

الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun de Tiaret
Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique



THESE:

Présentée par

Mr. Rabah BOURAS

Pour obtenir le grade de

Doctorat en Sciences

Titre :

Etude et modélisation du rôle des impuretés chimiques (dopants) sur les propriétés thermoluminescence des matériaux dosimétriques.

Soutenue publiquement le : 10 /12 /2025 devant le jury composé de :

Mr. Hadj BENHEBAL	Professeur	U-Tiaret	Président
Mr. Ahmed KADARI	Professeur	U-Tiaret	Directeur de thèse
Mr. Khaled MAHI	MCA	U-Tiaret	Examinateur
Mr. Azedine ADJADJ	MCA	U- Ain Timouchent	Examinateur
Mr. Benaoumeur BAKHTI	MCA	U- Mascara	Examinateur
Mr. Ahmed AKRICHE	MCA	U-Ouargla	Examinateur

Année universitaire 2025-2026

Table des matières

remerciement	01
Introduction générale	02
Chapitre I : généralités sur la thermoluminescence	05
I.1. Introduction	06
I.2. Généralités sur les matériaux cristallins	06
I.2.1. l'état Amorphe	06
I.2.2. La structure cristalline	07
I.2.2.a.Le cristal parfait	07
I.2.2.b.Le cristal réel	08
I.3. Les défauts ponctuels	08
I .4. Les défauts dans les matériaux	12
I .4. 1. Pièges et centres de recombinaison	12
I .4 .2.Processus de recombinaison	13
I .4.2.1.Recombinaison directe et indirecte	13
I .4 .2 .2.Recombinaison radiative et non radiative	14
I . 5. Les phénomènes thermo-stimules :	15
I. 5.1.La luminescence	15
I . 5. 2. La thermoluminescence	16
I. 6.Principe de la thermoluminescence	19
I.7.Approche mathématique de la thermoluminescence	21
I.7.1. Modèle cinétique simplifié simplifié.	21
I.7.2.Mise en équation du modèle	21
I.7.3.Cinétique du premier ordre (Hypothèse de RANDALL et WILLKINS)	23
I.7.4 .Cinétique du deuxième ordre (Hypothèse de Garlick et Gibson)	25
I.7.5.Cinétique d'ordre générale (Hypothèse de May et Partridge)	25
I .8.Intensité thermoluminescence et paramètres de piégeages	26
I .8.1.Evaluation des paramètres de piégeage E, s, b	27
I.8.2. Méthode de Chen	27
I .8.2.a. Energie d'activation E	28
I . 8. 2.b.L'ordre cinétique b	28

I .8. 2.c. Facteur de fréquence s_0	29
I .9. Conclusion	29
Références bibliographiaues	31
Chapitre II : Généralités sur les borates ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	33
II.1.Introduction	34
II.2.Le tétraborate de lithium	34
II.3.Propriétés physico-chimiques du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	34
II.3.1.La structure de LTB	35
II.3.2.Propriétés cristallographiques	36
II.3.3.La conductibilité	36
II.3.4.La piézoélectricité	37
II.3.5.L'effet électro-optique	37
II.3.6.Propriétés acoustiques	38
II.3.7.Propriétés photo- élastique	38
II.4.Applications du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)	39
II.5.Propriétés Thermoluminescentes du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	39
II.5.1.Le recuit (annealing)	40
II.5.2.Courbes de thermoluminescence (Glow curves)	40
II.5.3.Paramètres de piège	42
II.6.Conclusion	43
Références bibliographiques	44
Chapitre III: Procédés de synthèse et technique de caractérisation	47
III.1.Introduction	48
III.2.Procédés de synthèse des nano-composites	48
III.2.1.Le procédé Sol –gel	48
III 2.3.Principe	48
III 2.4.Contôle des réactions d'hydrolyse et de condensation	50
III 2.4.1.Influence du pH	50
III 2.4.2.Modification chimique des précurseurs	51
III 2.4.3.Contôle de la porosité	51
III .3.Matériaux utilisés	51

III.4.Synthèse des nanocomposites Li ₂ B ₄ O ₇ par voie sol-gel	52
III.4.1.Protocole de synthèse de Li ₂ B ₄ O ₇	53
III.5.Les techniques de caractérisations	54
III.5.1.Diffractomètre	54
III.5.1.1.Principe	54
III.5.1.2.Dispositif expérimental (diffractomètre)	56
III.5.2.Spectroscopie Infra Rouge	57
III.5.3.LA thermoluminescence (TL)	58
III.5.3.1.Dispositif de thermoluminescence	58
III.5.3.2.La manipulation	59
III.6.Conclusion	62
Références bibliographiques	63
Chapitre IV: Résultats et discussion	64
IV.1.Introduction	65
IV.2.Résultats et discussion	65
IV.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	65
IV.2.2. Analyse par la spectroscopie FT-IR	68
IV.2.3.Analyse par la thermoluminescence (TL)	69
IV.2.4.Réponse à la thermoluminescence	86
IV.3.Conclusions	87
Références bibliographiques	89
Conclusion générale	91

Remerciements

الحمد لله الذي بفضله تتم الصالحات. الحمد لله اولا وآخرا الحمد لله في كل وقت وحين الحمد لله حتى يرضي الحمد لله كما يحب ويرضى. اللهم لك الحمد كما ينبغي لجلال وجهك وعظم سلطانك.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont accompagné par leur soutien et leurs encouragements tout au long de ce parcours.

Mes remerciements les plus sincères vont en premier lieu à mon directeur de thèse, le Professeur KADARI AHMED, dont l'expertise, la disponibilité, les conseils avisés et la confiance fidèle ont été essentiels à la réussite de ce travail. Ses remarques constructives, la richesse de nos échanges et l'exigence scientifique qu'il m'a transmises ont largement contribué à mon développement académique.

Je remercie aussi monsieur BENHEBAL HADJ, Professeur à l'Université de Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie Monsieur Mr. Ahmed AKRICHE Examinateur, Maitre de Conférences classe A à l'Université de Ouargla, Monsieur MAHI KHALED, Maitre de Conférences classe A, à l'Université de Tiaret, Monsieur ADJAJ AZZEDDINE, Maitre de Conférences classe A, à l'Université de Ain Timouchent, Monsieur BAKHTI BENAOUUMEUR, Maitre de Conférences classe A, à l'Université de Mascara, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime également ma reconnaissance au Professeur OUELD HAMADOUCH Nadir, Vice doyen, chargé de la post graduation, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université de Tiaret, pour son aide et ses encouragements précieuses.

Ma gratitude va aussi à mes parents, dont l'amour, la patience et les encouragements constants m'ont soutenu dans les moments décisifs. Leur foi en moi et les sacrifices consentis pour mon éducation font d'eux les véritables artisans de ce travail. Cette thèse leur est aussi dédiée.

Enfin, je remercie mes amis – Monsieur Abdelkader Ziouani, Monsieur Dorbane Abdelkader, Monsieur MECHRAOUI Saad, Monsieur Rabah MOSTEFA, Monsieur KENTOUR ABD ELKARIM, et Lakhdar Toumi Abderrahmane – pour leur présence fidèle, leurs encouragements continus, et leur patience face aux aléas et aux exigences de cette entreprise. Leur amitié a été un soutien précieux.
Merci infiniment.

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Physique (LGP), Département de Physique, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Lorsque la matière est irradiée par des rayonnements ionisants, une partie de l'énergie des rayonnements est absorbée, produisant divers effets, dont l'ionisation et l'excitation sont, dans ce contexte, les plus importants. Dans les détecteurs de rayonnement, cette ionisation fournit l'information de base destinée à l'évaluation de la dose de rayonnement. Les matériaux solides inorganiques présentent souvent la coexistence des deux phénomènes: la fluorescence et la phosphorescence (le premier s'adresse à une émission de courte durée alors que le second montre une persistance supérieure à la micro seconde). 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 cités ci-dessus. Une classification a été établie en se référant au mode d'excitation ; on parle ainsi de photoluminescence, thermoluminescence, cathodoluminescence, radioluminescence...etc.

En dosimétrie par thermoluminescence, l'énergie absorbée et emmagasinée dans le matériau détecteur est libérée par échauffement, ce qui se traduit par une émission de lumière, dont l'intensité est liée à la dose de rayonnement. Dans la plupart des matériaux thermoluminescents l'information dosimétrique est perdue au cours de la lecture, si bien que les détecteurs thermoluminescents ne peuvent habituellement être lus qu'une fois; ils sont cependant réutilisables.

Divers matériaux détecteurs thermoluminescents sont actuellement disponibles, dont: le fluorure de lithium (LiF), le borate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), le fluorure de calcium (CaF₂), le sulfate de calcium (CaSO₄), l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃) et l'oxyde de beryllium (BeO). Leur réponse à différents types de rayonnements ionisants dépend de divers paramètres, tels que leur composition isotopique, l'épaisseur du détecteur, etc. Leur numéro atomique effectif (Z) est un paramètre important en ce qui concerne leur réponse aux rayonnements photoniques d'énergies différentes.

Les matériaux thermoluminescents sont essentiellement des cristaux isolants dans lesquels on a introduit des impuretés chimiques (activateurs) en quantités soigneusement contrôlées. Lorsque ces matériaux sont irradiés par des rayonnements ionisants, une fraction minime de l'énergie de rayonnement absorbée est emmagasinée dans des états d'énergie métastables.

Introduction générale

Une partie de l'énergie emmagasinée de cette façon peut être libérée ultérieurement lorsque le matériau est chauffé, ce qui se traduit par une émission de lumière. L'intensité lumineuse est directement liée à la dose initialement reçue par le matériau.

La méthode de la thermoluminescence est appliquée pour la caractérisation des solides. Elle 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).

L'interprétation des spectres de thermoluminescence exige la connaissance des différents défauts présentent 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. Si le cristal est irradié, l'énergie est transmise aux électrons de la bande de valence et les fait passer dans la bande de conduction, en laissant des trous dans la bande de valence. Certains de ces électrons et troue se recombinant immédiatement, d'autres sont piégés dans les états métastables où ils peuvent subsister pendant très longtemps. L'échauffement du cristal libère les électrons et les trous de leurs pièges et les amène à se recombiner, soit rapidement soit après avoir erré à travers le cristal dans la bande de conduction ou dans la bande de valence. Dans tous les cas, il y a émission de lumière.

Le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) est l'un des matériaux les plus importants pour la dosimétrie thermoluminescent des rayonnements ionisants en raison de son équivalence avec les tissus humains (dans le domaine de la physique médicale, en particulier dans les applications cliniques et la radiothérapie) et c'est un matériau attractif dans la dosimétrie personnelle des photons [MEN18, ADA09].

Plusieurs méthodes et procédés d'élaboration ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ tels que: la méthode de co-précipitation, le procédé Sol-gel, et la méthode de combustion de solutions. Parmi ces différentes méthodes de synthèse notre choix est opté sur le procédé Sol-gel qui est l'une des techniques les plus utilisées pour préparer les différentes formes de matériaux (poudres, couche minces et fibres).

Différente techniques de caractérisation tels la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie FT-IR et la thermoluminescence TL, seront utilisées pour extraire l'ensemble de propriétés physico-chimiques des nanoparticules $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ synthétisés.

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser par la méthode Sol-gel des nanoparticules de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ NPs) purs, dopées et co-dopées par les différents ions : Ag, Cu et Ni. Les résultats trouvés dans ce travail sont en accord avec les résultats publiés dans la littérature.

Le présent manuscrit s'articule autour de quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, 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. Le deuxième chapitre résume les propriétés physico chimiques de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), en se basant sur les propriétés optiques et thermoluminescence. Dans le troisième chapitre nous expliquons les étapes suivies ainsi que le protocole utilisé pour préparer les nanoparticules $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, les principes de fonctionnement des appareils de caractérisation fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. Dans le quatrième chapitre nous présentons l'ensemble de résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs l'interprétation physique. La conclusion générale synthétise les principaux apports de cette thèse.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA

THERMOLUMINESCENCE

I.1. Introduction

Certains domaines scientifiques favorisent la technique de la thermoluminescence pour la caractérisation des matériaux phosphorescents puisqu'elle permet d'identifier plusieurs paramètres tell que le nombre et le type de piège au sein du matériau, la concentration relative de chacun des pièmes, la profondeur des pièmes et les cinétiques de dépiégeage. A la présence des défauts ponctuels dans le matériau. Les caractéristiques de thermoluminescence d'un matériau sont directement liées, la technique TL a été utilisée dans des domaines différents tels que : la géologie, la médecine, la physique du solide, la biologie et la chimie organique.

Les cristaux réel (imparfaits) ont la propriété de restituer l'énergie absorbée après irradiation. Pour de tels matériaux, on parle de phénomènes thermo-stimulés. Dans Ce chapitre nous avons présentes un rappel théorique sur les phénomènes thermo-stimulés. Afin de bien comprendre les mécanismes, nous rappellerons ici quelques généralités sur la structure du cristal ainsi que sur les rayonnements ionisants. Nous décrirons enfin les différents phénomènes thermo-stimulés ainsi que leur rôle pour identifier les défauts ponctuels dans le cristal.

I.2. Généralités sur les matériaux cristallins

Il existe deux types d'état solide, l'état dans lequel l'arrangement des atomes est aléatoire est dit Amorphe, Le deuxième état et celui dans lequel les atomes sont arrangés d'une manier uniforme (Cristal).

I.2.1. L'état Amorphe

Un matériau amorphe est un composé dans lequel les atomes ne respectent aucun ordre à moyenne et grande distance (les atomes sont disposés aléatoirement), ce qui le différencie des matériaux cristallin. Parme les matériaux amorphes on peut distinguer, Les verres, les élastomères et les liquides.

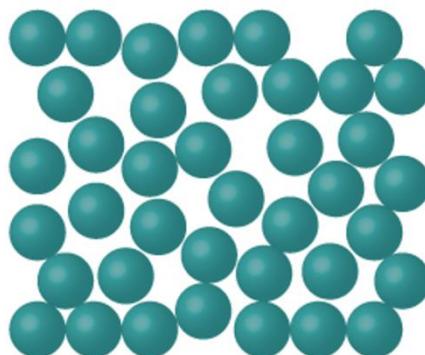


Figure I-1: Schéma d'un solide amorphe à deux dimensions

I.2.2. La structure cristalline

La structure d'un cristal est engendrée par translation dans l'espace du motif qui vient occuper les nœuds du réseau. La structure cristalline est donc déterminée par son motif et par son réseau spatial. Il est équivalent de dire que le cristal est engendré par la juxtaposition des mailles parallélépipèdiques identiques de côtés a , b et c . (a , b et c c'est les paramètres de la maille) . La maille contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal.

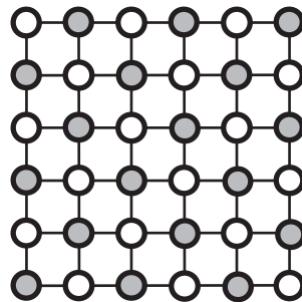


Figure I-2: Structure d'un cristal

I.2.2.a. Le cristal parfait

Le cristal parfait est un solide dont sa structure est constituée des molécules ou d'atomes (Motif atomique) dans un réseau périodique. Le réseau est obtenu par une répétition dans toutes les directions d'une unité de base qui est le plus petit volume cristallin du réseau est appelée maille élémentaire. Chaque élément de la maille est associé à un site bien défini autour duquel il peut effectuer des vibrations.

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal. 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. [Kit1998]

- (BC) : la bande de conduction c'est La dernière bande d'énergie permise .
- (BV) : La bande de valence est l'avant dernière bande d'énergie permise.
- (BI) :la bande interdite les deux bandes sont séparées par cette bande qui est interdite aux électrons d'énergie Eg , également appelée gap. L'énergie Eg est une grandeur caractéristique du matériau (figure I-3) et représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

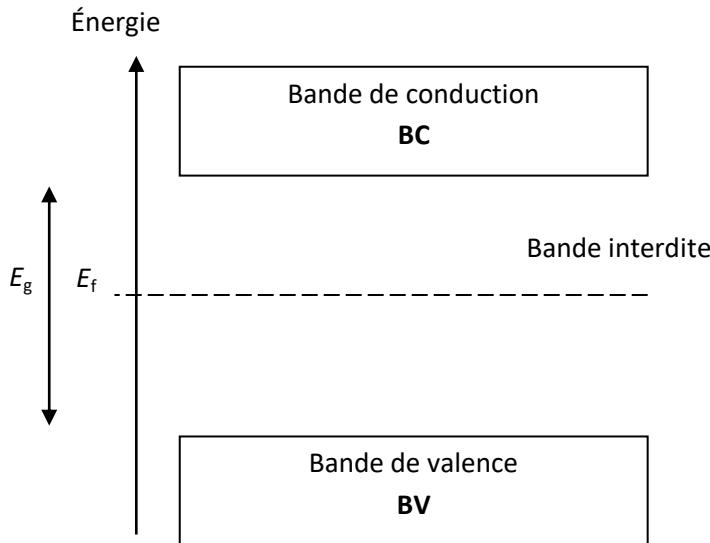


Figure I-3: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait [PET2007]

La position du niveau de Fermi dans le diagramme classe le matériau en deux catégories :

- 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.b. Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée c'est-à-dire il contient des défauts. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [Agu1988].

I.3. Les défauts ponctuels

Un cristal n'est jamais parfait. Il contient des défauts. C'est des grains cristallins apparaissent. Dans chacun de ces grains, l'agencement des atomes correspond à la structure

cristalline. Cependant, l'orientation des mailles cristallines est différente dans chaque grain. Les directions le long des quelles celles-ci sont reproduites ne sont pas les mêmes. La zone limite entre chaque grain est appelée joint de grain. Dans cette région, l'agencement des atomes ne suit aucune loi cristalline particulière. On ne peut pas parler de tous les défauts cristallins, On cite deux catégories:

- Les défauts électroniques qui sont créés par l'insertion d'un élément étranger dont le nombre d'électrons de valence est différent de celui des atomes du cristal. Ce défaut conduit à un excès d'électrons ou au contraire à la présence de trous d'électrons. Ils sont notamment observés dans les matériaux semi-conducteurs dopés.

- Les défauts atomiques qui sont une perte partielle ou totale de la périodicité de la structure cristalline. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus (surfaces, dislocations) [Qué1988]. Dans le cadre de cette étude, nous n'intéressons qu'aux défauts ponctuels (défauts qui ne s'étendent que sur quelques sites du réseau). 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-4.a) montre les différents types de défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Dans le cas d'un cristal ionique on peut trouver une lacune anionique et une lacune cationique, Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky (figure I-4.b) , 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.

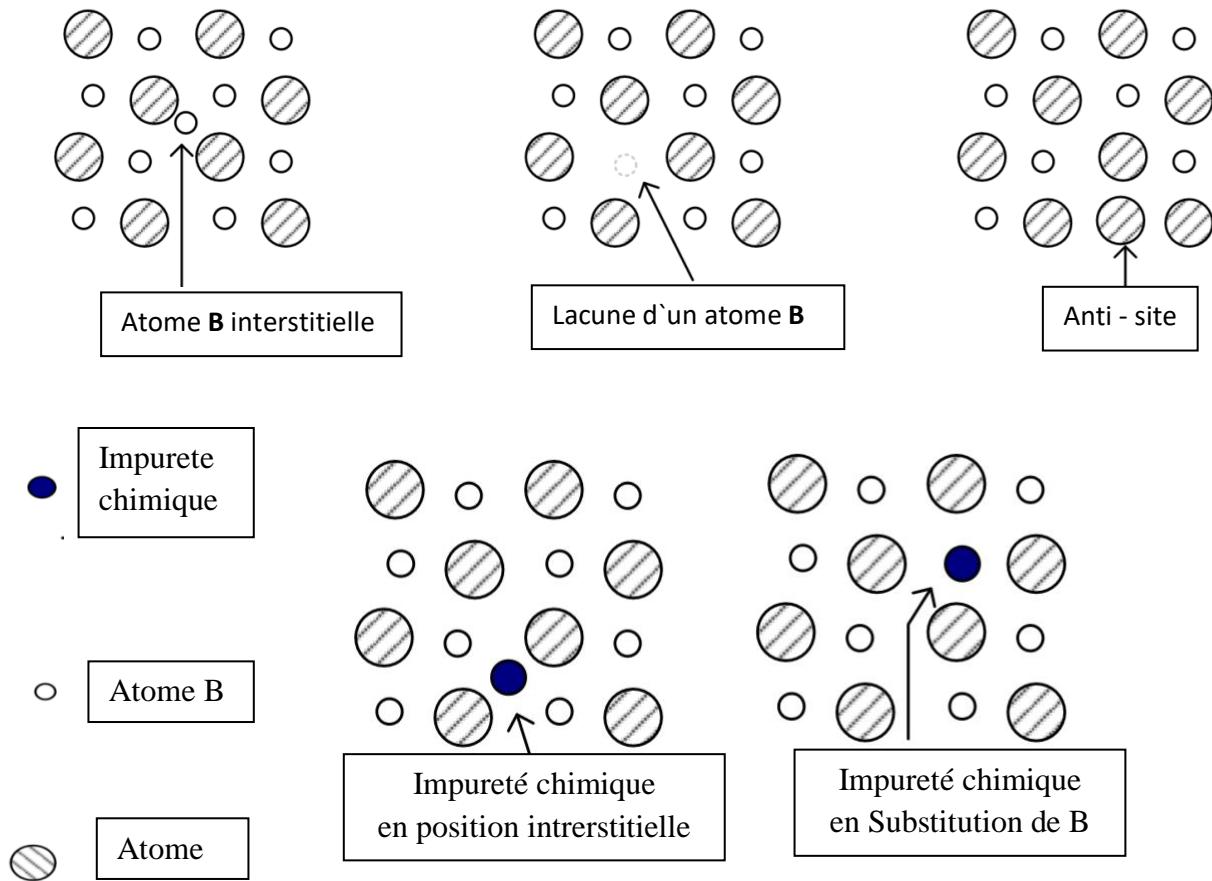


Figure I-4.a: Différents types de défauts ponctuels dans un réseau cristallin [PET2007]

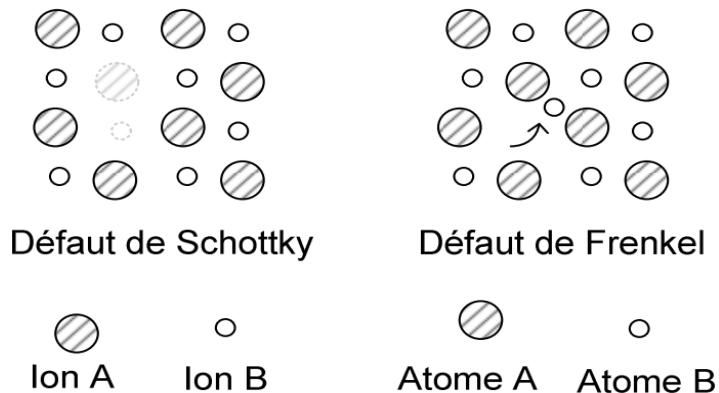


Figure I-4.b: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky [PET2007]

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

Le schéma de la figure I-5 montre le cas d'un isolant ayant un piège à électrons situé à une énergie E en bas de la BC, un piège à trous situé à une énergie E_p au-dessus du haut de la BV et deux centres de recombinaison situés de part et d'autre du niveau de Fermi caractérisé par E_f .

