats et discussions

A fin d'obtenir les résultats numériques, des ensembles de paramètres de piégeage ont été choisis (les profondeurs des pièges, les facteurs de fréquences, les concentrations des pièges, les concentrations initiales des électrons piégés, les probabilités de transition des pièges vers la bande de conduction et les probabilités de transition de la bande de conduction vers les centres de recombinaison).

Le programme source de ce modèle est écrit en Matlab, le solver Matlab ode15 a été utilisé pour résoudre numériquement les équations différentielles [Eq. III-1 – Eq III-5]. Les courbes de

thermoluminescence obtenues à partir de ce modèle sont représentées dans les figures III-8, III-9 et III-10. Ces courbes obtenues sont superposables avec celles obtenus expérimentalement. Notre modèle nous a permis de reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$ ; ce qui montre la validité des paramètres physiques des pièges utilisés. La vitesse de chauffage choisie est de l'ordre de 1K/s.



**Figure III-8 :** Superposition des courbes I-TL expérimentale et calculé pour la dose D=0.24Gy

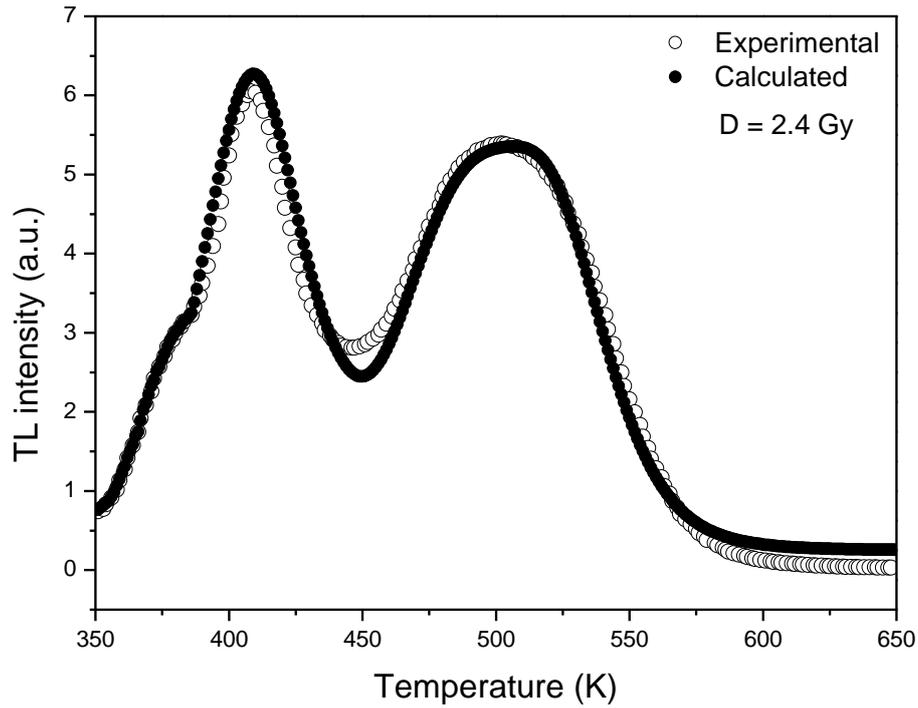


Figure III-9 : Superposition des courbes I-TL expérimentale et calculé pour la dose D=2.4Gy

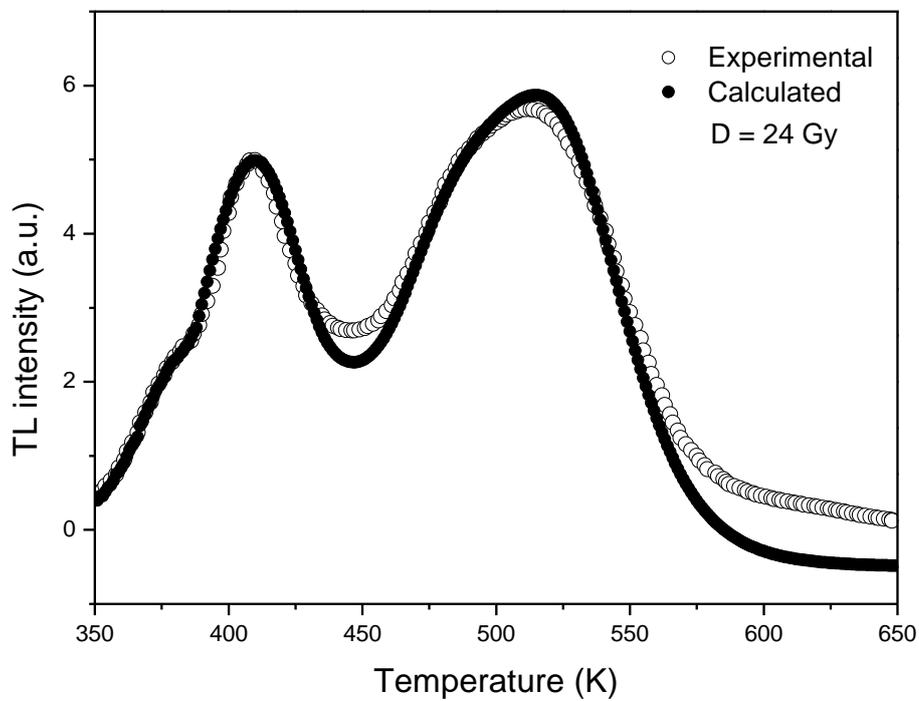


Figure III-10 : Superposition des courbes I-TL expérimentale et calculé pour la dose D=24Gy

Les paramètres utilisés pour effectuer cette simulation numérique pour les trois doses d'irradiation utilisées expérimentalement sont récapitulés dans les tableaux III-4, III-5 et III-6.

**Tableau III- 4 :** Les ensembles de paramètres piégeage utilisés pour modéliser la courbe I-TL expérimentale pour la dose d'irradiation  $D=0.24\text{Gy}$ .

| Dose (Gy) | Levels    | Parameters                 |            |                           |   |   |
|-----------|-----------|----------------------------|------------|---------------------------|---|---|
|           |           | $N_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) | $E_i$ (eV) | $s_i$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $A_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $B_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| 0.24      | 1 (385K)  | $3.0 \times 10^7$          | 0.870      | $1.0 \times 10^{10}$      | $5.0 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 2 (410K)  | $3.0 \times 10^7$          | 1.155      | $8.0 \times 10^{13}$      | $2.0 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 3 (484K)  | $2.2 \times 10^8$          | 1.197      | $8.0 \times 10^{11}$      | $1.7 \times 10^{-8}$                        | 0   |
|           | 4 (519K)  | $1.25 \times 10^9$         | 1.295      | $1.35 \times 10^{12}$     | $6.1 \times 10^{-9}$                        | 0   |
|           | L- centre | $1.0 \times 10^{10}$       | 2.00       | $2.0 \times 10^{10}$      | $1.0 \times 10^{-10}$                       | $1.0 \times 10^{-8}$                        |

**Tableau III- 5 :** Les ensembles de paramètres piégeage utilisés pour modéliser la courbe I-TL expérimentale pour la dose d'irradiation  $D=2.4\text{Gy}$ .

| Dose (Gy) | Levels    | Parameters                 |            |                           |   |   |
|-----------|-----------|----------------------------|------------|---------------------------|---|---|
|           |           | $N_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) | $E_i$ (eV) | $s_i$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $A_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $B_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| 2.4       | 1 (384K)  | $3.0 \times 10^7$          | 0.870      | $1.0 \times 10^{10}$      | $5.0 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 2 (409K)  | $3.0 \times 10^7$          | 1.155      | $8.0 \times 10^{13}$      | $2.0 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 3 (481K)  | $2.2 \times 10^8$          | 1.197      | $8.0 \times 10^{11}$      | $1.0 \times 10^{-8}$                        | 0   |
|           | 4 (518K)  | $1.25 \times 10^9$         | 1.295      | $1.35 \times 10^{12}$     | $5.0 \times 10^{-9}$                        | 0   |
|           | L- centre | $1.0 \times 10^{10}$       | 2.00       | $2.0 \times 10^{10}$      | $1.0 \times 10^{-10}$                       | $1.0 \times 10^{-8}$                        |

**Tableau III- 6 :** Les ensembles de paramètres piégeage utilisés pour modéliser la courbe I-TL expérimentale pour la dose d'irradiation  $D=24\text{Gy}$ .