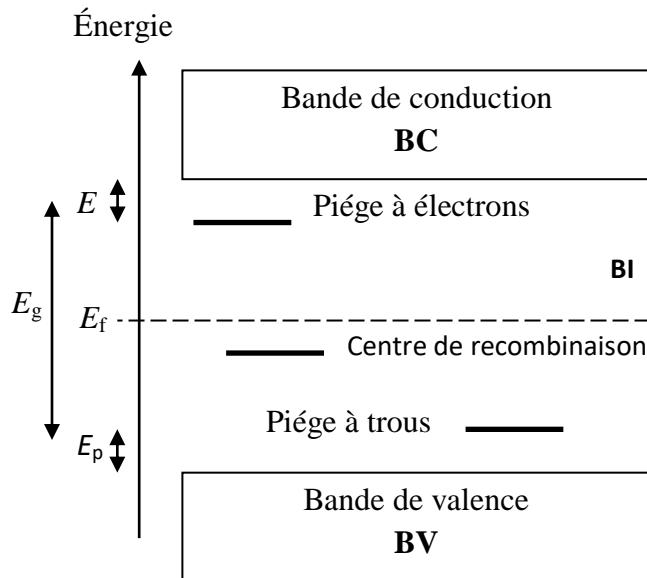


Figure I-5: Schéma de bandes d'un cristal réel [PETI2007]

I .4. Les défauts dans les matériaux

I .4. 1. Pièges et centres de recombinaison

Les processus de luminescence sont caractérisés par le changement d'occupation des différents états énergétiques localisés. Ce changement est lié à des transitions électroniques d'un état énergétique à un autre. Plusieurs types de transitions sont possibles comme dans la figure (I.6-a).

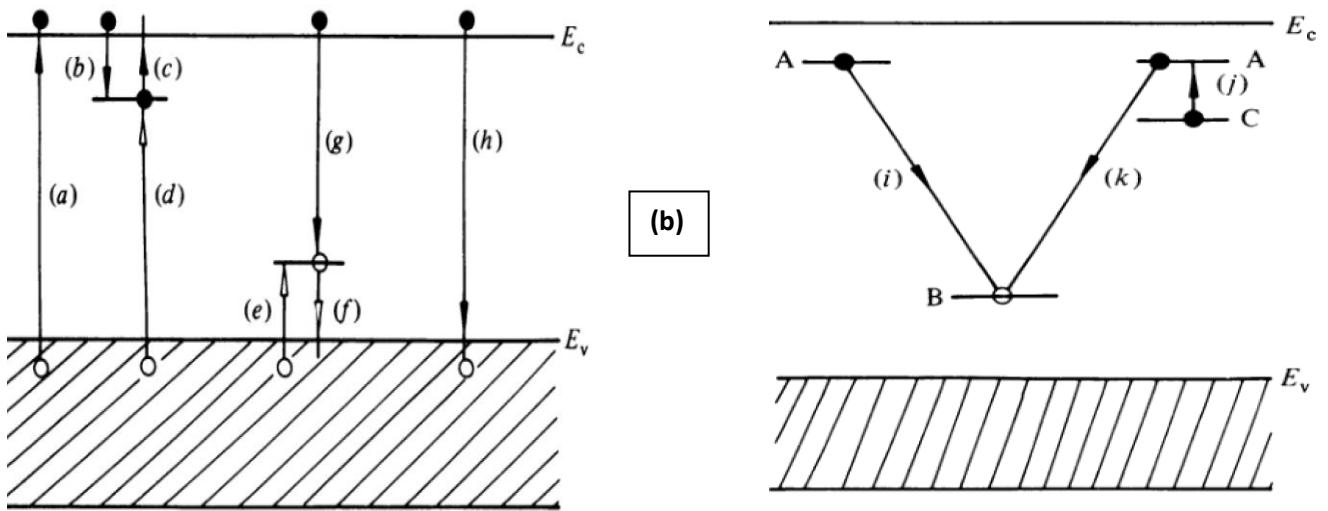


Figure I-6: Transitions électroniques courantes dans les semi-conducteurs et isolants

(cristallins) : (a) ionisation ; (b) et (e) piégeage des électrons et des trous respectivement ; (c) et (f) libération d'électrons et de trous ; (d) et (g) recombinaison indirecte ; (h) recombinaison directe. [McK1985]

- La transition (a) explique l'excitation d'un électron de valence vers la bande de conduction, il a suffisamment d'énergie pour se déplacer librement à travers le réseau
- Pour chaque électron libre dans la bande de conduction, un trou libre est laissé dans la bande de valence. Ainsi, l'ionisation crée des paires électron-trou libres Il en résulte le piégeage d'électrons (transition (b)) et /ou de trous (transition (e)).
- Les électrons et les trous localisés peuvent être libérés de leurs pièges par excitation thermique ou optique (les transitions (c) et (f)). [Adi1956].

- Les électrons libres et trous peuvent se recombiner avec une porteur de charge de signe opposé directement (transition (h)), soit indirectement, préalablement recombinant avec un porteur piégé (transitions (d) et (g)).
- Pour le centre de piégeage d'électrons représenté sur la figure (**I-6.a**), si la transition (c) est plus probable que la transition (d), alors le centre est classé comme piège. A l'inverse, si la transition (d) est plus probable que la transition (c), alors le niveau d'énergie correspond à un centre de recombinaison. De même pour le centre du trou et les transitions (g) et (f). [McK1985]
- A une température donnée, les centres de niveau d'énergie le plus bas sont plus susceptibles d'être des pièges que les centres de niveau énergétique plus grand , de même la probabilité qu'un électron (trou) soit libéré thermiquement de son piège est liée exponentiellement à E/ kT , où E est la « profondeur du piège » , Pour cette raison, les centres de recombinaison sont situés vers le milieu de l'espace interdit et les pièges sont situés vers les bords. De plus, à une température plus basse il est possible de voir comment un piège peut devenir un centre de recombinaison, et vice versa.

I.4.2. Processus de recombinaison

Tous les phénomènes de luminescence sont régis par le processus de recombinaison électron-trou. D'après les figures (**I-6.a**) et (**I-6.b**), trois types de transition de recombinaison sont possibles,

- transition bande à bande (transition (h)).
- transition bande à centre (transitions (d) et (g)).
- transition centre à centre (transitions (i) et (k)).

La recombinaison bande à bande peut être « directe », tandis que la recombinaison impliquant des niveaux localisés, c'est-à-dire les centres , peut être qualifiée d'« indirecte ». De plus, pour que la luminescence se produise, la recombinaison doit s'accompagner de l'émission d'un photon, c'est-à-dire qu'elle doit être radiative. Il devient donc nécessaire de discuter des facteurs qui régissent les probabilités relatives des processus de recombinaison directe et indirecte, ou radiative et non radiative.

I.4.2.1. Recombinaison directe et indirecte

La recombinaison bande à bande peut avoir lieu de deux manières :

(1) si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se produisent au même valeur du vecteur d'onde, alors la transition peut avoir lieu sans transfert de quantité de mouvement et le processus a donc une probabilité relativement élevée . Les matériaux de ce type sont appelés matériaux à gap direct. Un exemple de matériau à gap direct technologiquement utile est le GaAs , utilisé dans les diodes électroluminescentes et les lasers.

(2) si les maxima de bande se produisent à différents vecteurs d'onde et qu'un transfert d'impulsion doit donc avoir lieu, ce qui donne une faible probabilité à la transition de bande à bande. Les matériaux de ce type appellés matériaux à gap indirect [Wil1978].

L'introduction d'impuretés et d'autres défauts de réseau entraîne une émission de luminescence de longueurs d'onde qui sont plus longues que celles attendues des transitions de conduction vers la bande de valence, montrant un passage de la recombinaison directe (bande à bande) à la recombinaison indirecte (bande à centre). [Brä1979, Kao1981]

I.4.2.2. Recombinaison radiative et non radiative

L'électron excité doit perdre une quantité d'énergie correspondant à la bande interdite, ce qui nécessiterait la création simultanée de plusieurs phonons afin de dissiper l'énergie de l'électron. Pour cette raison, les transitions directes impliquent l'émission des photons qui sont donc radiatives. [Gal1971]

Cependant, à des températures suffisamment élevées, les électrons peuvent être élevés de la bande de valence vers les niveaux vides (c'est-à-dire que les trous peuvent être libérés thermiquement) et les trous libres peuvent migrer et être piégés dans d'autres centres , les électrons libres peuvent se recombiner avec les trous sans émission de lumière due à l'interaction des phonons. Une augmentation de la concentration du centre et une augmentation de la température peuvent donc être considérées comme augmentant la probabilité d'une recombinaison non radiative. Figure (I-7) [Sch1951.a, Sch1951.b, Kla1946]

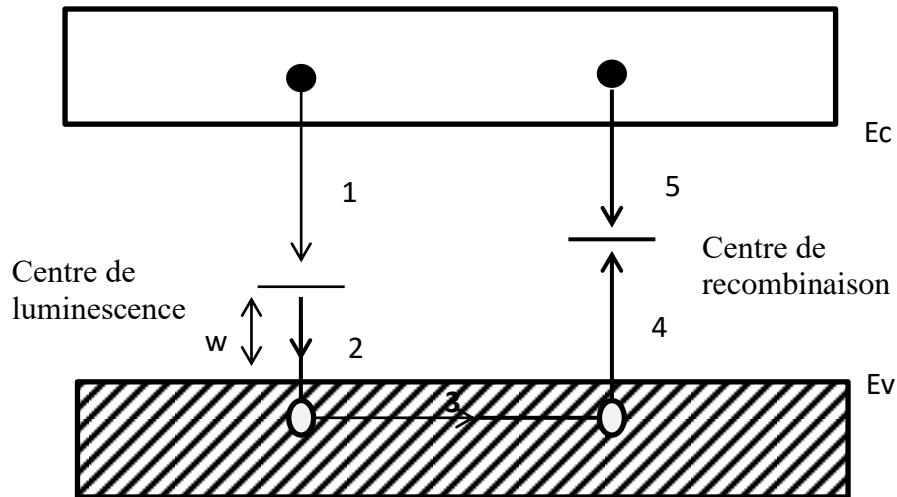


Figure I-7: Le modèle de Schon et Klasens pour expliquer l'extinction thermique de la luminescence.

1 - recombinaison radiative ; 2 - dégagement thermique du trou ; 3 migrations des trous ; 4- Piégeage à trous dans un centre «recombinaison»; 5- recombinaison non radiatif (énergie dissipée par les phonons) [McK1985]

I.5. Les phénomènes thermo-stimulés :

I.5.1. La luminescence

Lorsqu'un rayonnement incident tombe sur un matériau, une partie de son énergie peut être absorbée et réémise sous forme de lumière d'une longueur d'onde plus longue (loi de Stoke). C'est le processus de luminescence. La longueur d'onde de la lumière émise est caractéristique de la substance luminescente et non du rayonnement incident. Habituellement, la plupart des études sur les phénomènes de luminescence portent sur l'émission de lumière visible, mais d'autres longueurs d'onde peuvent être émises, comme l'ultraviolet ou l'infrarouge. Les différents phénomènes de luminescence portent des noms qui reflètent le type de rayonnement utilisé pour exciter le matériau : Photoluminescence, Chimiluminescence, Thermoluminescence .[Mar1979]

La phosphorescence, quant à elle, est caractérisée par un délai entre l'absorption du rayonnement et le temps t_{max} pour atteindre sa pleine intensité (Maximum). De plus, la phosphorescence semble se poursuivre pendant un certain temps après la suppression de l'excitation. Si le temps de retard τ_c est de l'ordre de 1 s, il est facile de qualifier l'émission de phosphorescence. Si le délai beaucoup plus courts, il est difficile de distinguer entre les deux.

La phosphorescence subdivisée en deux types principaux [Gar 1945, Ran1945.a, Ran1945.b, Cur1960],

- la phosphorescence à courte période ($\tau_c < 10^{-4}$ s).
- la phosphorescence à longue période ($\tau_c > 10^{-4}$ s).

D'un point de vue pratique, la seule façon pour distinguer entre fluorescence et la phosphorescence est d'étudier l'effet de la température sur la décroissance de la luminescence. La fluorescence est essentiellement indépendante de la température, alors que la décroissance de la phosphorescence présente une forte dépendance à la température.

I.5.2. La thermoluminescence

La thermoluminescence est l'émission de lumière par un isolant ou un semi-conducteur lorsqu'il est chauffé. Il ne faut pas la confondre avec la lumière émise spontanément par une substance portée à incandescence. La thermoluminescence est une émission de lumière stimulée thermiquement, faisant suite à l'absorption préalable de l'énergie d'un rayonnement. Cette définition contient les trois conditions essentielles à la production de la thermoluminescence.

- Premièrement, le matériau doit être un isolant ou un semi-conducteur, les métaux ne présentant pas de propriétés luminescentes.
- Deuxièmement, le matériau doit avoir absorbé de l'énergie à un moment donné lors de son exposition au rayonnement.
- Troisièmement, l'émission de luminescence doit être déclenchée par le chauffage du matériau.

De plus, il existe une propriété importante de la thermoluminescence qui ne peut être déduite de cette définition telle qu'elle est formulée actuellement. Il s'agit d'une caractéristique particulière : une fois chauffé pour provoquer l'émission de lumière, le matériau ne peut plus émettre à nouveau de thermoluminescence simplement en étant refroidi, puis réchauffé. Le matériau doit être réexposé au rayonnement ; ce n'est qu'après cette nouvelle exposition qu'une augmentation de la température pourra de nouveau produire une émission lumineuse. [McK1985]

la thermoluminescence n'est qu'un phénomène parmi une grande famille de phénomènes de luminescence on cite de plus:

- **Cathodoluminescence** : Excitation par des électrons.
- **Photoluminescence** : Excitation par des photons UV-Vis.

- **Radioluminescence** : Excitation par des radiations ionisantes.
- **Chimiluminescence** : Excitation par des réactions chimiques.
- **Tribuluminescence** : Excitation due aux contraintes mécanique.
- **Thermoluminescence** : La thermoluminescence est considérée comme un cas particulier car la luminescence du matériau ne résulte pas directement de l'excitation. L'émission lumineuse ne s'effectue qu'après un apport d'énergie thermique (thermostimulation).

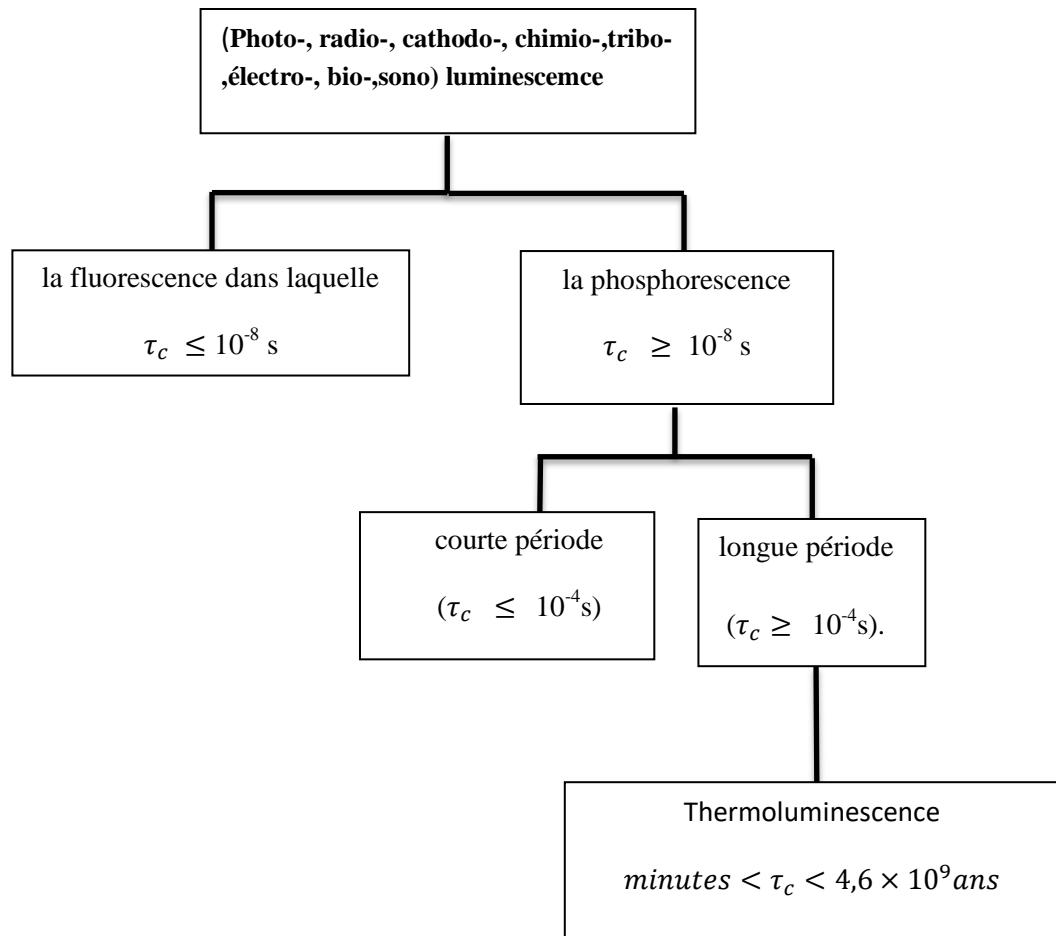


Figure I-8 : Phénomènes de luminescence. [McK1985]

Le préfixe du terme luminescence distingue les modes d'excitation, tandis que le délai entre excitation et émission distingue la fluorescence et la phosphorescence.

De manière générale, l'émission de luminescence s'explique par le transfert d'énergie du rayonnement vers les électrons du solide, c'est à dire les électrons excitants d'un état fondamental **g** vers un état excité **e** (transition (i) sur la **Figure I-9.a**).

L'émission d'un photon de luminescence a lieu lorsqu'un électron excité revient à son état fondamental (transition (ii)). Aussi, pour la fluorescence, le délai entre les transitions (i) et (ii) est inférieur à 10^{-8} s ce processus est indépendant de la température. Selon [Che1981, Jab1935] a donné la première explication de la phosphorescence dépendante de la température. Ici (**Figure I- 9.b**), le diagramme des niveaux d'énergie est modifié par la présence d'un niveau métastable **m** dans l'écart énergétique « interdit » entre **e** et **g**. Un électron excité de **g** à **e** peut maintenant être piégé en **m** où il restera jusqu'à ce qu'on lui donne suffisamment d'énergie **E** pour revenir à **e** d'où il peut subir une transition normale vers **g**, l'émission ultérieure de lumière, Aussi le retard observé en phosphorescence correspond au temps que l'électron passe dans le piège à électrons **m**. le temps moyen passé dans le piège à température **T** est donné par : [McK1985]

$$\tau = S^{-1} \exp\left(\frac{E}{KT}\right) \quad (\text{I.1})$$

où **S** : est une constante

E : est la différence d'énergie entre **m** et **e** (appelée profondeur du piège)

k :est la constante de Boltzmann.

Cette image simple de la phosphorescence basée sur la théorie des bandes d'énergie des solides a été utilisée avec succès pour expliquer les propriétés de luminescence de plusieurs luminophores [Joh1939]. qui a été confirmée par les travaux de [Ran45a]. qui supposé qu'une fois l'électron est libéré de son piège (c'est-à-dire une fois qu'il a effectué la transition de la **Figure (I-9.b)**), la probabilité qu'il revienne à **m** est bien inférieure à la probabilité qu'il revienne à l'état fondamental **g**.

L'intensité de l'émission de phosphorescence à tout instant **I(t)** est proportionnelle au taux de recombinaison (c-à-d le taux de transitions). Dans ce cas les transitions sont simplement gouvernées par les transitions **m - e** et donc **I(t)** est proportionnel au taux de libération des électrons du piège, donne`par :

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = \frac{Cn}{\tau} \quad (\text{I.2})$$

où **C** est la constante de proportionnalité et **n** est le nombre d'électrons piégés dans **m**.

l'intégrale de l'équation (I.2) donne :

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (\text{I.3})$$

où **τ** est donné par l'équation (I.1), **t** est le temps et **I_o** est l'intensité à **t = 0**.

L'équation (I.3) est l'équation de la décroissance de la phosphorescence à température constante après la fin de l'irradiation, c'est-à-dire pour $t > t_r$.

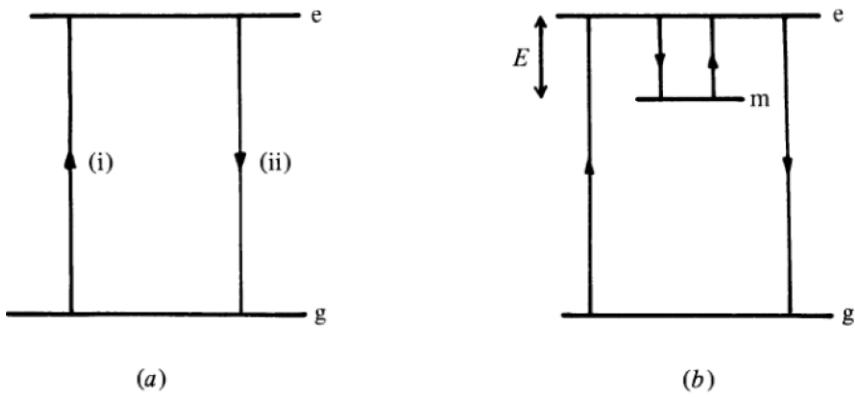


Figure I-9: Transitions énergétiques impliquées dans la production de (a) fluorescence et (b) phosphorescence. [McK1985]

I. 6. Principe de la thermoluminescence

Le modèle simplifié de la thermoluminescence ne fait intervenir que deux types de centres : un centre piège à électron (PE) situé entre la bande de conduction (BC) et le niveau de fermi (E_f), et un centre de recombinaison (CR) situé entre (BV) et le niveau de fermi (E_f). Ce modèle est présenté dans la **Figure I-10**. Ce dernier a été développé par Garlick & Wilkins en 1945 [Gar1945].