| Dose (Gy) | Levels    | Parameters                 |            |                           |   |   |
|-----------|-----------|----------------------------|------------|---------------------------|---|---|
|           |           | $N_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ ) | $E_i$ (eV) | $s_i$ ( $\text{s}^{-1}$ ) | $A_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $B_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| 24        | 1 (385K)  | $3.0 \times 10^7$          | 0.880      | $5.5 \times 10^9$         | $8.0 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 2 (409K)  | $3.0 \times 10^7$          | 1.155      | $9.0 \times 10^{13}$      | $1.0 \times 10^{-6}$                        | 0   |
|           | 3 (488K)  | $2.2 \times 10^8$          | 1.190      | $3.0 \times 10^{11}$      | $1.1 \times 10^{-7}$                        | 0   |
|           | 4 (522K)  | $1.25 \times 10^9$         | 1.280      | $6.0 \times 10^{11}$      | $1.0 \times 10^{-8}$                        | 0   |
|           | L- centre | $1.0 \times 10^{10}$       | 2.00       | $2.0 \times 10^{10}$      | $1.0 \times 10^{-10}$                       | $1.0 \times 10^{-8}$                        |

### III.6. Conclusion

En utilisant notre modèle nous avons expliqué les processus liés à la thermoluminescence du  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$ . La courbe obtenue par ce modèle est en bon accord avec la courbe expérimentale. Dans cette partie, nous avons étudié puis discuté l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence du  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$  ainsi que sur l'ensemble des paramètres de piégeages (profondeur de piège, facteur de fréquence, ordre de cinétique, ...etc.) des pics thermoluminescents.

*CONCLUSION  
GENERALE*

## *CONCLUSION GENERALE*

Cette thèse présente une étude détaillée de la cinétique de thermoluminescence pour un matériau luminescent connu depuis plusieurs années, c'est le double potassium yttrium fluoride ( $K_2YF_5$ ).

Dans cette thèse notre choix est porté sur la thermoluminescence pour mettre en évidence leur importance pour la caractérisation et l'identification des défauts ponctuels dans les matériaux isolants et semi conducteurs.

Dans cette étude nous avons présenté, deconvolution et analyser les courbes de thermoluminescence du  $K_2YF_5$  dopé de ions  $Tb^{3+}$  et irradié par différentes bêta doses (0.24, 2.4 et 24 Gy).

En utilisant la méthode de déconvolution, nous avons déconvolué les courbes de la thermoluminescence pour obtenir des pics isolés.

Après l'obtention des pics isolés, nous avons étudié l'influence de la dose d'irradiation sur les paramètres de piégeages (cinétiques) tels que la profondeur de piège et la concentration initiale des électrons piégés.

Les résultats obtenus en ce qui concerne les paramètres de piégeage ( $E_g$ ,  $b$ ,  $s$ ,  $\mu_g$ .....) sont en accord avec d'autres résultats présentés dan la littérature.

Dans la deuxième de cette étude nous avons appliqué un modèle mathématique, il se compose de quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison. Il nous a permis de reproduire les courbes de la thermoluminescence expérimentales du  $K_2YF_5:Tb^{3+}$ , et irradié par différentes bêta doses.

Un bon accord entre les résultats obtenus par notre modèle numérique et les résultats expérimentaux présentés pour le  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$ .

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.

Nous avons remarqué que la profondeur de piège ( $E$ ) ne change pas avec la variation de la dose d'irradiation.

La surface et l'intensité maximale du pic thermoluminescent augmentent au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente.

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

- [Adi56] E.I. Adirovitch, La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins, *J. Phys. Rad.* 17 (1956) 705.
- [Abr64] M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical functions, Applied Mathematics Series, *Volume 55 (1964)*.
- [Agu88] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials, Academic press, 1988.
- [Ben98] M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, Caractérisation des solides par thermoluminescence, *J. Thermal Analysis*, 51 (1998) 913-922.
- [Che69a] R. Chen, On the calculation of activation energy and frequency factor from glow curves, *J. Appl. Phys*, Vol. 40, N°. 2 (1969) 570-585.
- [Che69b] R. Chen, Glows curves with general order kinetics, *J. Electro. Chem. Soc*, 116, 9, (1969) 1254-1257.
- [Che70] R. Chen, S.A. Winer, Effects of Various Heating Rates on Glow Curves, *J. Appl.Phys*, Vol. 41, N°. 13 (1970) 5227-5232.
- [Cle84] S. Clement, E. R. Hdgson, Correlation between Fe, Cr and the broad red emission band in MgO irradiated gamma ray, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4684.
- [Dex55] D.L. Dexter, C.C. Klick, G.A. Russell, Criterion for the Occurrence of Luminescence, *Phys. Rev.* 100 (1955) 603-605.
- [Fur03] C. Furetta, Handbook of Thermoluminescence, World Scientific, 2003.