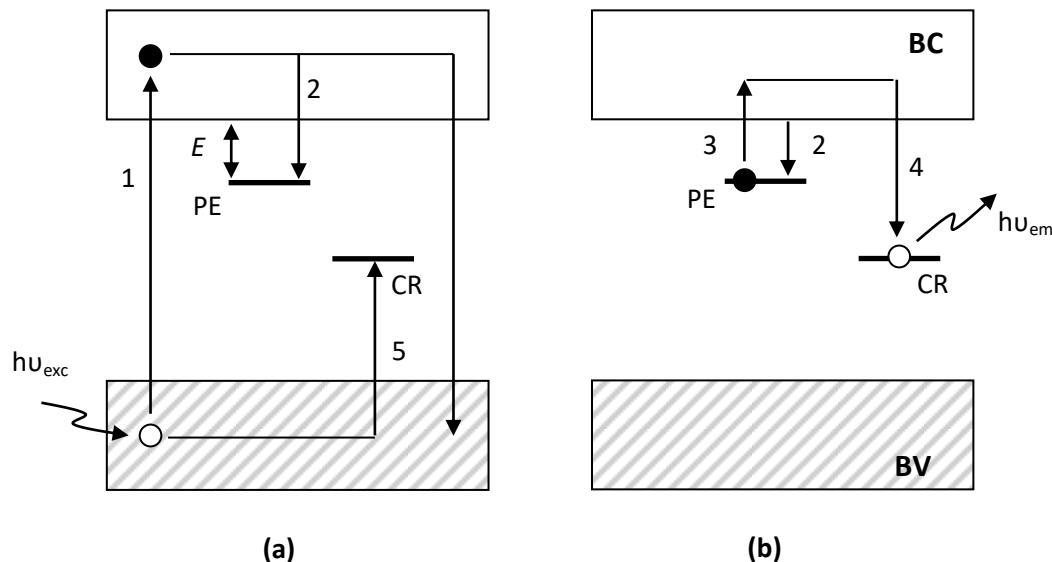


Figure I-10: Diagramme du Modèle simple à deux niveaux pour la thermoluminescence :
Transitions autorisées :

(1) ionisation ; (2) et (5) piégeage ; (3) dégagement thermique ; (4) recombinaison radiative et émission de lumière [PET2007]

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 .
- Initialement on suppose que tous les pièges sont vide (inoccupés). Irradiation le matériau par un rayonnement ionisant d'énergie supérieure à E_g .

Transition 1 : L'ionisation des électrons de valence, produisant des électrons libres dans la bande de conduction et des trous libres dans la bande de valence.

Transition 2 : Une partie des charges (électrons, trous) sera pièges, les électrons dans les niveaux pièges (PE) et les trous dans les centres de recombinaisons (CR).

Transition (5) : Le reste des électrons retournera à l'état fondamental en se recombinant avec des trous libres. Si cette recombinaison est radiative, on observera une fluorescence (émission).

Transition 3 : La deuxième étape consiste à dépiéger des électrons en chauffant le matériau (kT) avec une vitesse de chauffe constante. Alors les électrons seront dépiégés.

Les électrons dépiégés en passant par la bande de conduction (transition 3) se recombinant avec les trous piégés dans les centres de recombinaison. Cette recombinaison entraîne une émission de photons $(hv)_e$, ce processus est appelé thermoluminescence (TL) (transition 4). La longueur d'onde obtenue est caractéristique du centre de recombinaison. L'analyse spectrale permet de déterminer la nature de ce centre. [Ben1998]

Les électrons dépiégés peuvent se déplacer dans la bande conduction, en présence d'un champ électrique on peut observer une variation de la conductivité électrique thermostimulée (CETS).

Les électrons dépiégés peuvent s'éjecter du matériau, ce phénomène est appelé émission exoélectrique thermostimulée (EETS) .

I.7. Approche mathématique de la thermoluminescence

I.7.1. Modèle cinétique simplifié

Considérons le modèle simple, décrit dans la Figure I-11 ci-dessous qui contient un seul niveau de piège à électron (PE) et seul type de centre de recombinaison (CR).

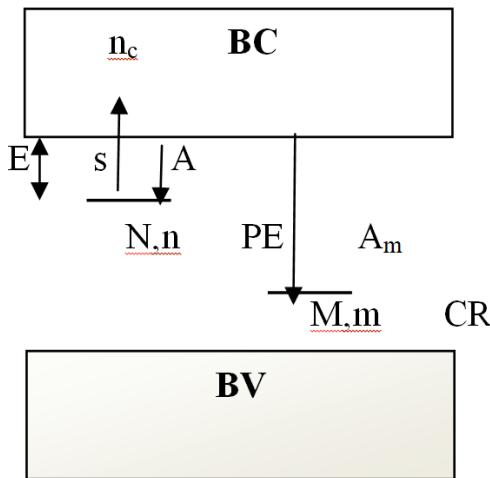


Figure I-11: Modèle cinétique simplifié de la TL.

avec:

n : densité des électrons dans les pièges (cm^{-3}).

N : densité de pièges (cm^{-3}).

s : probabilité de dépiégeage (s^{-1}) avec $s = \frac{1}{\tau} = s_0 \times e(-E/kT)$

A : coefficient de repiégeage ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

n_c : densité des charges dans la bande de conduction (cm^{-3})

E : énergie d'activation du piège à électron ou profondeur du piège (eV).

n_h : densité des trous dans les centres de recombinaison (cm^{-3}).

M : densité des centres de recombinaison (cm^{-3}).

A_r : coefficient de recombinaison ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

n_V : concentration des trous dans la bande de valence

I.7.2. Mise en équation du modèle simplifié

Pour commencer, il devient nécessaire de rappeler les équations décrivant le remplissage et la vidange des pièges, [Hal1960] :

- L'équation de neutralité électrique: pour le modèle simple de niveau d'énergie

on peut écrire qu'au début de la vidange du piège, la condition de neutralité de charge est :

$$n_c + n = n_v + n_h \quad (\text{I-4})$$

puisque les transitions vers ou depuis la bande de valence ne sont pas prises en compte , donc la condition de neutralité devient : $n_c + n = n_h$

- La variation du nombre d'électrons piégés par unité de temps : [McK1985]

$$\frac{dn}{dt} = A(N - n)n_c - pn \quad (\text{I-5})$$

- La variation du nombre d'électrons libres par unité de temps : [Bräu1966]

$$\frac{dn_c}{dt} = n \cdot p - A(N - n)n_c - A_r \cdot n_h \cdot n_c \quad (\text{I-6})$$

- La probabilité de dépiégeage (probabilité de libération un électron du piège par unité de temps) est donnée par:

$$s = \frac{1}{\tau} = s_0 \cdot e^{(-E/kT)} \quad (\text{I-7})$$

Si la profondeur du piège E est $E \gg kT_0$ à une température d'irradiation T_0 , tout électron piégé restera pendant une longue période de temps, même après la suppression de l'irradiation, il existera une quantité substantielle d'électrons piégés. De plus, comme les électrons libres et les trous sont créés par paires et sont annihilés par paires, il doit exister une population égale de nombre de trous piégés au niveau CR . [McK1985]

- la température T est augmentée en fonction linéaire avec le temps t selon la relation:

$$T = \beta t + T_0 \quad (\text{I-8})$$

Où T_0 est la température initiale et $\beta = \frac{dT}{dt}$ est une constante appelé la vitesse de chauffage (K/s).

L'équation (I-6) est représentée graphiquement dans la figure I.12

- L'intensité I_{TL} de la thermoluminescence est proportionnelle à la densité de centres qui se recombinent cette intensité est donné par :

$$I_{TL}(t) = \frac{dm}{dt} \quad (I-9)$$

$$I_{TL}(t) = \frac{dm}{dt} = - \left(\frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \right) \quad (I-10)$$

D'où

$$I_{TL}(t) = \frac{dm}{dt} = - \left(\frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \right) = A_m (M - m)n_c \quad (I-11)$$

Cette intensité est proportionnelle à la concentration des électrons (n_c) dans la bande de conduction et la concentration des trous piégés dans les centres de recombinaison (m).

Pour résoudre analytiquement cette équation quelques approximations sont nécessaires ;

I.7.3. Cinétique du premier ordre (Hypothèse de RANDALL et WILLKINS)

Randall et Wilkins [Ran1945], ont proposés une cinétique du premier ordre où la probabilité de repiègeage est négligeable ($A \approx 0$) et la concentration des électrons dans la bande de conduction (n_c) est faible devant la concentration des électrons piégés (n) ($n_c \ll n$, $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$).

Les équations (I-5) et (I-11) deviennent respectivement :

$$\frac{dn}{dt} = -pn \quad (I-12)$$

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} \quad (I-13)$$

A partir des équations précédentes l'intensité I_{TL} du premier ordre s'écrit :

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = pn \quad (I-14)$$

avec $p = s \cdot e^{(-E/kT)}$ probabilité de dépiégeage et $\frac{dn}{dt} = -pn \Rightarrow \frac{dn}{n} = -pdT = \frac{-s}{\beta} dT$
 $(dT = \frac{dT}{\beta})$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{-p}{\beta} dT \quad (I-15)$$

En intégrant cette dernière relation on trouve :

$$n = n_0 e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT \right]} \quad (I-16)$$

de l'équation (I-14) on obtient :

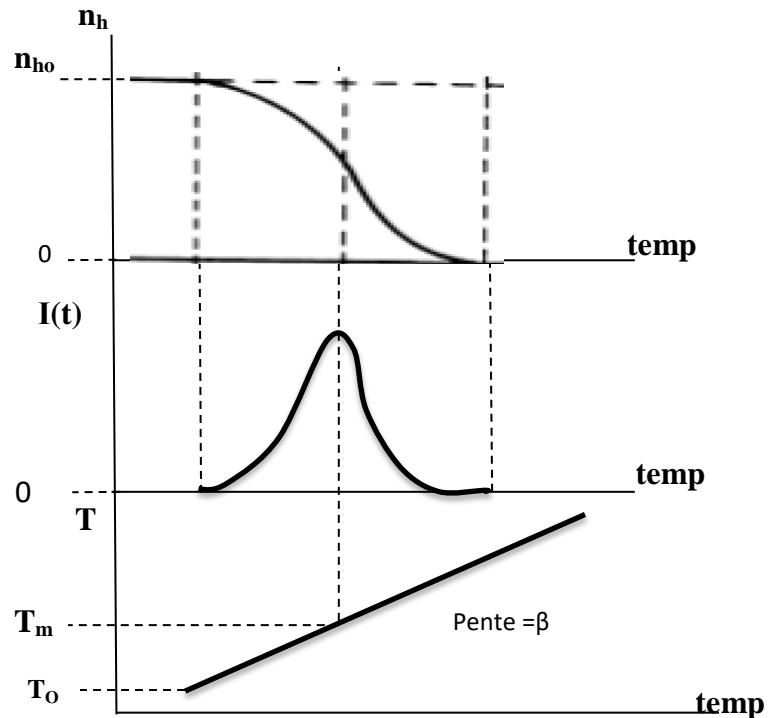
$$I_{TL} = pn = n_0 s e^{(-E/kT)} e^{\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT \right]} \quad (I-17)$$

La courbe de thermoluminescence I_{TL} en fonction de la température prend une forme asymétrique dans la cinétique du premier ordre (figure I-12). [BÖh1971]

À mesure que la température augmente, les électrons sont libérés et une recombinaison a lieu, réduisant la concentration des trous piégés et augmentant l'intensité de la thermoluminescence.

Au fur et à mesure que les pièges à électrons se vident, le taux de recombinaison diminue et donc l'intensité de la thermoluminescence diminue en conséquence. Cela produit le pic caractéristique de thermoluminescence.

Figure I-12: La Relation entre l'intensité de thermoluminescence $I(t)$ et le nombre de trous piégés aux centres de recombinaison. La relation linéaire entre la température le temps pendant le chauffage.



I.7.4. Cinétique du deuxième ordre (Hypothèse de Garlick et Gibson)

Garlick et Gibson [Gar1948] ont proposé l'expression où la probabilité de repiégeage et de recombinaison sont presque égale ($A \approx A_m$), alors l'expression de l'intensité de TL devient :

$$I_{TL} = \frac{pn^2}{N} = -\frac{dn}{dt} \quad (I-18)$$

D'où l'intensité de TL dans le cas de la cinétique du deuxième ordre est donnée par : [Gar1948]

$$I_{TL} = \frac{n_0^2 s.e^{-E/kT}}{N \left[1 + \frac{s.n_0}{\beta N} \int_{T_0}^T e^{-E/kT} dT \right]^2} \quad (I-19)$$

La courbe de thermoluminescence I_{TL} en fonction de la température prend une forme symétrique dans la cinétique du deuxième ordre.

I.7.5. Cinétique d'ordre générale (Hypothèse de May et Partridge)

Selon la cinétique du deuxième ordre, L'équation $I(t)$ pourrait être réécrite comme suit

$$I(t) = s'' n \exp(-E/kT)$$

avec $s'' = s'n$ étant équivalent à s dans le cas de la cinétique du premier ordre (avec $S` = S/R.N$ OU $S` = S/N$ avec $R=1$).

Parce que la position du pic (T_m) dépend non seulement de E mais aussi de s (ou s'') alors si n devait varier, on peut voir qu'un pic de premier ordre restera dans la même position pour différentes valeurs de n , mais le pic de second ordre se déplacera vers des températures plus élevées à mesure que n diminue en raison de la variation de s'' .

. Dans plusieurs recherches ont signalé que le pic ne correspond pas à sa forme réel , se conformer aux courbes de TL du premier ou du deuxième ordre attendues. Cela a conduit May & Partridge (1964) à suggérer un cas « d'ordre général ».

May et Partridge [May1964] ont à leur tour proposé une relation empirique permettant d'exprimer l'intensité de TL dans le cas d'un ordre de cinétique b quelconque:

$$I_{TL}(t) = -\frac{dn}{dt} = s'.n^b e^{(-E/kT)} \quad (I-20)$$

Avec $s' = \frac{s}{N}$ Facteur pré exponentiel. Le facteur s' est lié au facteur de fréquence s'' par la relation : [May1964]

$$s'' = s'.n_0^{(b-1)} \quad (I-21)$$

D'où l'expression intégrée de la thermoluminescence dans le cas d'un ordre général est donnée par : [May1964]

$$I_{TL} = n_0 s'' e^{(-E/kT)} \left[\frac{(b-1).s''}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (I-22)$$

Cette relation empirique proposée par *May et Partridge* est valable pour tout ordre cinétique.

I.8. Intensité thermoluminescence et paramètres de piégeages

L'intensité thermoluminescence ($I-TL$) varie en fonction de la température (T), la concentration des électrons piégés (n_0), la vitesse de chauffage (β), l'énergie d'activation (E), le

facteur de fréquence (s_0) et l'ordre cinétique (b). Les trois derniers paramètres caractérisent le centre piégeage.

I.8.1. Evaluation des paramètres de piégeage E, s, b

Un centre de piégeage est caractérisé par son énergie d'activation (E), son facteur de fréquence (s_0) et l'ordre cinétique (b) qui est lié à la forme du pic de TL.

Nous nous intéressons à présent à la détermination, des trois paramètres permettant de caractériser quantitativement les défauts ponctuels (E, s_0, b). La détermination de ces paramètres renseigne entre autre sur la stabilité d'un défaut et le mécanisme de dépiégeage. Pour évaluer les paramètres de piégeages (E, s_0 et b) à partir des courbes I-TL quatre méthodes sont utilisées .

I.8.2. Méthode de Chen

Chen utilise un facteur géométrique μ_g , défini par Halperin & Braner (1960) comme $\mu_g = \delta/\omega$. La méthode est basée sur la forme géométrique du pic de TL et dépend donc de l'ordre de cinétique(b), cette méthode utilise trois points de la courbe, il s'agit des deux températures à mi-hauteur (T_1 et T_2) et la température du maximum T_m (Figure I-13). A partir de cette forme trois paramètres géométriques sont déterminés (ω, τ, δ) : $\omega = T_2 - T_1$, $\tau = T_m - T_1$ et $\delta = T_2 - T_m$. [Hal1960]

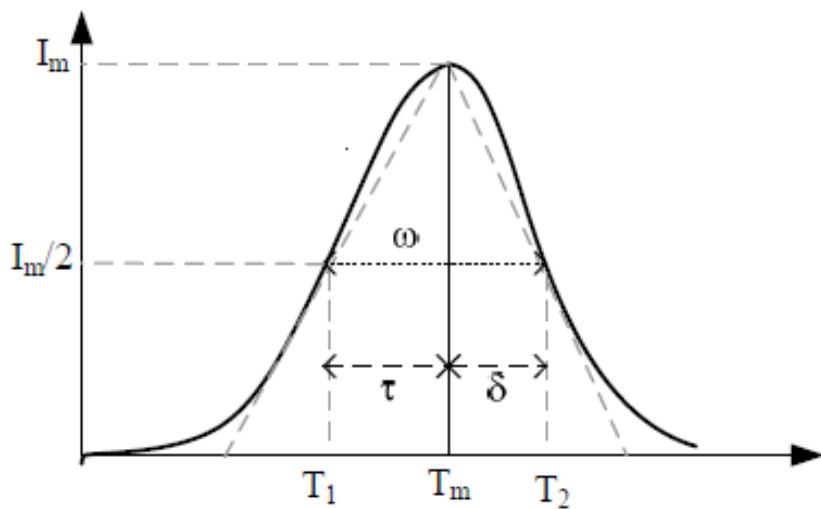


Figure I-13: Paramètres géométriques (ω, τ, δ) pour un pic I_{TL} « Méthode de Chen ».

Les trois équations proposées par *Chen* pour la détermination des paramètres de piégeages (E , s_0 , b), s'appliqueent facilement dans le cas des pics isolés, souvent les pics de TL se chevauchent d'où l'application s'arrive difficile :

I.8.2.a. Energie d'activation E

Cette énergie est obtenue par la relation si dessous [Kad2011, She1972, Kiv1977]:

$$E = c_\alpha \times (kT_m^2/\alpha) - b_\alpha \times (2kT_m) \quad (\text{I-23})$$

L'indice α représente les paramètres géométriques (ω , τ , δ).

Les valeurs des deux coefficients C_α et b_α de l'équation (II-23), sont listées dans le tableau I-1 ci-dessous pour un ordre cinétique quelconque :

Tableau I.1: Les valeurs des coefficients C_α et b_α

A	C _{α}	b _{α}
τ	1.51+3.0 (μ_g -0.42)	1.58+4.2 (μ_g -0.42)
δ	0.98+7.3 (μ_g -0.42)	0
ω	2.52+10.2 (μ_g -0.42)	1

I.8.2.b. L'ordre cinétique b

L'Abaque proposé par *Chen* (Figure I-14), permet la détermination de l'ordre cinétique (b) à travers l'allure du facteur géométrique (μ_g) en fonction de l'ordre cinétique (b) [Mck1985] : $\mu_g=f(b)$

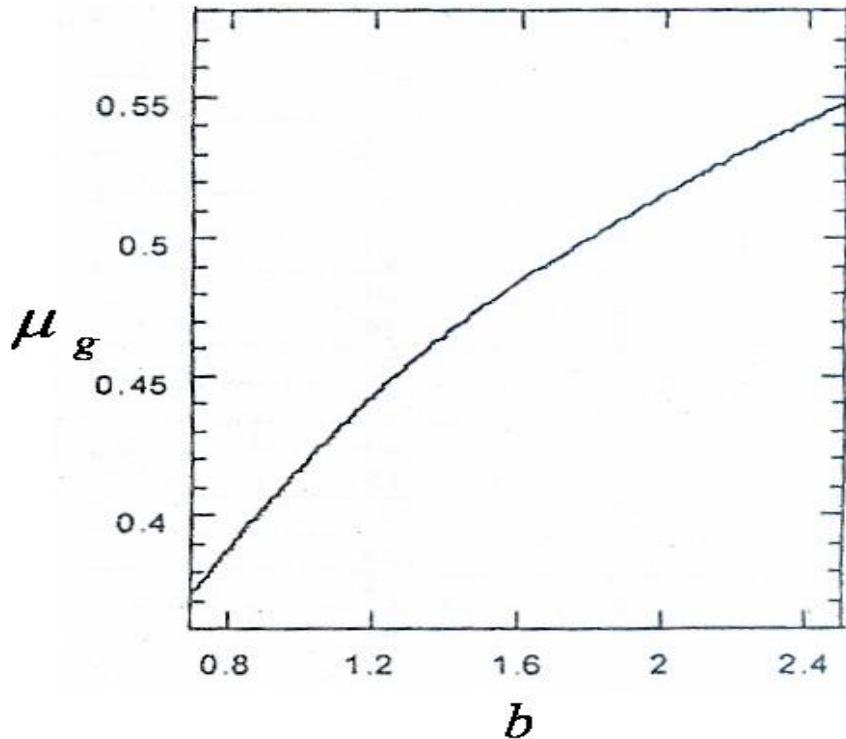


Figure I-14: Abaque de Chen $\mu_g=f(b)$, donnant la valeur de facteur géométrique μ_g en fonction de l'ordre de cinétique b .

I.8.2.c. Facteur de fréquence s_0

En connaissant l'énergie d'activation (E) et l'ordre cinétique (b), le facteur de fréquence (s_0) est donné par la relation si dessous :

$$s_0 = \frac{\beta E}{kT_m^2} e^{(-E/kT_m)} \left[1 + (b-1) \left(\frac{2kT_m}{E} \right) dT \right]^{-1} \quad (\text{I-24})$$

I.8.3. Conclusion

La thermoluminescence (TL) comme une technique d'investigation favorisée pour la caractérisation approfondie des matériaux phosphorescents. Nous avons exploré comment la TL fournit des informations essentielles sur les défauts ponctuels présents dans le réseau cristallin, ces impuretés ou lacunes qui jouent un rôle très important dans les propriétés optiques des matériaux. L'exposition d'un cristal à un environnement radiatif initie la formation et le piégeage d'électrons et de trous au niveau de ces défauts.

Les phénomènes thermo-stimulés, tels que la conductivité thermo-stimulée (TSC) ou la luminescence optiquement stimulée (OSL), qui, combinés à la TL, offrent une approche intéressant pour une identification et une caractérisation plus fines des défauts ponctuels.

L'analyse des courbes de TL, en particulier, permet de déduire des paramètres de piège comme l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Ces informations sont cruciales pour comprendre les mécanismes de piégeage et de dépiégeage des charges.

Références bibliographiques

- [Adi1956] Adirovitch, E. I. (1956). J. Phys. Rad., 17, 705. Adirovitch, E. I. (1956).
- [Agu1988] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials Academic press, 1988.
- [Brä1979] Bräunlich, P. (ed.) (1979). Thermally stimulated relaxation in solids. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [Ben1998] M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, J. Thermal Analysis, 51, 913-922 (1998).
- [BÖh1971] BÖhm, M. & Scharmann, A. (1971a). *Phys. Stat. Sol. (A)*, 4, 99.
- [Brä1966] Bräunlich, P. & Scharmann, A. (1966). *Phys. Stat. Sol.*, 18, 307.
- [Che1981] Chen, R. & Kirsh, Y. (1981). Analysis of thermally stimulated processes. Pergamon Press, Oxford.
- [Cur1960] Curie, Luminescence in crystals, Methuen, London (1960)
- [Gal1971] Galkin, G.N., Kharakhorin, F.F. & Shatkovskii, E.V. (1971). *Soy. Phys.-Semicond.*, 5, 387.
- [Gar1945] Garlick, G.F.J. & Wilkins, M.H.F. (1945). *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 184, 408.
- [Gar1948] G. F. J. Garlick, A. F Gibson, *Proc. Phys. Soc.*, 60 (1948) 574-590.
- [Hal1960] A. Halperin, A. A. Braner, *Phys. Rev.*, 117 (1960) 408.
- [Jab1935] Jablonski, A. (1935). *Z. Phys.*, 94, 38.
- [Joh1939] Johnson, R.P. (1939). *J. Opt. Soc. Am.*, 29, 387.
- [Kad 2011] A. Kadari, Etude et modélisation des défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium par thermoluminescence (TL). Thèse, Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, (2011).
- [Kao1981] Kao, J.C. & Hwang, W. (1981). Electrical transport in solids.

- Pergamon Press, Oxford.
- [Kit1998] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7ème édition, Dunod, 1998
- [Kiv1977] Kivits, P. & Hagebeuk, H.J.L. (1977). J. Lumin., 15, 1.
- [Kla1946] Klasens, H.A. (1946). Nature, 158, 306.
- [Mar1979] Martini, A. & Harbison, SA (1979). An introduction to radiation protection. Chapman & Hall, New York, London
- [May1964] C. E. May, J. A. Partridge, Thermoluminescence in solids and applications, J. Chem. Phys. 40 (1964) 1401-1409
- [McK1985] S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [PET2007] Aurélie PETITFILS, Propriétés thermoluminescentes du Diamant CVD. Applications à la dosimétrie des rayonnements ionisants. Université Toulouse – Paul Sabatier, 2007.
- [Qué1988] Y. Quéré, Physique des référances, Ellipses, Paris, 1988
- [Ran1945.a] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. Lond. 184, 366 (1945)
- [Ran1945.b] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins, Proc. Roy. Soc. Lond. 184, 390 (1945)
- [Sch1951.a] SchÖn, M. (1951a). Z. Naturforsch, 6a, 251.
- [Sch1951.b] SchÖn, M. (1951b). Naturwiss, 38, 235.
- [She1972] Shenker, D. & Chen, R. (1972). J. Comput. Phys., 10, 272.
- [Wil1978] Williams, E.W. & Hall, R. (1978). Luminescence and the light emitting diode. Pergamon Press, Oxford.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES BORATES

(Li₂B₄O₇)

II.1.Introduction

Le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) est l'un des matériaux les plus importants pour la dosimétrie TL des rayonnements ionisants. Dans ce chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Les propriétés optiques, les applications de ce composé ainsi que les défauts ponctuels fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

II.2.Le tétraborate de lithium

Le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) représente un excellant matériau attractif dans le domaine de la dosimétrie personnelle des photons en raison de son numéro atomique effectif ($Z_{\text{eff}} = 7.3$). [Men2018, Ada2009].

Les nanoparticules $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est utilisé depuis longtemps pour mesurer les rayonnements ionisants dans le domaine de la dosimétrie par thermoluminescence. Un autre domaine d'application important de ce composé dosimétrique est la détection des neutrons, car ses deux isotopes ^6Li et ^{10}B présentent de grandes sections efficaces pour les neutrons thermiques [Ya 2004]. De nombreux matériaux thermoluminescents à base de bore ont été étudiés par plusieurs auteurs [Bul2019, Ogl2020].

II.3.Propriétés physico-chimiques du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Un très grande nombre de matériaux ont été synthétisée par les chercheurs dans le but de l'utilisation on technologies optoélectroniques et photoniques [Mou2013]. Parmi ces matériaux, on peut citer les cristaux:

- $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) et KH_2PO_4 (KDP) ;
- Les ferroélectriques (ABO_3) tels que LiNbO_3 (LN) et KNbO_3 (KN) ;
- KTiOAsO_4 (KTA) et KTiOPO_4 (KTP), CsTiOAsO_4 (CTA) et RbTiOAsO_4 (RTA);
- Les borates et oxo-borates : $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (β -BBO), $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) , LiB_3O_5 (LBO),
, $\text{GdCa}_4(\text{BO}_3)\text{O}$ (GdCOB) et $\text{YCa}_4(\text{BO}_3)\text{O}$ (YCOB) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB).

Pour choisir un matériau ou un autre sa dépend du dispositif dans lequel il sera intégré. Donc il dépend a des caractéristiques du matériau essentielles telles que par exemples sa capacité de conversion et sa transparence ou sa qualité optique. [Mou2013] .

Parmi les cristaux utilisés dans le domaine de la dosimétrie il y a les borates ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

On appelle borate un cristal constitué principalement de liaisons B-O et donc de groupe boraté. L'atome de bore peut relie avec trois ou quatre atomes d'oxygène (O) servir à la formation des groupes BO_3 , BO_4 et même d'autre groupes comme :

$(\text{B}_3\text{O}_6, \text{B}_3\text{O}_7, \text{B}_3\text{O}_8, \text{B}_5\text{O}_{10}, \text{B}_5\text{O}_{12}, \text{B}_5\text{O}_{13}, \dots)$ [Xue 2000, Mou 2013].

L'union entre l'atome de bore et d'oxygène créer des structures de sp^2 et sp^3 , qui peut former les groupes $[\text{BO}_3]^{3-}$ et $[\text{BO}_4]^{5-}$. La figure ci-dessous (**Figure II-1**), présente les deux principales structures élémentaires $[\text{BO}_3]^{3-}$ et $[\text{BO}_4]^{5-}$.



Figure II-1: Structures trigonale de $[\text{BO}_3]^{3-}$ et tétraédrique de $[\text{BO}_4]^{5-}$ [Mou2013].

- La structure de $[\text{BO}_3]^{3-}$ est une trigonale bidimensionnel (plane)
- La structure de $[\text{BO}_4]^{5-}$ est une structure tétraédrique tridimensionnelle.

II.3.1.La structure de LTB

Le tétraborate de lithium (LTB) découvert par KROGH-MOE en 1962, la structure de LTB est formée par le groupe de B_4O_7 (**Figure II-2**), de même il est constitué par deux tétraèdres (BO_4), chaque deux tétraèdre lié par un atome d'oxygène, qui forment le B_2O_7 . En trouve que dans ce groupe chaque BO_3 forme un triangle et chaque deux triangle lies par un atome d'oxygène. L'atome de lithium est situé dans un tétraèdre [Abd2002].

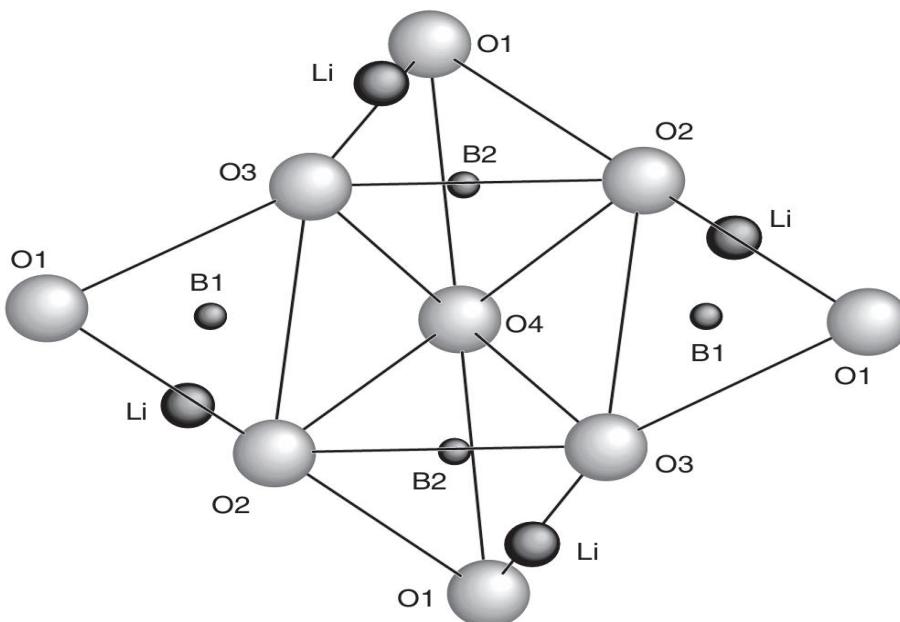


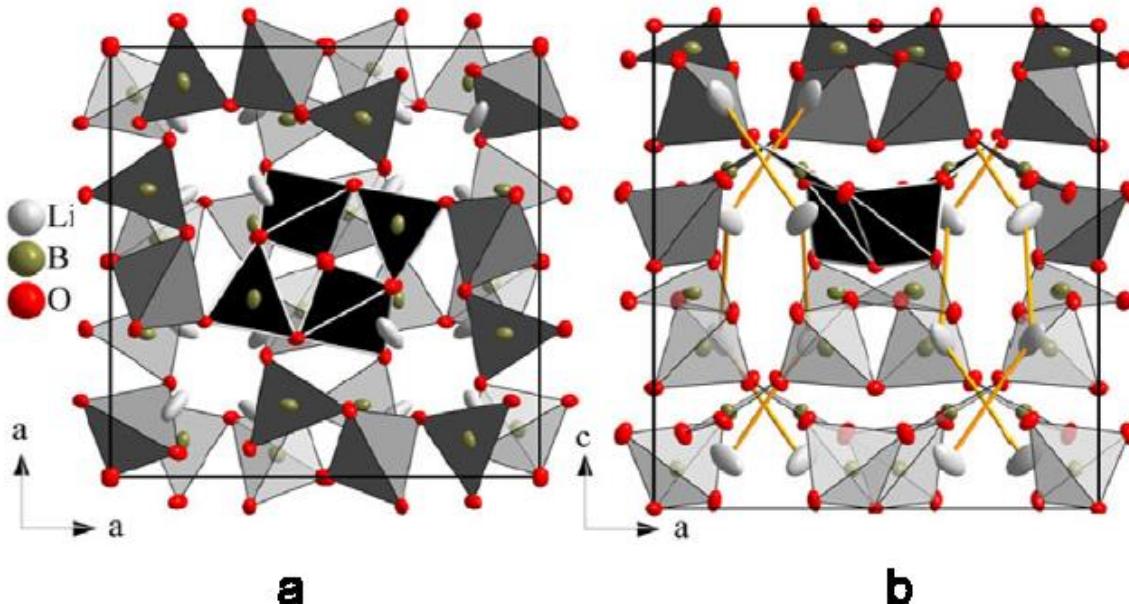
Figure II-2: La structure de LTB [Hol2007]

Tableau II.1 : Propriétés structurales du LTB [Abd2002]

Distance moyen entre les atomes (Å)	Li-O : 2,06 Li-Li : 2,86	B-O : 1,4 O-O : 2,38
Maille élémentaire(Å)	Z=8 ; a=9.477 ; c=10.286	
Groupe ponctuel	Quadratique 4mm , C_{4V}^{12}	
Température de fusion	917°C	
Coefficient de dilatation thermique $a_{20} < T < 30^\circ\text{C}$	$\alpha_{11} = 11.1 \cdot 10^{-6} /^\circ\text{C}$ $\alpha_{33} = -3.7 \cdot 10^{-6} /^\circ\text{C}$	
Densité	2430 m ³	

II.33.2.Propriétés cristallographiques

Le $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est connu depuis 1962 mais ses propriétés optiques ont été étudiées réellement que depuis 1982. Le LTB cristallise dans le réseau quadratique (tétragonale) avec son groupe d'espace I41cd (4mm). Son réseau cristallin est déterminé par le groupement $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$. Les **Figure II-3.a** et **Figure II-3.b** présentent respectivement des vues du LTB mettant en évidence l'unité structurale $(\text{B}_4\text{O}_7)^{2-}$ ainsi que les chaînes de Li. [Mou 2013]


Figure II-3: Vues schématiques de la structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [Trot2011]

II.3.3.La conductibilité

L'emplacement des ions Li^+ est non symétrique dans la liaison O-Li-O [ali1999] là où on distingue deux niveaux de potentiel. Les ions de Li^+ peuvent sauter d'une position à l'autre la longue de l'axe C, ce mouvement en chaîne de plusieurs ions crée des lacunes qui présentent une conductibilité vers un seul sens, la conductibilité ionique du Li^+ de $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}/\text{m}$

[Rad1991] qui permettre au LTB d'être parmi les bonnes matériaux utilisés dans la fabrication des batteries à base de lithium.

II.3.4.La piézoélectricité

Le LTB est connu comme un cristal piézo-électrique [BHA1985, Tak1997] ; les matériaux piézoélectriques ont utilisés dans les actionneurs ou les capteurs à cause de leur aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Ces matériaux peuvent être utilisés dans différentes applications comme les mécanismes d'injection, les moteurs piézoélectriques, les sonars. L'activité de ces matériaux est liée au fait qu'ils présentent une polarisation macroscopique due à l'existence d'un moment dipolaire.

II.3.5.L'effet électro-optique

Le $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ est un cristal uniaxe (-) ou l'axe cristallographique (c) est parallèle avec l'axe optique et les axes (a) et (b) correspondent aux direction 'X' et 'Y'. Puisque il y a une grande différence d'électronégativité entre l'atome de B (2.04) et l'atome de O (3.44) donne une liaison polaire (B – O). L'excellent résistance aux rayonnements laser et le seuil du dommage optique important du LTB attribuée à son grande largeur de gap, nous informe qu'il y a relativement peu de défauts dans le cristal [Sug1998a].

Le domaine de transparence et le seuil du dommage optique du LTB lui permet d'être un bon candidat pour les applications optiques devant d'autres cristaux optiques. Dans le tableau ci-dessous (Tableau II- 2) suivant une comparaison entre le LTB et quelque cristaux optique , pour montre la supériorité de LTB au niveau de domaine de transparence et le seuil du dommage optique .

Tableau II.2 : Domaine de transparence et le seuil du dommage optique de LTB [Abd2002] .

	(LBO) LiB_3O_5	LiIO_3	KTiOPO_4 (KTP)	LTB
Domaine de transparence (nm)	155 – 3200	300 - 6000	350 – 4500	150 - 3500
seuil du dommage optique(GW/cm^2)	< 0.9	0.12	1	40

II.3.6.Propriétés acoustiques

L'importance de LTB dans le domaine acoustique est dans les dispositifs de communication comme les filtres et les résonateurs, sur tout avec les systèmes sans fil qui utilisant la gamme de fréquence entre 10 MHZ et 1 GHZ. Les dispositifs d'ondes acoustique de surface et de volume (SAW et BAW) sont les plus prometteurs car ces dispositifs exigent des matériaux avec des propriétés spécifiques.

La comparaison de ces propriétés entre le LTB et d'autres matériaux acoustiques montre que le LTB est un bon matériau acoustique [Tak1997, Mae 1994, Ots 1995, Shio 1986, Hik1993]

Tableau II.3 : Propriétés acoustique du LTB [Abd2002] .

Direction	SAW		BAW	
	V (m/s)	k_s^2	V (m/s)	k
X	3873	0.009	7440	$k_{15} = 0.21$
Z	3510	0.012	5310	$k_{15} = 0.42$ $k_{15} = 0.093$

II.3.7.Propriétés photo- élastique

Sous l'effet d'une contrainte mécanique (e) l'indice de réfraction varié de manière analogue. Dans ce cas le tenseur photo-élastique [P] donné par la relation :

$$\delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = P_{ijkl} e_{kl} . \quad \text{II-1}$$

Les éléments de tenseur photo-élastique sont reliés aux éléments du tenseur piezo-optique par la relation matricielle suivant :

$$[P] = [\pi] [C] \quad \text{II-2}$$

π_{ijkl} : Les éléments du tenseur piezo-optique (dont l'ordre $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$).

C_{ijkl} : Les éléments du tenseur rigidité.

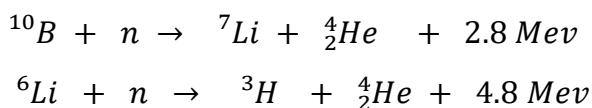
Les éléments du tenseur [C] reliés aux éléments du tenseur d'élasticité par l'équation :

$$S_{ij} C_{jk} = \delta_{ik} \quad \text{II-3}$$

δ_{ik} : le symbole de K

II.4.Applications du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)

- Les cristaux de haute qualité optique et stable sous une fluence neutronique élevée.
- Les cristaux de LTB peuvent être utilisés comme compteur proportionnel pour les flux de neutrons de l'ordre de $10^9 \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et les détecteurs fabriqués ont une sensibilité de $\sim 3.10^{-18} \text{ A (nv)}^{-1}$.
- Le LTB de simple cristal a été utilisé comme compteur proportionnel pour la mesure en ligne du flux neutronique dans le réacteur nucléaire de recherche APSARA à BARC, Inde, pour la première fois. Des tranches de monocristal de LTB ont été utilisées comme détecteurs, et le signal généré lors de l'interaction avec les neutrons thermiques ont été mesurés en mode courant continu. [San2007]
- Le schéma envisagé pour la détection des neutrons en utilise l'interaction des neutrons thermiques avec les deux atomes constituants de LTB donnée par les deux équations :



- La densité numérique (N) des molécules LTB est estimée à $8.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ utilisant la formule suivante:

$$N = \frac{N_A \times \rho}{M} \quad \text{II-4}$$

- où N_A : est le nombre d'Avogadro
- ρ : est la densité cristalline
- M :est le poids moléculaire de LTB.

Les concentrations de N_B et N_{Li} des isotopes individuels ${}^{10}\text{B}$ et ${}^6\text{Li}$, respectivement ont été calculés ont tenu compte de leurs abondances naturelles. [San2007]

II.5.Propriétés Thermoluminescentes du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) est un matériau thermoluminescent largement utilisé en dosimétrie des rayonnements ionisants à cause de ses propriétés intéressantes. Leurs propriétés thermoluminescentes ont été précédemment étudiées par plusieurs chercheurs [[Tür2007, Lak2011, Vib2013] l'influence du dopage (introduction des impuretés chimiques) sur ses ont été aussi étudié [Huy2008, Tür2007, Mih2013]

II.5.1.Le recuit (annealing)

Le but du recuit de pré-irradiation consiste à chauffer l'échantillon à une température spécifique pendant un certain intervalle de temps, avant de l'exposer aux radiations. L'objectif principal est d'effacer toute trace de dose de radiation antérieure, ou "dose de fond", qui aurait pu être absorbée par l'échantillon (par exemple, lors de son transport ou de son stockage). Cela permet de s'assurer que la mesure de la dose de radiation après l'exposition est précise. Il est important de ne pas confondre le recuit de pré-irradiation avec le recuit de post-irradiation, qui a lieu après l'exposition et avant la lecture de la dose. Le recuit de post-irradiation sert à réinitialiser le dosimètre pour une future utilisation. Le recuit de pré-irradiation, des échantillons $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ synthétisé sous forme de poudre ont été soumis à différentes températures de recuit de 200, 300, 400 et 500° C pendant des durées de 5, 10, 15, 30 et 60 min, respectivement [Lak2011]. Les échantillons recuits ont été irradiés par une dose test de 1 Gy émise par la source gamma de ^{60}Co ; et les courbes I-TL ont ensuite été observées. Il a été constaté que la condition optimale de recuit avant irradiation était de 300° C pendant 10 min, ce qui est en bon accord avec les résultats des autres chercheurs dans la littérature [Far2000, Lak2011].

II.5.2.Courbes de thermoluminescence (Glow curves)

Les courbes I-TL du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopé avec différents éléments (ions métalliques ou ions de terres rares) présentent généralement un ou plusieurs pics. Pour ce matériau $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, des pics I-TL sont fréquemment observés autour de 120 - 130° C et 200-240° C. Le pic principal souvent observé autour de 200 - 220° C, est considéré comme le pic dosimétrique stable [Lak2011].

La figure ci-dessous (Fig. II-4) montre les courbes I-TL du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nanocristallin synthétisé et un autre échantillon commercialisé, exposés à une dose gamma de 1×10^3 Gy provenant de la source de ^{60}Co . La courbe de I-TL de l'échantillon synthétisé présente un pic important à 108°C, et un petit pic à 210° C alors que l'échantillon commercialisé n'a qu'un seul pic à 270° C. L'apparition de deux pics pour l'échantillon synthétisé indique l'existence de deux types de sites de piégeage. [Loc2007]

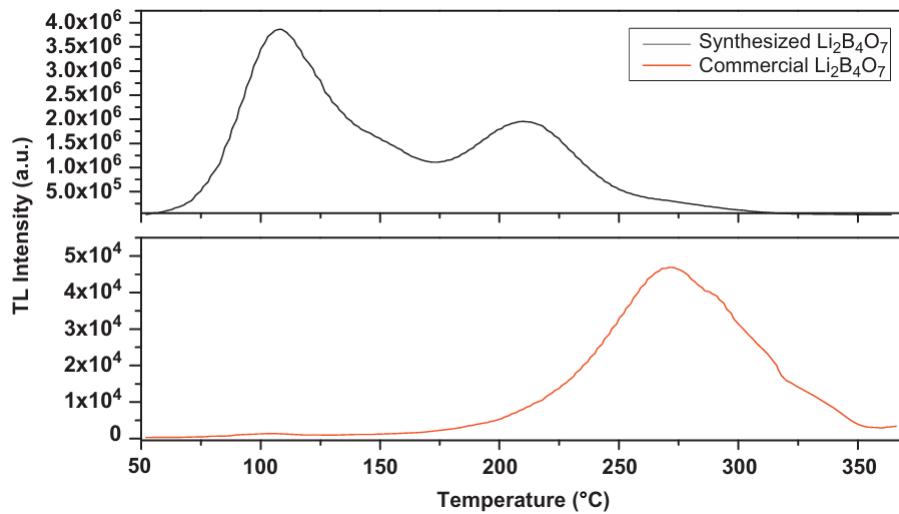


Figure II-4: Courbes I-TL du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ synthétisé et commercialisé irradiée avec un rayonnement gamma (γ) de 1×10^3 Gy. [Lak2011]

Les précédentes nanocristalline $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ synthétisée a été dopée avec du Cu (0,25% en poids) pour observer le rôle du dopant sur ses courbes de lueur TL et sa réponse TL.