- [Gar48]** G.F.J Garlick, A.F Gibson, The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, Proc. Phys. Soc., 60 (1948) 574-590.
- [Gea71]** C.W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, (*Englewood Cliffs, NJ:Prentice-Hall*) (1971).
- [Hae60]** R.R. Haering, E.N. Adams, Theory and application of the thermally stimulated current in photoconductors, Phys. Rev. 117 (1960) 451-454.
- [Hal60]** A. Halperin, A.A. Braner, Evaluation of thermal energies from glows curves, Phys. Rev, 117 (1960) 408.
- [Hoo58]** W. Hoogenstraaten, Electron traps in ZnS phosphors, Philips Res. Repts, 13 (1958) 515.
- [Kit98]** C. Kittel, Physique de l'état solide, 7<sup>ème</sup> édition, Dunod, 1998.
- [Kiv77]** P. Kivits, H.J.L. Hagebeuk, Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity; reliability of trap depth determinations, Journal of Luminescence, 15 (1977) 1-27.
- [May64]** C.E. May, J.A. Partridge, Thermoluminescence in solids and applications, J. Chem. Phys., 40 (1964) 1401-1409.
- [McK85]** S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of solids, Cambridge University Press, Cambridge, England (1985).
- [Mot48]** N.F. Mott, R.W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford University Press, London (1948).
- [Num92]** Numerical recipes in Fortran 77: The art of scientific computing (*ISBN 0-521-43064-X*), Cambridge university Press (1992).
- [Qué88]** Y. Quéré, Physique des Références, Ellipses, Paris, 1988.

- [Ran45a]** J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Phosphorescence and electron traps, Proc. R. Soc. 184 (1945) 366-407.
- [Sei40]** F. Seitz, Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York (1940).
- [She72]** D. Shenker, R. Chen, First and second order kinetic, J. Comput. Phys. 10 (1972) 272.
- [Sto80]** J. Stoer, R. Bulirsch, Introduction to numerical analysis (*New York: Springer Verlag*); *chapitre 7 (1980)*.
- [Wro06]** F. Wrobel, M. Benabdesselam, P. Iacconi, F. Mady, Kerma rate effects on thermoluminescent response of CVD diamond, Radiation Protection Dosimetry 119, N° 1-4 (2006) 115-118.)
- [Dor93]** P. Dorenbos, R. Visser, C. W. E. Vaneijk, N. M. Khaidukov, and M. V. Korzhik, IEEE T. Nucl. Sci. 40, 388 (1993).
- [Yos05]** A. Yoshikawa, K. Kamada, M. Nikl, K. Aoki, H. Sato, J. Pejchal, and T. Fukuda, J. Cryst. Growth 285, 445 (2005).
- [Kha83]** Yu. A. Kharitonov, Yu. A. Gorbunov, Yu. A. Maksimov, Kristallographiya, 28 (1983) 1031-1032.
- [Zam85]** D. Zambon, J. Metin, B. Picaud, D. Avignant, C. R. Acad. Sc., t 301, série II, 17 (1985)1235-1238.
- [Azo90]** J. rin, Luminescence Dosimetry: Theory and Applications, Ediciones Técnico-Científicas, México D.F., 1990. Opt. Mater. 29 (2007) 1429–1439.
- [Wan09]** D. Wang, Y. Guo, Q. Wang, Z. Chang, J. Liu, J. Luo, J. Alloys Comp. 474 (2009) 23–25.

- [Mar11]** J. Marcazzó, E. Cruz-Zaragoza, V. Xuan Quang, N.M. Khaidukov, M. Santiago, *J.Lumin.* 131 (2011) 2711–2715.
- [Jan09]** K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, N.M. Khaidukov, H.J. Seo, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1819–1821.
- [Wan03]** D. Wang, Y. Min, S. Xia, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, J.C. Krupa, *J. Alloys Comp.* 361 (2003) 294–298.
- [Huy11]** B.T. Huy, Min-Ho Seo, Jae-Min Lim, Yong-Ill Lee, N.T. Thanh, V.X. Quang, T.T.Hoai, N.A. Hong, *J. Korean Phys. Soc* 59 (2011) 3300–3307.
- [Jay97]** C.K. Jayasankar, E. Rukmini, *Physica B* 240 (1997) 273–288.