Les courbes I-TL des nanoparticules $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pure et dopé avec des ions du cuivre (Cu^{2+}) exposé à une dose γ de 1×10^3 Gy sont présentées sur la figure II-5. [Huy2008, Lak2011]

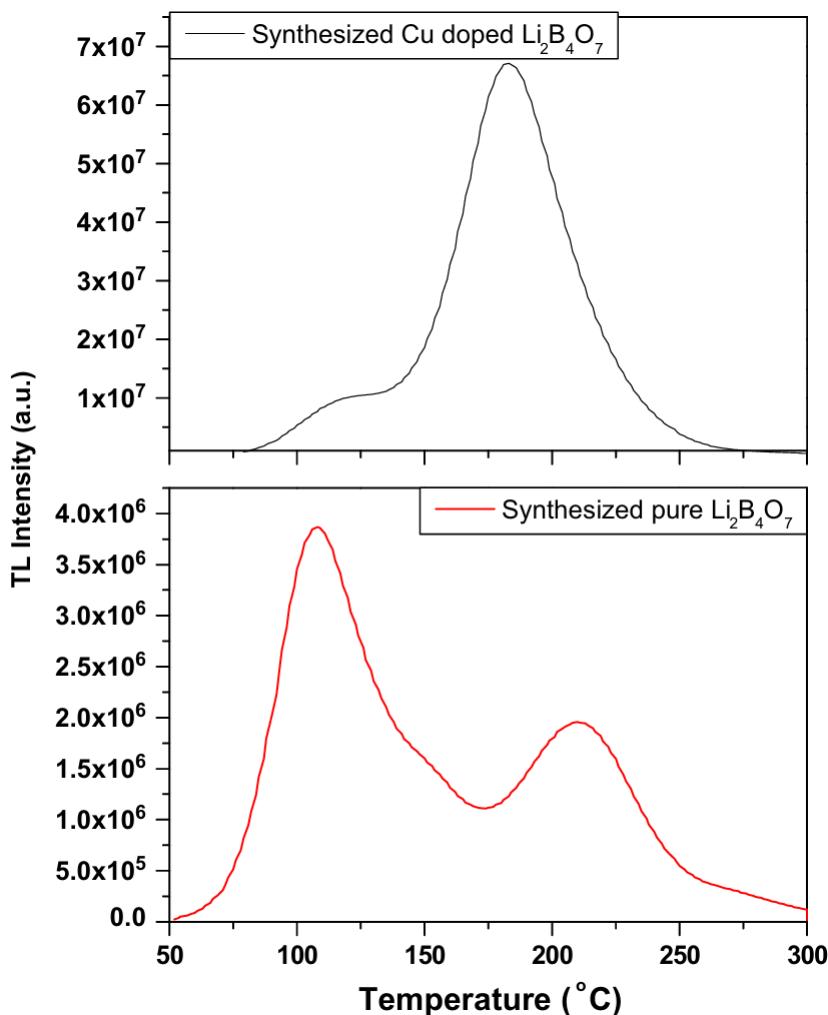


Figure II-5: Courbes I-TL du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pure et dopé avec des ions Cu^{2+} irradié avec une dose γ de 1×10^3 Gy. [Lak2011]

II.5.3. Paramètres de piège

Les paramètres de piège comme l'énergie d'activation (E) et le facteur de fréquence (s) sont cruciaux pour comprendre le comportement TL du matériau. Les énergies d'activation des pièges pour les pics dosimétriques du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopé sont généralement dans la plage de 1.1 à 1.8 eV. Ces paramètres sont souvent déterminés à l'aide des méthodes d'analyse des courbes I-TL.

Le tableau ci-dessous (Tableau II- 4) récapitule les paramètres de piège des matériaux $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ étudiés précédemant.

Tableau II-4: Paramètres de piège du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ étudiés précédemment

Substance	énergie d'activation (E) (ev)	Facteur de fréquence (s^{-1})	Position du pic TL principal($^{\circ}\text{C}$)	référence
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$	1.21	3.75×10^{11}	220	[Ekd2014]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$	0,58	/	170	[Emi2014]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag, P}$	$1.12 \pm 0,01$	$(7.61 \pm 0.08) \times 10^{11}$	173	[Tür2007]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$	1.10	$4.12 \cdot 10^{11}$	195.5	[Vib2013]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$	1.2	$7.87 \cdot 10^{11}$	226.9	[Vib2013]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Be}$	0.6	$7.9 \cdot 10^6$	177	[Mih2013]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu-Ag}$	1.002 0.942	3.12×10^{10} 2.05×10^8	(1er pics) 179 (2ème pics) 248	[Cru2016]
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$	0,92 0.91	1.78×10^8 1.42×10^8	(Method de PS) 218 (Method VHR) 218	[Gen2017]

II.6. Conclusion

le tétraborate de lithium dopé, avec le cuivre et l'argent ou certaines d'autres dopants, est un matériau thermoluminescent très prometteur en dosimétrie des rayonnements grâce à sa haute sensibilité et sa réponse linéaire à la dose. Les recherches continuent pour optimiser ses propriétés et explorer de nouvelles applications.

Références bibliographiques

- [Abd2002] Abdelbaki Elbelrhit Elalaoui : Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques du étraborate de Lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) , Université Paul Verlaine - Metz, 2002.Français.
- [Ada2009] V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, I.M. Teslyuk, The crystal structure of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ compound in the temperature range 10–290K, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009) 869–873.
- A.E.aliev I.N. kholmanov Study of the thermoelectric power in amorphous
- [ali1999] and single crystalline lithium tetraborate– Li_2O^{+2} B_2O_3 , Solid State Ionics. 118, (1999), 111-116
- [BHA1985] A. S. BHALLA, L. E. CROSS, R. W. WHATMORE : Pyroelectric and piezoelectric properties of Lithium Tetraborate single crystal, Jap. J. App. Phy., 24-22 (1985) 727-729.
- [Bul2019] K. Bulcar, N. Kucuk, M. Topaksu, N. Can, Thermoluminescence spectra of Tm doped ZnB_2O_4 phosphor prepared via a wet-chemical synthesis, Applied Radiation and Isotopes 147 (2019) 177-181
- [Cru2016] E. Cruz-Zaragoza, C. Furetta, J. Marcazzó, M. Santagob, C. Guarneros, M. Pacioe, R. Palominof. / Journal of Luminescence 179 (2016) 260–264
- [Ekd2014] E. Ekdal^{a,*}, T. Karali^a, A. Kelemen^b, M. Ignatovych^c, V. Holovey^d, C. Harmansah^e. Radiation Physics and Chemistry 96 (2014) 201–204
- [Emi2014] V. Emir Kafadar*, R. Güler Yildirim, H. Zebari, D. Zebari Thermochimica Acta 575 (2014) 300– 304
- [Far2000] N.A. El-Faramawy, S.U. El-Kameesy, A. El-Agramy, G.E. Metwally, Radiat. Phys. Chem. 58 (2000) 9.
- [Gen2017] M. Gencay Celik un , Aysen Yilmaz a, b, *, A. Necmeddin Yazici. Mesures de rayonnement 102 (2017) 16e26
- [Hik1993] K. Hikita, T. Suetsugu, H. Iizuka and al : tuning of a surface acoustic wave resonator formed of Lithium tetraborate substrate combined with piezoelectric ceramic element, Jap. J. App. Phy. 32-6A (1993) 2762-2767.

- [Hol2007] V.M. Holoveya, , V.I. Sideyb, V.I. Lyamayeva, P.P. Pugaa. Journal of Luminescence 126 (2007) 408–412
- [Huy2008] B.T. Huy, V.X. Quang, H.T.B. Chau, J. Lumin. 128 (2008) 1601–1605
- [Lak2011] Lakhwant Singha, Vibha Chopraa, S.P. Lochabb. / Journal of Luminescence 131 (2011) 1177–1183
- [Loc2007] S.P. Lochab, A. Pandey, P.D. Sahare, R.S. Chauhan, N. Salah, R. Ranjan, Phys. Status Solidi (a) 204 (2007) 2416.
- [Mae 1994] M. Maeda, H. Tachi, K. Honda, I. Suzuki : dielectric, elastic and piezoelectric properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal in the tempperture range 4K to 900K, Jap. J. App. Phy. 33 (1994) 1965-1969.
- [Men2018] D. Mendoza-Anaya, A. González-Romero, O. Ávila, P.R. González, L. Escobar-Alarcón, Thermally stimulated luminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu},\text{Ag},\text{P+PTFE}$, Journal of Luminescence 204 (2018) 176–181.
- [Mih2013] Mihkel Kerikmäea,* , Mikhail Danilkina, Aime Lusta, Vitali Nagirnyib, Lembit Pungb, Arno Ratasa, Ivo Rometb, Viktor Seemanb.Radiation Measurements 56 (2013) 147e149
- [Mou2013] Mourad Bourezzou , “Caractérisation de nouveaux orates pour le doublagede réquence aux longueurs d’ondes VUV:endommagement optique” , Université de Lorraine, 2013.Français.
- [Ogl2020] M. Oglakci, M. Topaksu, N. Can, Thermoluminescence glow curves of beta irradiated $\text{NaBaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ phosphor synthesized by combustion method, Sensors and Actuators A 315 (2020) 112299
- [Ots 1995] K. Otsuka, M. Funmi and, al : Design and evaluation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ surface acoustic wave filter, Jap .J.App. phy. 34 (1995) 2646-2649.
- [Ozd 2018] A. Ozdemir, N. Can, K. Kurt, Z. Yeginil, Optically Stimulated Luminescence (OSL) dosimetric properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag},\text{Gd}$ and its relationship with thermoluminescence (TL) glow-curves, Journal of Alloys and Compounds 751 (2018) 159-169.
- [Sug1998a] T. Sugawara, R. komatsu, S. Uda : Surface damage and radiation resistance of Lithium Tetraborate, single cristal, optical Materials 13 (1998) 225-229.

- [San2007] Sangeetaa, K. Chennakesavulua, D.G. Desaia, S.C. Sabharwala , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 571 (2007) 699–703
- [Shio 1986] T. Shiosaki, M. Adachi and al : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, IEEE (1986) 455-464.
- [Tak1997] M.Takeuchi, H. Odagawa, M. Tanaka, K. Yamanouchi :Low-loss surface acoustic wavefilter on natural-single phase unidirectional transducer orientations of a $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ substrate,Jap.J.App.Phy. 36(1997) 3091-3095.
- [Türk 2007] A.(Türkler) Egea, E. Ekdala, T. Karalia, Radiation Measurements 42 (2007) 1280 – 1284
- [Vib2013] Vibha Chopraa, Lakhwant Singha,n, S.P. Lochabb. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 717 (2013) 63–68
- [Xue 2000] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers “Nonlinear optical properties of borate crystals”, , Solid State Communications, vol. 114, n° 1, pp. 21-25 (2000)
- [Ya 2004] V. Ya, V. Burak, T. Adamiv, I.M. Teslyuk, V.M. Shevel, Optical absorption of isotopically enriched $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals irradiated by thermal neutrons, Radiation Measurements 38 (2004) 681-684.

CHAPITRE III:

PROCEDES DE SYNTHESE

ET TECHNIQUE DE CARACTERISATION

III.1.Introduction

Les propriétés physico-chimiques du tétraborate de lithium uniques découlent intrinsèquement de sa structure cristalline et de ses défauts ponctuels. Afin de sonder en profondeur ces caractéristiques fondamentales, ce chapitre propose une exploration sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

III.2.Procédés de synthèse des nano-composites

III.2.1.Le procédé Sol –gel

La méthode Sol-gel a été réalisée pour la première fois par Ebelmen [Dim2008] en 1845. Il a utilisé cette méthode pour la transformation de l'acide silicique sous air humide en verre solide et transparent.

Le procédé Sol-gel constitue de nos jours une des méthodes de synthèse par chimie douce les plus utilisées pour la préparation des oxydes de silicium notamment poreux, de titane et de fer.

Le principe de ce procédé de synthèse est basé sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température ambiante, qui mènent à la formation de réseaux oxydes. Ce procédé est très intéressant grâce à des avantages qui sont :

- La facilité de mise en œuvre.
- Leur capacité à produire aussi bien des poudres fines que des couches minces.
- La possibilité de contrôler leur porosité.

Le mot sol-gel est composé de deux mots : ***Un sol*** est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Les particules solides étant plus denses que les liquides, il est nécessaire, pour que les particules restent dispersées, que leur taille soit suffisamment petite (diamètre de 1 à 100 nm) pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. [Pie1992], ***Un gel*** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé à travers du milieu liquide d'une manière stable (un solide semi-rigide). Un précipité est le résultat de la formation d'agglomérats séparés et denses, dans des conditions où ils ne peuvent pas être dispersés d'une manière stable au sein de la solution. [Pie1992]

III.2.3.Principe

On distingue deux voies qui sont [Pie1992]:

- **la voie aqueuse** (ou colloïdale) : les précurseurs sont des sels ioniques inorganiques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse.

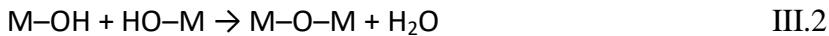
- **la voie métallo-organique** ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques, de formule générale $M(OR)_n$, dans des solutions souvent organiques.

Quelle que soit la voie qui on choisies, le mécanisme suit deux étapes :

- Une réaction d'hydrolyse au cours de laquelle une molécule d'eau réagit avec le précurseur pour former un groupement réactif $M-OH$, en libérant une molécule d'alcool ROH (alcoxydes) selon la réaction (III.1). La réaction suivez avec un contrôle du pH, par voie colloïdale, si on suit la voie polymérique en ajout de l'eau avec précision [Jol1994].



- La condensation des groupements hydroxyles conduisant à l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool (réactions (III.2) et (III.3)) [San1987, Liv1989].



Ces réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à la formation d'un sol, d'un gel constitué de chaînes $M-O-M (...M-O-M-O-M...)$ ou d'un précipité en fonction de leurs cinétiques.

Les gels formés ou les précipités (généralement c'est des amorphes), servent souvent d'intermédiaires réactionnels dont la calcination, après une l'étape de séchage, conduit à la phase oxyde visée. L'étape de séchage est très importante. Ainsi, si la méthode de séchage est classique, à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure, il résulte des xérogels (poudres). Les aérogels, qui conservent quasiment le volume du gel initial, dans des conditions hypercritiques, dans un étuve (autoclave) sous pression élevée. Leur densité est très faible et ils possèdent des surfaces spécifiques très élevées.

Les sols permettent d'élaborer également des couches minces, l'heure épaisseurs est comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres sa dépend de la méthode de dépôt utilisée. Elles peuvent présenter de grandes surfaces spécifiques et être éventuellement déposées sur des substrats de géométrie complexe. Les phases obtenues sont généralement amorphes ou faiblement cristallisées, un traitement thermique post-dépôt est nécessaire pour obtenir des

phases cristallines et aider le frittage de la couche mince mais la taille des particules va augmenter.

La voie sol-gel, qui permet l'obtention des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, permet à la formation des formes très différée.

À partir de la même solution avec un mode de séchage, le matériau final prend des formes très différentes ,matériaux denses ou massifs (de verres ou de céramiques), poudres, aérogels, fibres, composites, gels poreux ou membranes, et couches minces . pratiquement il existe plusieurs paramètres (surtout la température, le pH, la nature du précurseur et sa concentration et la nature du solvant) qui influencent sur la nature des produits obtenus à cause des vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est donc nécessaire de les contrôler pour obtenir le matériau sélectionné.

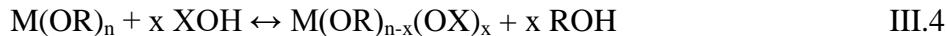
III.2.4.Contrôle des réactions d'hydrolyse et de condensation

III.2.4.1.Influence du pH

Dans plusieurs cas il est nécessaire de catalyser les réactions d'hydrolyse ou de condensation par L'ajout d'un acide ou d'une base. Dans le cas de la catalyse acide, l'hydrolyse est accélérée, ce qui conduit à des gels polymériques. Lorsque le cas est d'une catalyse basique, ce sont les réactions de condensation qui est favorisées et des gels colloïdaux sont alors obtenus. M. Mougenot [Mou2007] a étudié l'influence du pH sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation et il a montré que, selon le milieu acide ou basique, les produits sont totalement différents. En milieu acide, une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses est obtenue, tandis qu'en milieu basique des particules colloïdales se forment dans le cas où l'acidité du milieu est très élevée, les acides agissant alors comme inhibiteurs de la condensation [Liv1998]. Notons que le pH a également un effet sur la stabilité des sols. En effet, la charge à la surface des oxydes dépend essentiellement du pH. Au point de charge nulle (PCN), les particules ne sont pas chargées électriquement. (c.à.d. Il n'y a plus des forces répulsives entre les particules), ce qui conduit à la formation de précipités. Pour que le sol soit stable il faut donc s'éloigner du PCN par ajout un acide (H_3O^+) ou une base (OH^-) [Pie1992].

III.2.4.2.Modification chimique des précurseurs

Selon la réaction (III.4), la réactivité d'un alcoxyde peut être diminuée en le faisant réagir avec un modificateur , les modificateurs comme les alcools, les glycols, les acides carboxyliques, les hydroxyacides et les β-dicétones (qui sont formes de l'hydroxylés OH) [Liv1998].



III.2.4.3.Contrôle de la porosité

L'un des importants avantages de la voie Sol-gel est la possibilité de contrôler la porosité des matériaux obtenus grâce à l'utilisation de tensioactifs (molécules amphiphiles, composées de deux parties polaire une partie hydrophile et l'autre hydrophobe). Les molécules de tensioactif vont s'arranger en volume suivant différentes géométries (micelles), en fonction de la concentration en tensioactif et de la température. Les structures des micelles c'est du cristal liquide (ou mésophase). Des phases lamellaires, hexagonales ou cubiques peuvent se former [Cle1996]. L'auto-organisation des tensioactifs sont mises à créer une porosité uniforme comme les membranes poreuses ou dans la catalyse. Après L'élimination de la phase organique par traitement thermique, on obtient un matériau poreux, La taille des pores dépend notamment de la longueur de la chaîne carbonée du tensioactif [Kre1992, Bec1992]. Et de leur structure organisée.

III.3.Matériaux utilisés

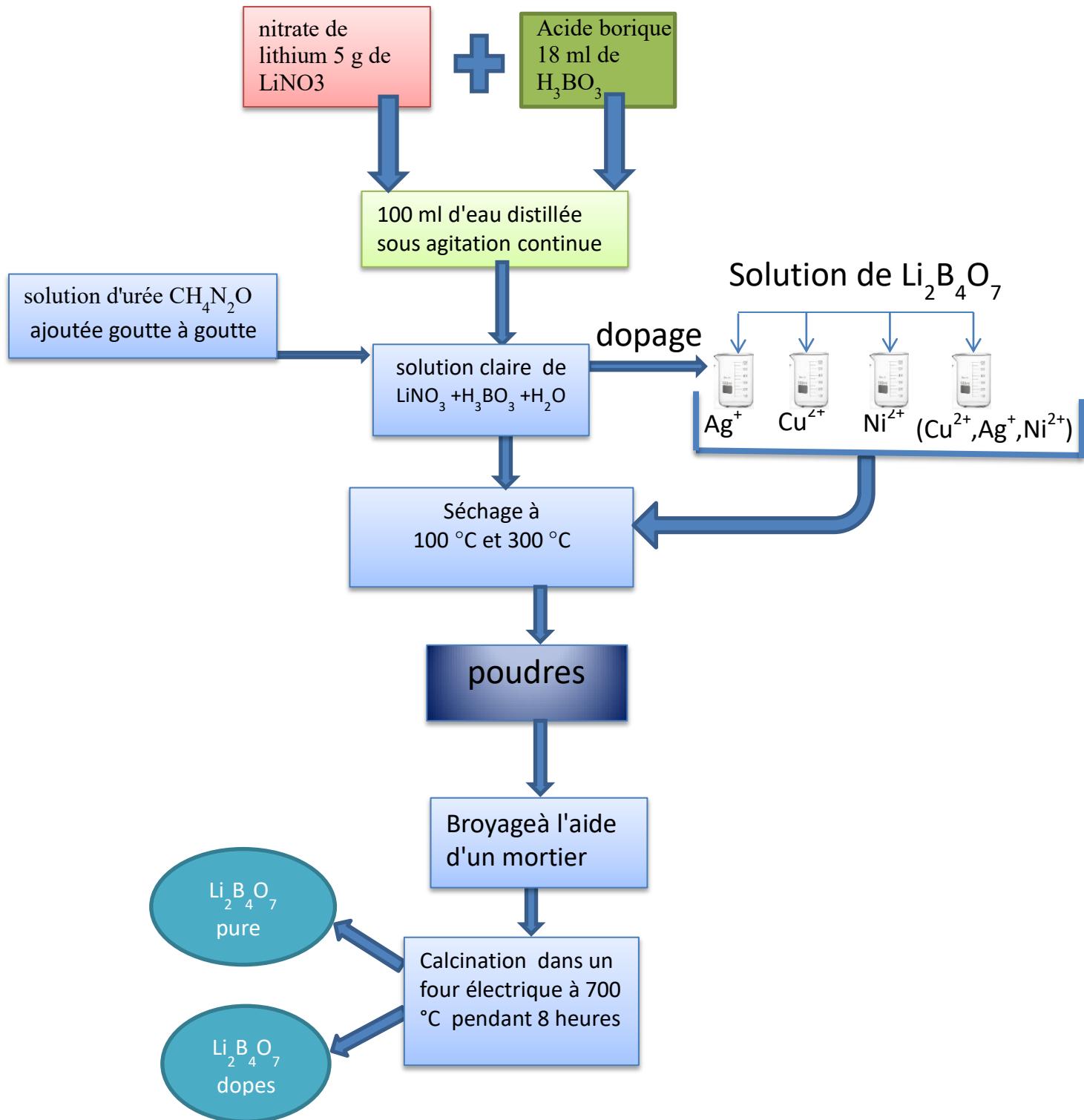
Chaque réactif chimique utilisé dans l'expérience était de qualité analytique et a été utilisé tel quel sans purification supplémentaire. Les nano-composites de tétraborate de lithium $Li_2B_4O_7$ ont été synthétisés par un procédé Sol-gel. Pour préparer ces nano-composites, nous avons utilisé les précurseurs suivants : les nitrates de lithium ($LiNO_3$) et l'acide borique (H_3BO_3) d'une grande pureté chimique (99.99%, Aldrich). Pour l'opération de dopage, les nitrates de cuivre $Cu(NO_3)_2$, les nitrates d'argent ($AgNO_3$) et les nitrates de nickel $Ni(NO_3)_2$ ont été utilisés comme précurseurs. Les concentrations de ces impuretés étaient de 0.02% en masse (cette quantité est la même pour les trois impuretés). L'eau distillée a été utilisée comme solvant et l'urée (CH_4N_2O) comme catalyseur.

III.4.Synthèse des nano-composites Li₂B₄O₇ par le procédé Sol-gel

Les nano-composites Li₂B₄O₇ ont été synthétisés par un procédé Sol-gel, en utilisant du nitrate de lithium et de l'acide borique. Le précurseur réagit avec le solvant (eau distillée) pour former une solution claire ; nous dissolvons donc 5 g de Li(NO₃) dans 100 ml d'eau distillée puis nous ajoutons 18 ml de H₃BO₃ sous agitation continue à température ambiante pendant 6 heures. La solution d'urée CH₄N₂O a été ajoutée goutte à goutte à la solution ci-dessus ; la solution claire obtenue a été séchée à une température comprise entre 100 °C et 300 °C pour évaporer l'eau contenue et éliminer les composés organiques. Les poudres obtenues ont été broyées à l'aide d'un mortier, puis calcinées dans un four électrique à 700 °C pendant 8 heures. Les réactions chimiques qui ont lieu peuvent être écrites comme suit :



III.4.1.Protocole de synthèse des nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$



III.5.Tехniques de caractérisation

Afin de déterminer la structure cristallographique, les échantillons de poudre ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre de poudre MiniFlex 600 avec un rayonnement CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le balayage lent a été effectué dans la gamme 3 à 90° avec un pas de balayage de 0.01°. La vitesse de balayage était d'environ 5° min $^{-1}$. La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer. Le calcul est basé sur la mesure des valeurs FWHM (full width at half-maximum) pour le pic de diffraction principal. L'incorporation d'atomes d'impuretés dans le réseau Li₂B₄O₇ a été confirmée par les spectres FT-IR. Afin d'expliquer les modes vibrationnels de nos matériaux, le spectromètre Alpha Bruker FT-IR a été utilisé dans la gamme des nombres d'ondes de 4000 à 400 cm $^{-1}$. Les mesures TL ont été effectuées à l'aide d'un lecteur Riso TL/OSL modèle DA-20 dans le laboratoire de luminescence de l'université de Lund, en Suède. La lecture de la courbe de luminescence a été effectuée à une vitesse de chauffage linéaire de 3°C/s. Les dimensions de l'échantillon sont (5mm×5mm×1mm). Les échantillons ont d'abord été recuits à 600 °C pendant 1 heure, puis refroidis à l'air. Ensuite, les échantillons ont été exposés à 0.1326Gy/s de radiations Beta à température ambiante pendant 5 minutes.

III.5.1.Diffraktion des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est une méthode bien adaptée pour la caractérisation des propriétés micro et nano-structurales des xérogels et des couches minces. En plus de la détermination des phases en présence, c'est une méthode non destructive permet par l'analyse de l'intensité autour des pics (la loi de Bragg) de déterminer la taille, la forme des grains et les microdéformations [Koc2005, Ale2014].

III.5.1.1.Principe

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins pour estimer la taille moyenne des domaines de diffraction similaires ou cristallites. Le faisceau monochromatique frappe l'échantillon dans ce cas le rayonnement pénètre dans le cristal, après absorption d'une partie de l'énergie avec une excitation des atomes et une émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des atomes et qui sont en phases vont engendrer un faisceau

cohérent qui pourra être détecté (**Figure III-1**). Les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des plans réticulaires (hkl), la condition de Bragg suivante est réalisée:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{III.6}$$

avec:

θ : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon.

λ : longueur d'onde du rayonnement.

n: ordre de diffraction réseau (entier).

d: distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle (θ) permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'évaluer la taille moyenne des cristallites D par le calcul de la largeur à mi-hauteur β des pics de diffraction, la formule de Debye-Scherrer utilisé dans ce calcul est [Gui1956 , Sko1989] :

$$D = k \cdot \lambda / (B \cdot \cos\theta) \quad (\text{II. 2})$$

θ : est l'angle de diffraction de Bragg (rad)

β : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

k: est la constante de Scherrer ($k = 0.9$)

D: est la taille moyenne des cristallites (\AA)

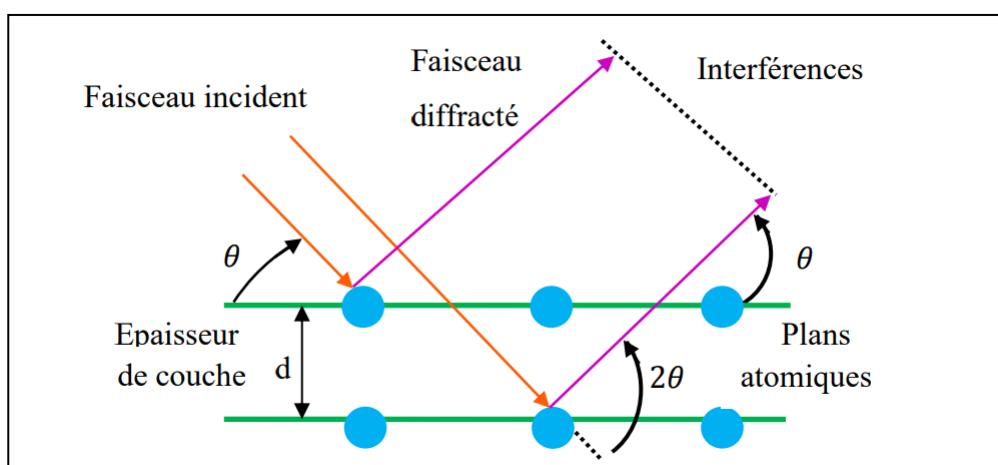


Figure III-1: Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans (hkl).

III.5.1.2. Dispositif expérimental (diffractomètre)

Le diffractomètre utilisé pour la caractérisation structurelle est représenté dans la figure ci-dessous (Figure III-2). Il est composé de :

- Un tube de rayon X à anode de cuivre.
- Un générateur à haute tension qui alimente le tube de rayon X émettant les deux raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.
- Un monochromateur à quatre cristaux en Germanium permettant d'obtenir un faisceau de faible divergence
- Un ensemble goniométrique assurant le mouvement de l'échantillon suivant les trois axes de rotations (ω , φ , et γ) et de même les axes de translations (x, y et z).

Les translations suivant les deux axes X et Y permettent de sélectionner la zone analysée, pour avancer l'échantillon perpendiculairement au faisceau on suit la translation Z.

ω : est l'angle de rotation autour de l'axe parallèle à la surface de l'échantillon.

φ : est l'angle de rotation azimuthal permet une rotation autour de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon dans la gamme $[0, 2\pi]$.

γ : est un angle qui donne l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la verticale absolue.

Le faisceau monochromatique frappe l'échantillon envers un angle ω et les rayons diffractés sont capte par un détecteur placé sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident.



Figure III-2: Dispositif de diffraction des rayons X sur poudres (MiniFlex 600 W-Rugaku)

III.5.2.Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie Infra Rouge est une méthode d'analyse structurale qui expose la nature des liaisons entre les atomes dans une molécule. Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau en fonction de la longueur d'onde après une interaction entre le matériau et la radiation électromagnétique [Sko1989]. On peut diviser le domaine de l'infrarouge en trois parties:

Infra Rouge proche (15600 cm^{-1} – 4000cm^{-1}),

Infra Rouge moyen (4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1})

Infra Rouge lointain (400 cm^{-1} – 40 cm^{-1}).

De nombreuses applications infrarouges utilisent la région la plus importante est de l'infrarouge moyen, les régions de infrarouges proches et lointaines moins importantes. En Générale, il y a moins de bandes infrarouges dans la région 4000 – 1800 cm^{-1} avec de nombreuses bandes entre 1800 et 400 cm^{-1} . Parfois, l'échelle est modifiée de sorte que la région entre 4000 et 1800 cm^{-1} est contractée et la région entre 1800 et 400 cm^{-1} est élargi pour mettre en évidence les caractéristiques d'intérêt.

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type SHIMADZU FT-IR8400 (Figure III-3).



Figure III-3: Spectrophotomètre FT-IR de type SHIMADZU FT-IR-8400

III.5.3.La thermoluminescence (TL)

Les mesures TL ont été effectuées à l'aide d'un lecteur Riso TL/OSL modèle DA-20 dans le laboratoire de luminescence de l'université de Lund, en Suède. La lecture de la courbe de luminescence a été effectuée à une vitesse de chauffage linéaire de 3°C/s. Les dimensions de l'échantillon sont (5mm×5mm×1mm). Les échantillons ont d'abord été recuits à 600 °C pendant 1 heure, puis refroidis à l'air. Ensuite, les échantillons ont été exposés à 0.1326Gy/s de radiations Beta à température ambiante pendant 5 minutes.

III.5.3.1. Dispositif de thermoluminescence

Le Riso TL/OSL modèle DA-20 est un outil de laboratoire qui permet d'analyser la lumière émise par des matériaux en réponse à une stimulation thermique ou optique, fournissant des informations cruciales pour la datation chronologique et la mesure de l'exposition aux radiations.

Le modèle DA-20 est un système automatisé qui peut traiter un grand nombre d'échantillons et offre une grande flexibilité dans les protocoles de mesure grâce à ses différentes sources de stimulation (LEDs bleues et infrarouges, laser) et son système de chauffage précis. Il est largement utilisé dans les laboratoires de recherche à travers le monde.



Figure III-4: Dispositif de thermoluminescence - Riso TL/OSL modèle DA-20

III.5.3.2. La manipulation

Il est important de noter que la manipulation précise d'un échantillon avec le Riso TL/OSL modèle DA-20 dépend fortement du type d'analyse que vous souhaitez effectuer (datation TL/OSL, dosimétrie, étude de luminescence) et du logiciel de contrôle utilisé. Les étapes typiques impliquées dans la caractérisation d'un échantillon sont:

1. Préparation de l'échantillon

- **Collecte de l'échantillon :** La méthode de collecte dépend de l'origine de l'échantillon (sédiment, artefact archéologique, dosimètre, etc.) et doit être effectuée avec soin pour éviter toute contamination ou exposition indésirable à la lumière.
- **Pré-traitement physique et chimique:** Cela peut inclure le séchage, le broyage doux, le tamisage pour obtenir la fraction granulométrique souhaitée, et des traitements chimiques pour éliminer les carbonates, la matière organique, etc. Ces étapes sont généralement effectuées sous lumière rouge de laboratoire pour les échantillons destinés à l'OSL.

- **Montage de l'échantillon :** La poudre ou les petits grains sont généralement déposés sur des disques en acier inoxydable ou dans de petites coupelles. La quantité d'échantillon doit être contrôlée.

2. Introduction de l'échantillon dans le lecteur

- **Chargement du carrousel :** Le Riso DA-20 est équipé d'un chargeur d'échantillons automatisé à 48 positions. Les échantillons préparés sont placés dans les positions numérotées du carrousel.
- **Placement du carrousel dans la chambre de mesure :** Le carrousel chargé est inséré dans la chambre à vide du lecteur.
- **Fermeture du couvercle :** Assurez-vous que le couvercle est correctement fermé pour permettre la mise sous vide ou l'introduction d'une atmosphère contrôlée (azote, par exemple).

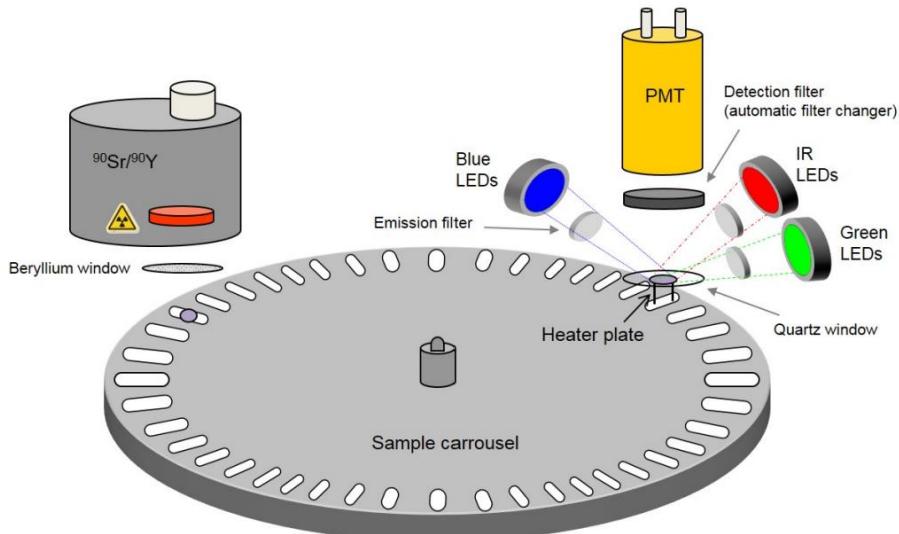


Figure III-5 : Schéma du lecteur Riso TL/OSL

3. Définition du protocole de mesure via le logiciel

- **Utilisation du Sequence Editor :** Ce logiciel permet de créer des séquences de mesure personnalisées. Vous devrez définir les paramètres suivants en fonction de votre analyse :
 - Type de stimulation : Thermique (TL), optique (OSL), ou une combinaison des deux.
 - Source de stimulation optique : LEDS bleues (pour le quartz), LEDS infrarouges (pour les feldspaths), laser, etc.
 - Puissance et durée de la stimulation optique.

- Protocole de chauffage (pour la TL) : Rampe de température, température maximale, temps de maintien à la température maximale, taux de chauffage.
 - Préchauffage et coupe thermique (pour l'OSL).
 - Irradiation bêta (si une dose régénératrice est nécessaire, par exemple pour les protocoles SAR en datation OSL). Le DA-20 possède une source bêta intégrée.
 - Détection : Sélection des filtres optiques pour isoler la longueur d'onde de la lumière émise par l'échantillon qui sera détectée par le photomultiplicateur (PMT).
 - Atmosphère de mesure : Vide ou gaz spécifique (azote pour réduire le bruit thermique en TL).
 - Nombre de cycles de mesure (si nécessaire).
- **Sauvegarde de la séquence** : Une fois le protocole défini, la séquence est sauvegardée.

4. Exécution de la mesure

- **Démarrage de la séquence** : Via le logiciel de contrôle, la séquence de mesure est lancée pour le ou les échantillons sélectionnés dans le carrousel.
- **Surveillance de la mesure** : Le logiciel affiche en temps réel les signaux de luminescence (courbes de TL, décroissances d'OSL).
- **Acquisition des données** : Les données de luminescence (intensité en fonction de la température ou du temps de stimulation) sont enregistrées dans un fichier.

5. Analyse des données

- **Utilisation du logiciel Analyst ou Viewer+** : Ces logiciels permettent d'analyser les données brutes :
 - Correction du bruit de fond.
 - Intégration des signaux de luminescence pour quantifier la lumière émise.
 - Détermination de la dose équivalente (De) pour la datation OSL en utilisant des protocoles comme le SAR (Single-Aliquot Regenerative-dose). Cela implique l'application de doses de radiation connues à l'échantillon et la comparaison des signaux de luminescence naturels et régénérés.
 - Analyse des courbes de TL (par exemple, pour déterminer les paramètres des pièges à électrons).

- Calcul de l'âge (pour la datation) : L'âge est obtenu en divisant la dose équivalente (De) par le taux de dose annuel (déterminé par des mesures radio analytiques de l'échantillon et de son environnement).
- Présentation des résultats : Graphiques, tableaux, rapports.

III.6. Conclusion

En conclusion, ce chapitre a exploré l'ensemble des techniques de caractérisation qui seront employées pour étudier les propriétés du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, en commençant par sa synthèse via le procédé Sol-gel. Cette approche de chimie douce offre un contrôle précis sur la pureté et l'homogénéité du matériau. Nous avons également exposé la procédure du dopage du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ avec divers éléments (Cu, Ag, Ni, et la combinaison $\text{Cu}^{2+},\text{Ag}^+,\text{Ni}^{2+}$).

Références bibliographiques

- [Ale2014] L. A. Aleshina, V. A. Gurtova, and N. V. Melekh, Structure and Physicochemical Properties of Celluloses and Nanocomposites on Their Basis (Izd-vo PetrGU, Petrozavodsk, 2014) [in Russian].
- [Bec1992] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. Journal of the American Chemical Society 1992, 114, (27), 10834-10843.
- [Cle1996] Clerc, M. Journal de Physique II 1996, 6, (7), 961-968.
- [Dim2008] Y. Dimitiriev et Y. Ivanova : J. UCTM, 43(2):181–192, 2008.
- [Gui1956] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Editions Dunod, Paris (1956).
- [Jol1994] Jolivet, J-P., De la solution à l'oxyde condensation des cations en solution aqueuse- Chimie de surface des oxydes; Interéditions / CNRS éditions (Paris) 1994.
- [Koc2005] L. S. Kocheva, O. V. Brovarova, N. A. Sekushin, et al., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Lesn. Zh., No. 5, 86(2005).
- [Kre1992] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Nature 1992, 359, (6397), 710-712.
- [Liv1989] Livage, J.; Sanchez, C.; Henry, M.; Doeuff, S. Solid State Ionics 1989, 32/33, 633-638.
- [Liv1998] Livage, J.; Sanchez, C.; Babonneau, F., Molecular precursor routes to inorganic solids dans Chemistry of advanced matériaux : an overview, Edité par Wiley-VCH, New York, 1998.
- [Mou2007] Mougenot M., Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de réseaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisée, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.
- [Pie1992] Pierre, A.C., Introduction aux procédés sol-gel, Forceram- Editions SEPTIMA : Paris, 1992.
- [San1987] Sanchez, C.; Livage, J. New journal of chemistry (1987) 1990, 14, (6-7), 513-521.
- [Sko1989] D. Skoog, Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, México, (1989).

CHAPITRE IV:

RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1.Introduction

Les propriétés thermoluminescence des nano-composites (NCs) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopés et co-dopés avec des ions Ag, Cu et Ni seront étudiées. Ces nano-composites ont été synthétisés par le procédé Sol-gel. L'influence du dopage avec ces impuretés sur les propriétés optiques et thermoluminescence des nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été étudiée. Les nano-composites obtenus ont été calcinés à 700°C pendant 8 heures. L'incorporation d'impuretés Ag, Cu et Ni dans le réseau cristallin $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été confirmé par les spectres FT-IR; cela peut s'expliquer par la formation de différentes liaisons tels que : Ag-O (513 cm^{-1}), Cu-O (497 cm^{-1}) et Ni-O (419 cm^{-1}). Les diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) montrent la présence d'une seule phase cristallographiques tétragonales. Les valeurs de la taille des cristallites calculées sont comprises entre 355 Å et 463 Å. L'ensemble des paramètres de pièges (énergie d'activation, facteur de fréquence et ordre de cinétique) ont été calculés. Les courbes de thermoluminescence enregistrées ont montré la présence d'un ensemble de pics multiples après diverses irradiations bêta. L'introduction des ions Ag, Cu et Ni a provoqué des changements dans la structure des courbes TL et modifiant l'efficacité de la recombinaison radiative. Les résultats de la réponse TL suggèrent que les nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ co-dopés avec Ag, Cu et Ni présentent un bon candidat pour les applications dans le domaine de la dosimétrie (cas d'irradiation bêta). Dans ce chapitre nous allons présenter, l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur interprétation physique.

IV.2.Résultats et discussion

IV.2.1.Analyse par diffraction des rayons X

Afin de confirmer la formation du composé synthétisé et de trouver la structure cristalline de nos nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, la technique de diffraction des rayons X sur poudre (XRD) a été utilisée. Les diffractogrammes de diffraction des rayons X de tous les échantillons sont présentés dans la Figure IV-1. Les indices de Miller ($h k l$) correspondants aux pics les plus pertinents sont indiquées et les angles de diffraction (2θ) sont situés à 15.02° (002), 19.39° (200), 21.52° (112), 24.11° (211), 26.27° (300), 30.01° (311), 32.22° (320), 33.16° (321), 35.08° (223), 39.32° (441), 42.44° (402), 43.78° (005), 45.05° (105), 51.19° (305) et 53.66° (424). Il a été constaté que les nano-composites synthétisés cristallisent dans le système cristallin tétragonal (selon la carte JCPDS 84-2191). Les diffractogrammes confirment la bonne cristallinité de nos

échantillons. L'absence de pics de diffraction non identifiés (supplémentaires) dans les diffractogrammes doit être due à la présence de phases cristallines autres que $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, qui pourrait être produites par des réactions incomplètes entre les précurseurs de départ. Le diffractogramme DRX montre la formation d'une phase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pure.

L'introduction des ions dopants entraîne des changements dans l'intensité des pics et un léger décalage dans la position des pics de diffraction.

Le remplacement des ions d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et de nickel (Ni) par le site de lithium (Li) dans les structures octaèdres et tétraèdres oxygénées de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ entraîne une modification des paramètres de la maille par rapport aux données de référence. En outre, cela a conduit à un léger déplacement des positions des pics (en particulier les pics principaux) vers un angle de diffraction plus faible en raison de la non-concordance du rayon ionique de Li^+ (76 pm) et des dopants ($R_{\text{Ag}^+} = 115$ pm, $R_{\text{Cu}^{2+}} = 77$ pm et $R_{\text{Ni}^{2+}} = 69$ pm) [Sha1976].

La taille de cristallites (D) peut être calculée en utilisant l'équation de Scherrer [Lan1978] :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

où λ est la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), θ est l'angle de Bragg, β (FWHM) est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians) et D est la taille moyenne des cristallites. Les valeurs FWHM ont été calculées à l'aide du logiciel Gaussian Fitting de l'OriginPro. Nous notons ici que la contribution instrumentale à la largeur du pic est soustraite de la FWHM avant de calculer la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Cette équation ne donne pas toujours une valeur réelle de la taille des cristallites (pour les particules sphériques), car la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM) est affectée par la déformation structurelle, et pas seulement par la taille des particules. La taille moyenne des cristallites de nos nano-composites a été calculée et présentée dans le tableau IV-1. Ces valeurs sont comprises entre 355 Å pour les $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ purs et 463 Å pour les NCs $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopés avec les ions Cu.

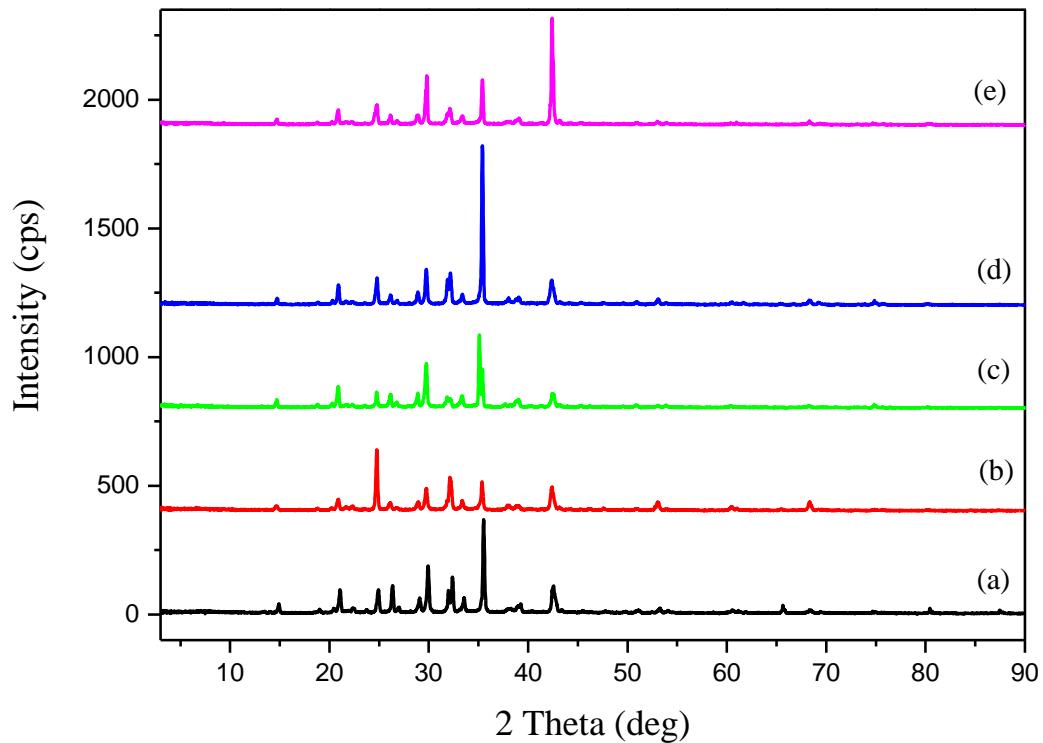


Figure IV-1: Diffractogrammes DRX des nanocomposites synthétisés : (a) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$, (b) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ni}$, (c) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, (d) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag, Cu, Ni}$ et (e) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pur.

Tableau IV.1 : Paramètres de réseau et valeurs de la taille des cristallites D.

Samples	(hkl)	2 Theta (deg)	Parameters de réseau		FWHM (deg)	D (Å)
			$a = b$ (Å)	c (Å)		
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Pur	(402)	42.397	09.566 ± 0.001	10.445 ± 0.002	0.225	355
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$	(223)	35.497	10.411 ± 0.002	11.292 ± 0.004	0.218	382
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$	(223)	35.094	10.530 ± 0.003	11.409 ± 0.005	0.180	463
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ni}$	(223)	35.566	10.362 ± 0.002	11.241 ± 0.004	0.213	382
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag,Cu,Ni}$	(223)	35.497	10.413 ± 0.002	11.292 ± 0.004	0.183	456

IV.2.2 Analyse par la spectroscopie FT-IR

Les spectres FT-IR pour le nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pur et dopés avec des ions d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et de nickel (Ni) sont présentés dans la Figure IV-2.

Ces spectres ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} . Les modes vibrationnels fréquents attendus dans le matériau $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont situés dans la gamme [900-865] cm^{-1} pour les vibrations d'étirement du groupes tétraédriques $(\text{BO}_4)^4$, les vibrations d'étirement $(\text{BO}_3)^3$ dans la gamme [1246-1807] cm^{-1} , et les vibrations d'étirement de B-O des unités trigonales $(\text{BO}_3)^3$ dans la gamme [1343-1248] cm^{-1} [Pek2011]. Les bandes observées entre 600 et 800 cm^{-1} ont également été attribuées à la flexion des B-O [Zhig2001]. Les deux bandes très larges environ 3433 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} peuvent être attribuées au mode d'étirement du groupe OH^- et à l'adsorption due aux molécules de H_2O , respectivement [Gam2000, Zhu2011]. Le mode d'étirement de Li-O a été caractérisé par deux bandes d'absorption à 507 cm^{-1} [Rau2014] et à 783,0 cm^{-1} [Wan2009]. La bande à 468 cm^{-1} a été attribuée à la vibration du complexe B-O-B [Swa2017]. Les bandes d'absorption à 513 cm^{-1} , 497 cm^{-1} et 419 cm^{-1} ont été attribuées aux modes d'étirement de Ag-O [Gha2017], Cu-O [Eth2012] et Ni-O [Kha2013] respectivement. L'ensemble des données citées ci-dessus confirme la forte incorporation des ions dopants dans la matrice $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et la qualité du processus de fabrication.

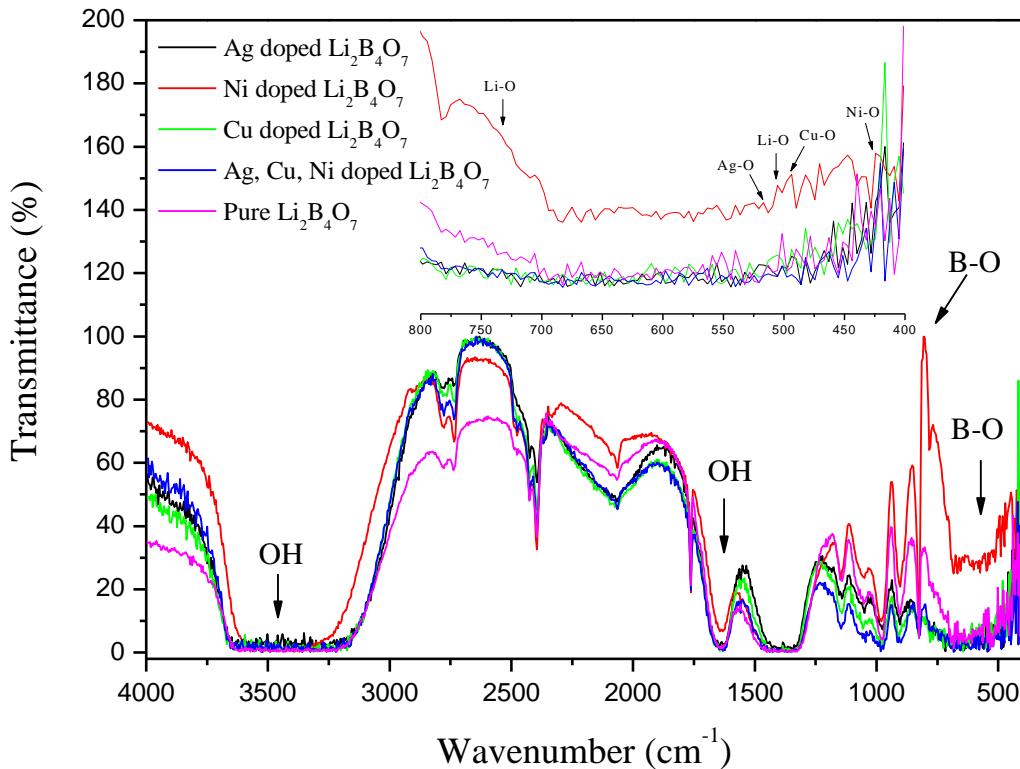


Figure IV-2: Spectres FT-IR de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pur et dopé avec les ions Ag, Cu et Ni.

IV.2.3 Analyse par la thermoluminescence (TL)

La caractérisation par thermoluminescence (TL) a été réalisée pour évaluer l'ensemble de paramètres de piège présentent dans la bande interdite de nos nano-composites synthétisés.

Les performances dosimétriques d'un matériau thermoluminescent dépendent directement de l'intensité et de la position (température maximale) des pics I-TL.

Dans le présent travail, cette caractérisation sera utilisée pour étudier la répartition des niveaux pièges dans $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopé et co-dopé avec des ions d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et de nickel (Ni).

Ce type de caractérisation a été effectué à l'aide du lecteur Riso TL/OSL modèle DA-20.

Les échantillons ont été initialement chauffés à 600 °C pendant 1 heure, puis refroidis à l'air. Ensuite, ils ont été exposés à 0.1326 Gy/s de rayons bêta pendant 5 minutes à température

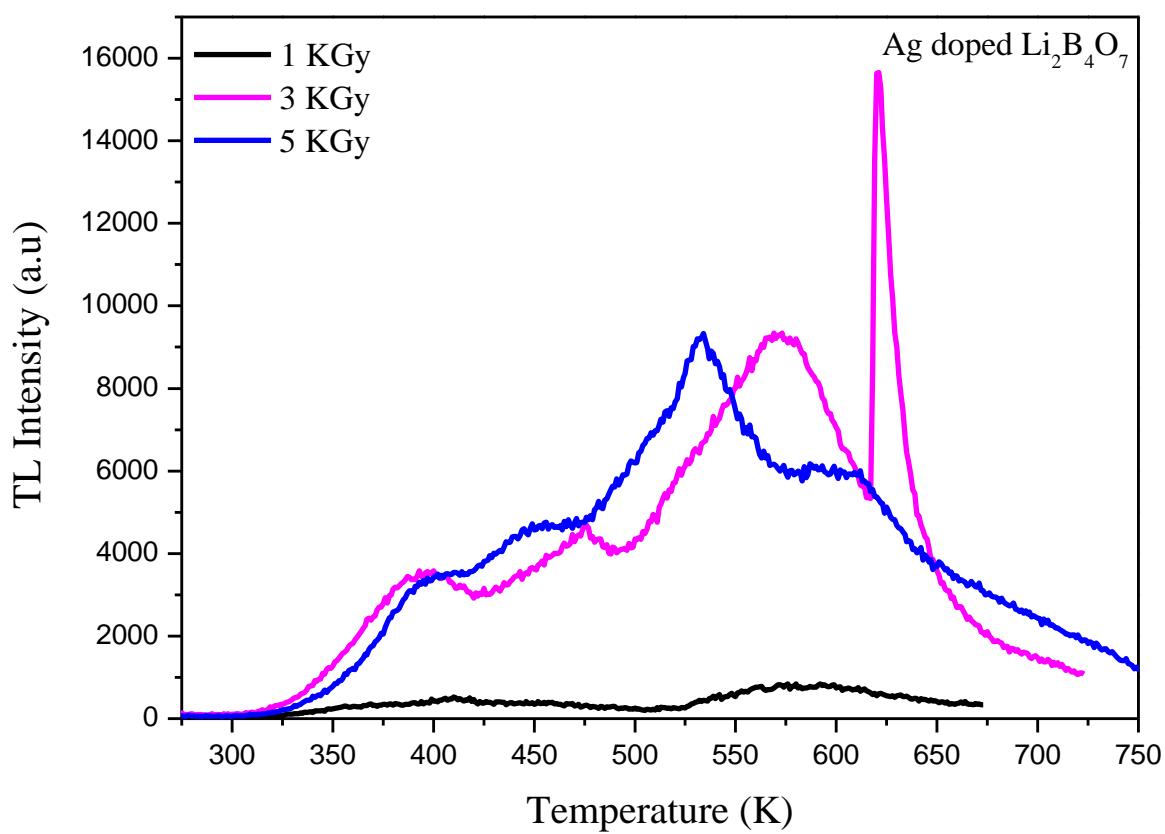
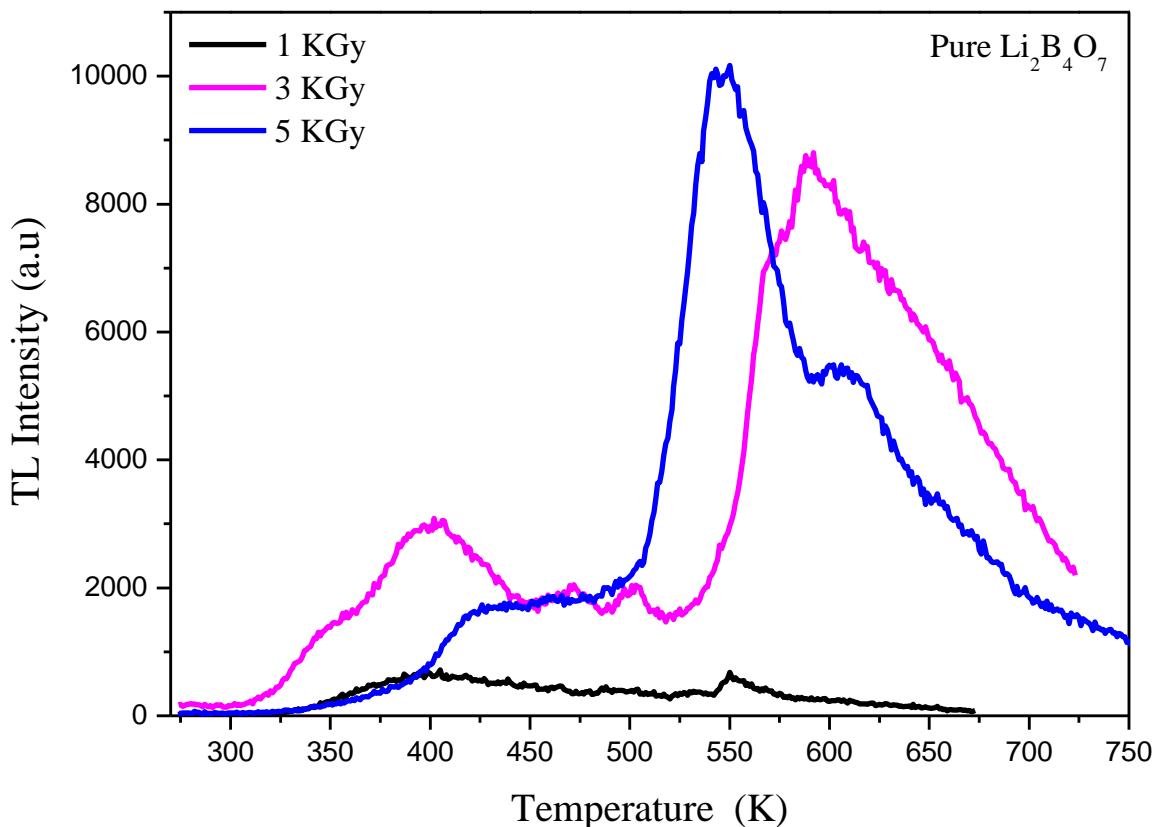
ambiante ; nous notons ici que toutes les expériences de thermoluminescence ont été réalisées avec une vitesse de chauffage constante (3 Ks^{-1}). La Figure IV-3 présent les courbes I-TL de ces échantillons pour différentes expositions à la radiation bêta (1KGy, 3KGy et 5KGy). Les spectres enregistrés montrent que l'intensité I-TL augmente avec l'augmentation de la dose de rayonnement bêta.

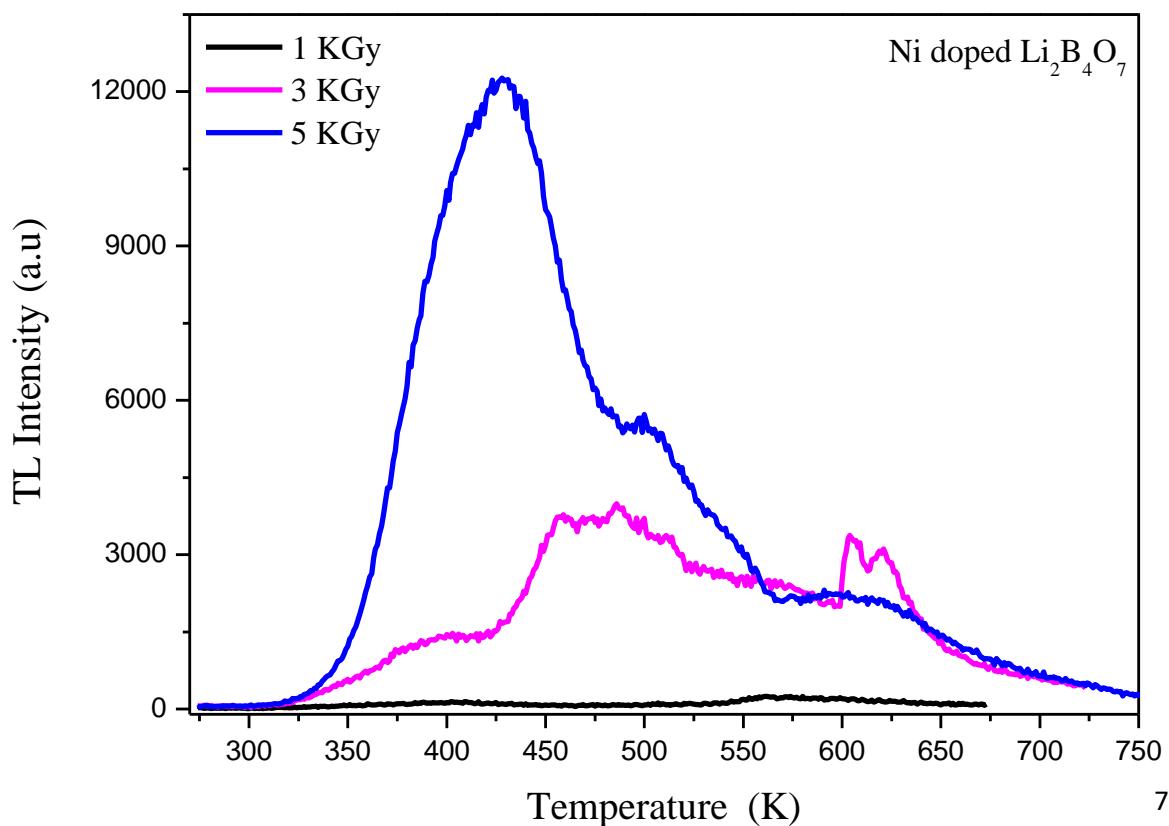
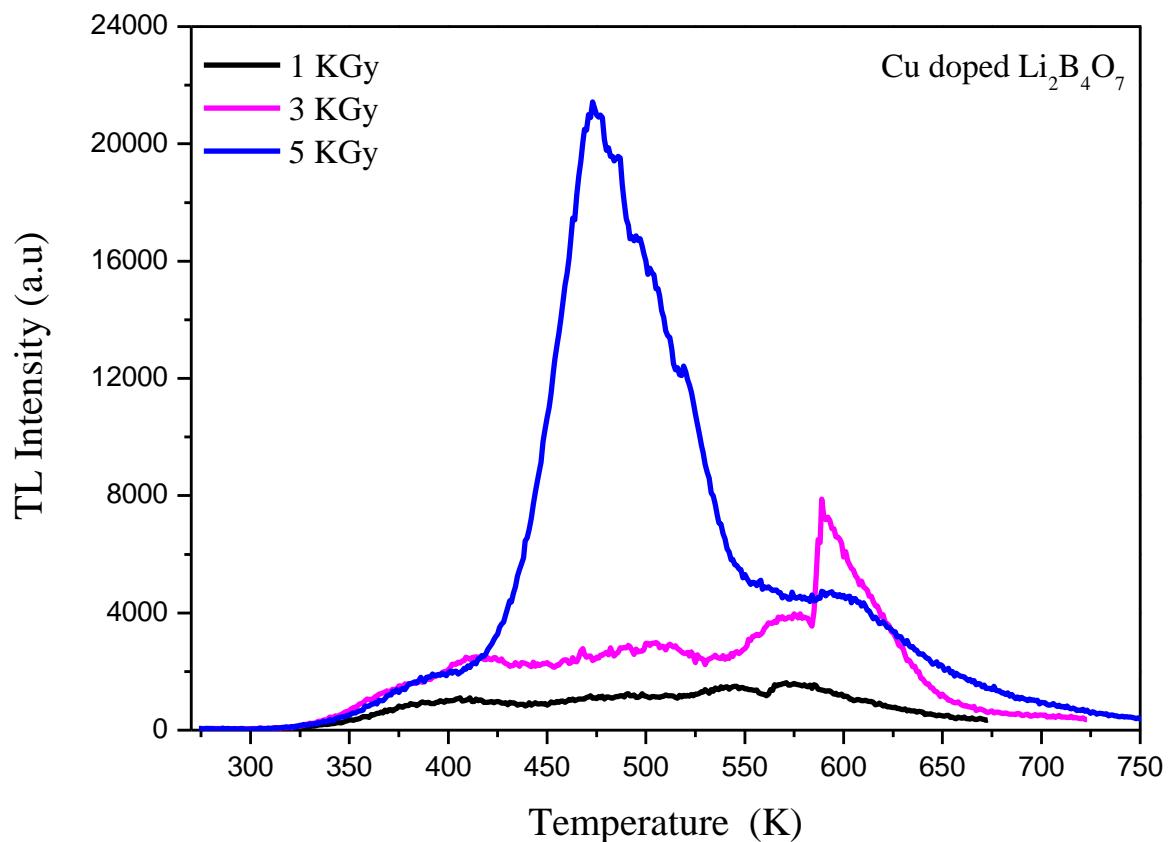
L'une des principales caractéristiques des matériaux LBO est leur courbe I-TL très complexe et composée de multiples pics bien définis.

A partir de ces résultats, nous avons constaté que les différences entre toutes les courbes I-TL sont attribuées aux différentes espèces de pièges ayant leur propre énergie [McK1995].

Cette différence est due aux défauts intrinsèques et extrinsèques du réseau existent dans le réseau cristallin du LBO nano-composites. En outre, les structures de ses courbes sont très différentes des autres. Elle présente un pic à environ 450 K et un autre à environ 600 K.

Dans les cristaux $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, les ions Ag, Cu et Ni ne remplacent pas seulement les ions Li, mais occupent également des sites interstitiels et agissent comme compensateurs de charge [Bra2013]. Après irradiation de l'échantillon, les ions dopants sont capables de piéger des trous et de devenir actifs (centre de trous piégés), ainsi que de piéger un électron et de former Cu^0A et Cu^0B (deux centres d'électrons piégés) [Bra2013, Cor2007]. Les pics observés pourraient être attribués au processus de désintégration des ions dopants actifs pendant le processus de chauffage. On peut considérer que ce pic est dû à la recombinaison des électrons libérés des centres Cu^0A et Cu^0B avec les trous des centres actifs Ag, Cu et Ni [Bra2013].





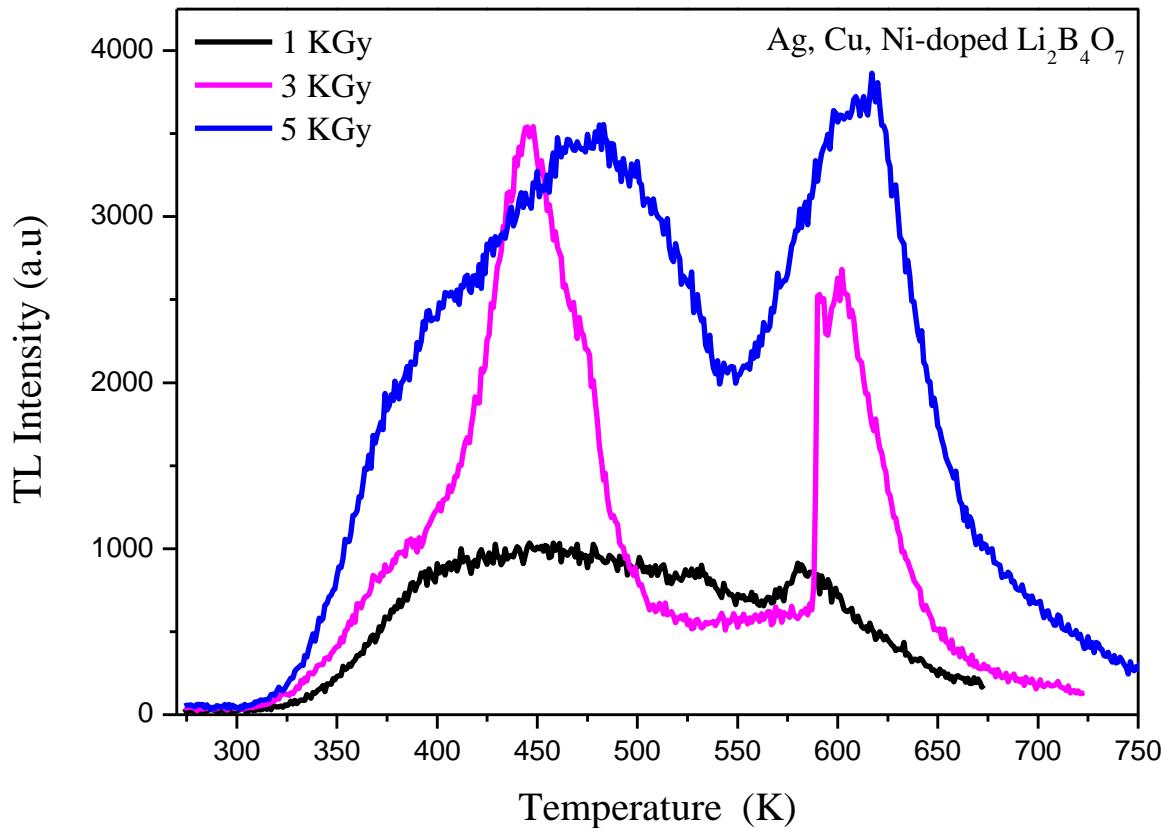


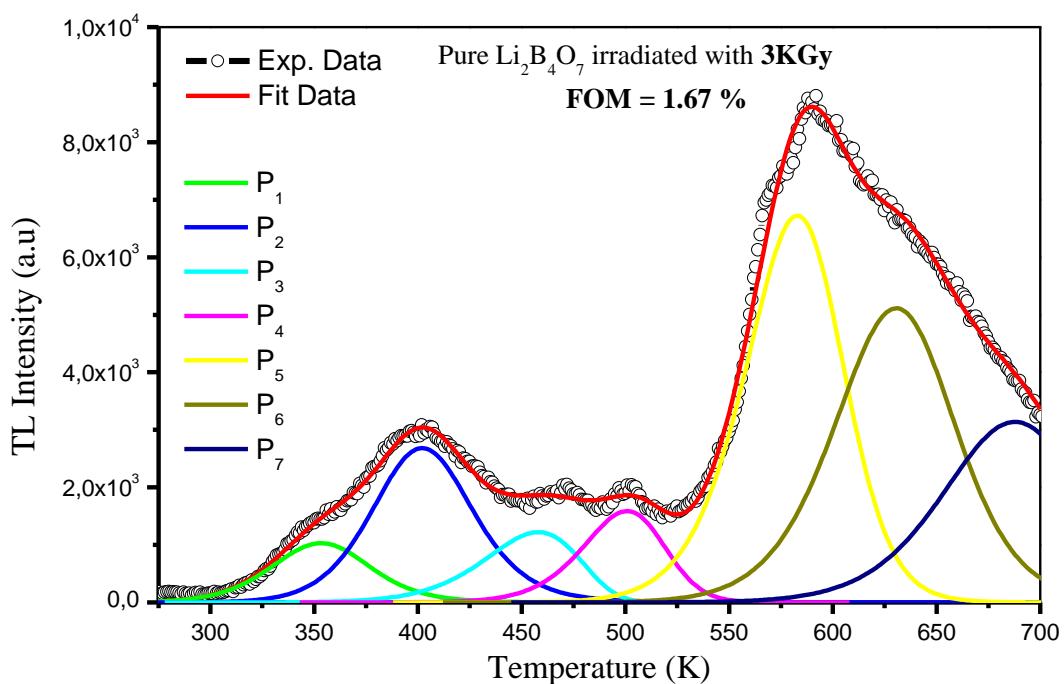
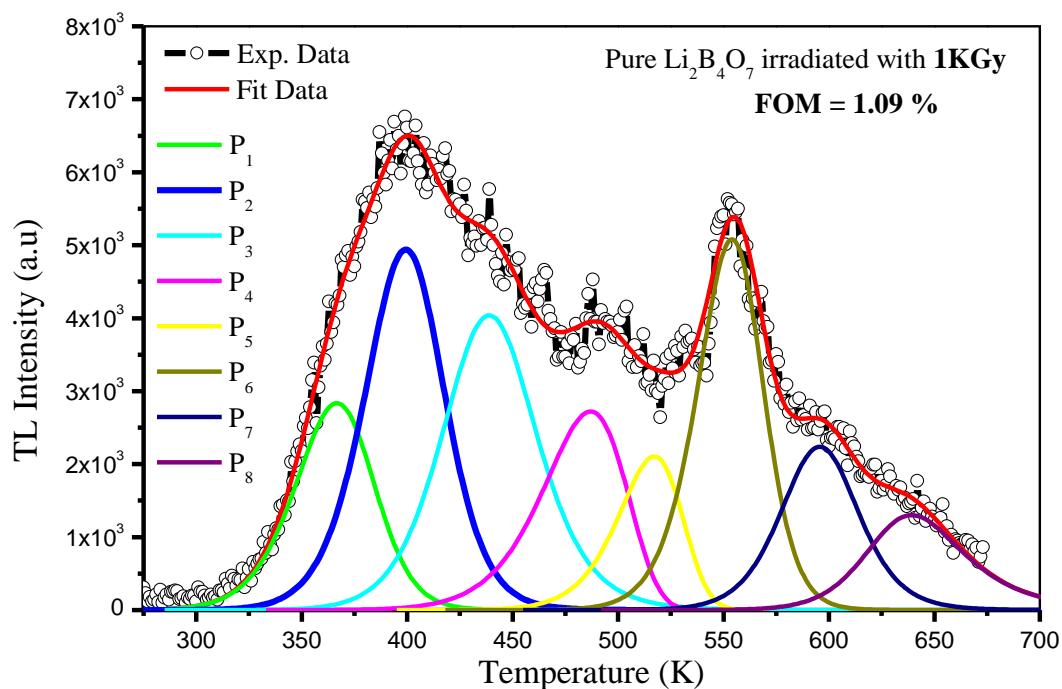
Figure IV-3 : Courbes I-TL de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pur, de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopé par Ag, Cu et Ni pour différentes expositions bêta (1 kGy, 3 kGy et 5 kGy).

Les Figures IV-4 à IV-8 représentent la courbe I-TL déconvoluee pour tous les échantillons à l'aide du logiciel PeakFit. En utilisant la méthode de la forme du pic [Chen1969], l'ensemble des paramètres de piége a été calculé et présenté dans les tableaux IV-2 à IV-6.

La qualité de l'ajustement a été testée à l'aide de la figure de mérite (FOM) [Bal1977] qui est donnée par la formule suivante :

$$\text{FOM} = \sum_i \frac{|Y_{\text{Exper}} - Y_{\text{Fit}}|}{A}, \quad (\text{IV.2})$$

où Y_{Exper} représente les courbes I-TL expérimentales, Y_{Fit} représente les courbes I-TL ajustées et A la surface des courbes I-TL ajustées.



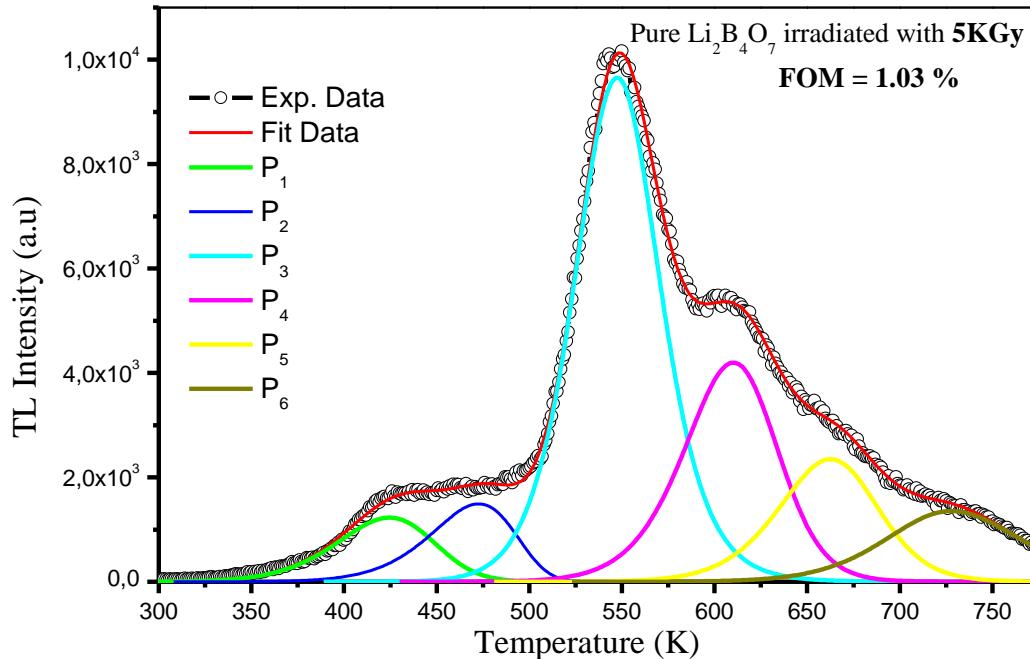
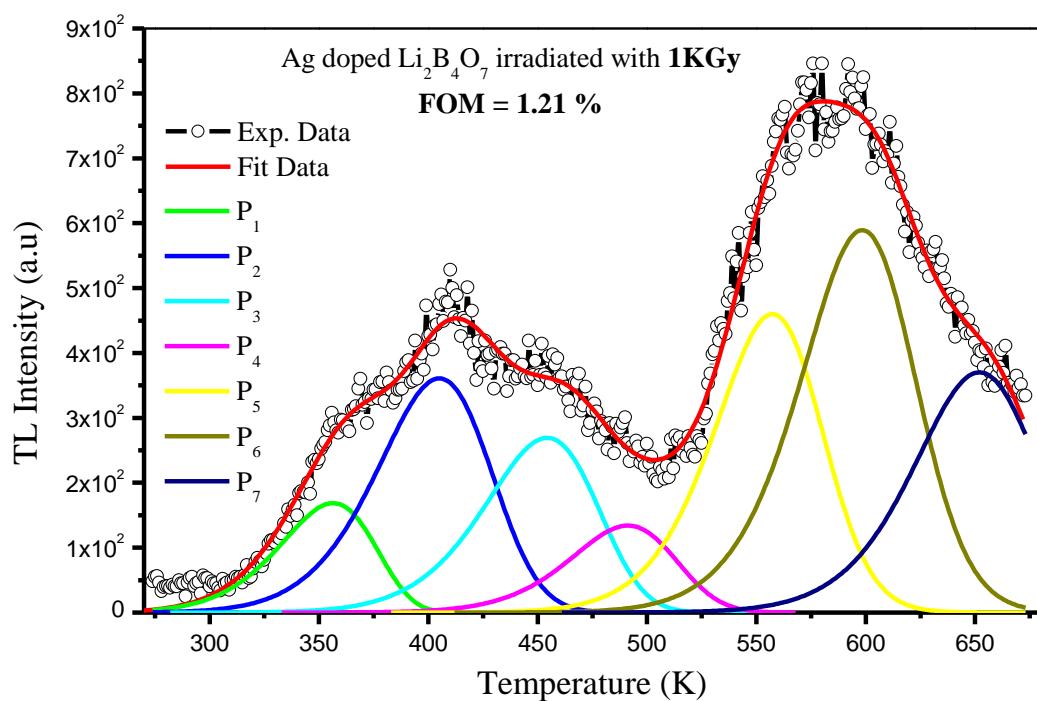


Figure IV-4: Courbes I-TL déconvolées pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ purs et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Tableau IV.2 : Paramètres de piége pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ purs et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Dose (KGy)	Peaks	T_{\max} (K)	E (eV)	b	$n_0 (\text{cm}^{-3}) \times 10^3$
1	P_1	366.670	0.714	1.60	2.144
	P_2	399.346	0.902	1.73	5.713
	P_3	438.892	0.977	0.99	2.409
	P_4	486.985	1.013	1.29	2.726
	P_5	517.137	1.586	1.42	13.896
	P_6	554.054	2.097	1.59	13.036
	P_7	595.651	2.264	1.69	9.5570
	P_8	639.177	2.441	1.60	2.1440
3	P_1	353.325	0.549	1.60	2.144
	P_2	402.071	0.737	1.73	5.713

3	P_3	458.064	0.762	0.99	2.409
	P_4	500.823	1.222	1.29	2.726
	P_5	582.928	1.452	1.42	13.896
	P_6	630.637	1.464	1.59	13.036
	P_7	687.796	1.505	1.69	9.5570
5	P_1	424.611	0.612	1.18	2.78
	P_2	472.686	0.815	0.99	2.941
	P_3	547.441	1.490	1.77	19.584
	P_4	610.189	1.497	1.42	9.214
	P_5	662.625	1.716	1.50	5.482
	P_6	727.943	1.725	1.95	4.417



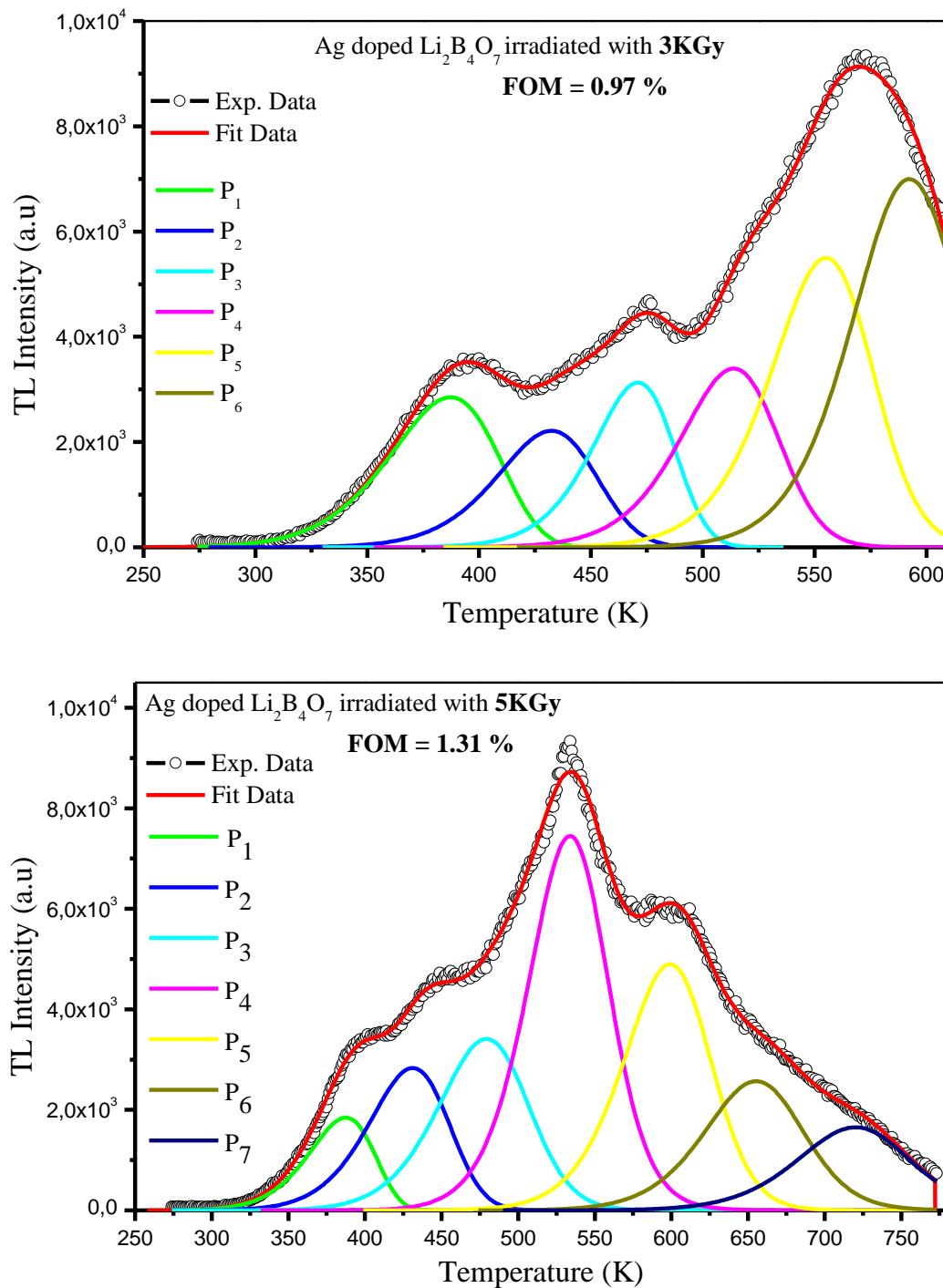
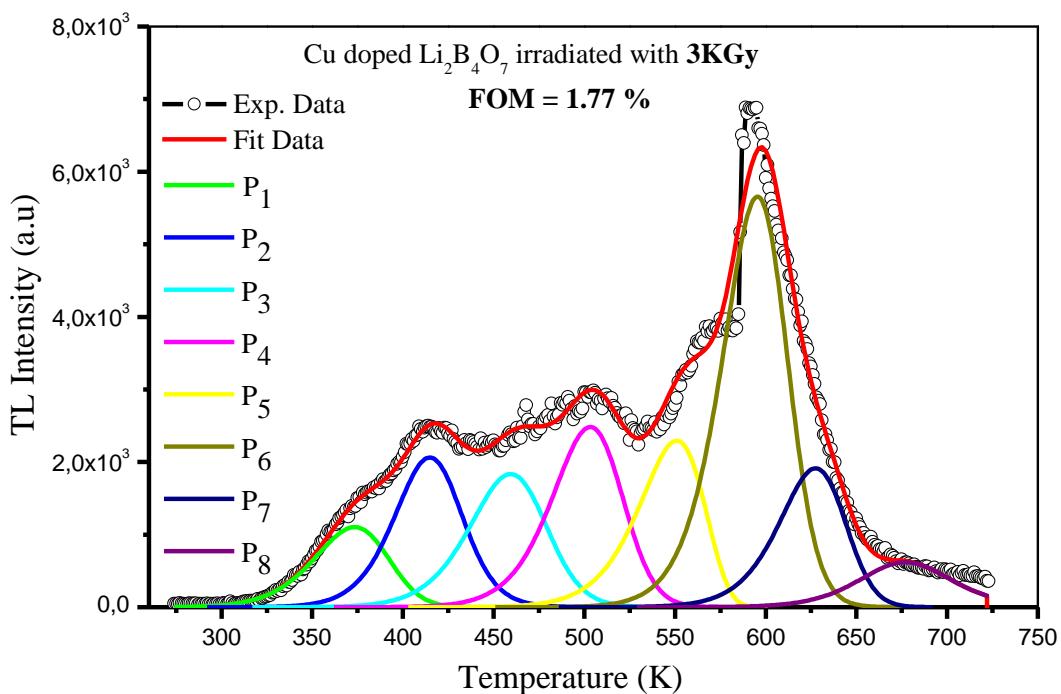
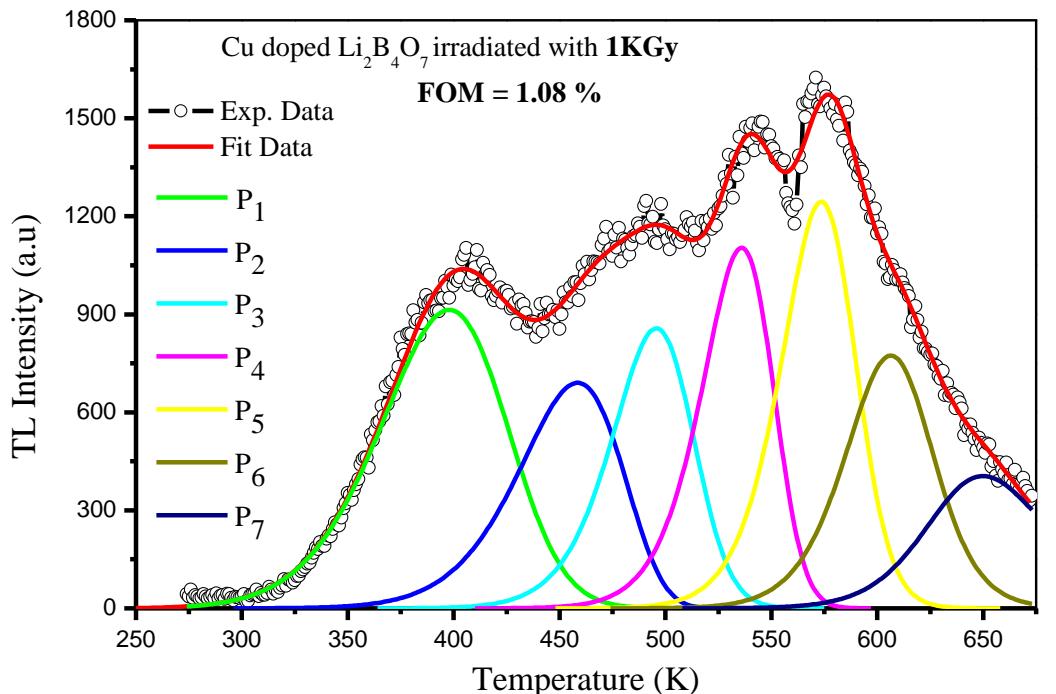


Figure IV-5: Courbes I-TL déconvolées pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Tableau IV-3: Paramètres de piége pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Dose (KGy)	Peaks	T_{\max} (K)	E (eV)	b	n_0 (cm^{-3}) $\times 10^3$
1	P ₁	356.418	0.475	0.99	3.155
	P ₂	405.003	0.543	1.11	8.054
	P ₃	454.304	0.681	1.07	5.976
	P ₄	491.207	0.880	1.13	2.809
	P ₅	557.349	1.183	1.26	9.894
	P ₆	598.415	1.303	1.30	13.518
	P ₇	652.0	1.492	1.42	9.271
3	P ₁	387.245	0.504	0.99	5.918
	P ₂	432.348	0.745	1.14	4.25
	P ₃	471.055	1.083	1.11	4.934
	P ₄	513.792	1.121	1.23	6.479
	P ₅	555.125	1.290	1.28	10.914
	P ₆	592.383	1.50	1.65	15.775
	P ₇				
5	P ₁	387.455	0.576	0.99	3.397
	P ₂	431.185	0.617	1.12	6.377
	P ₃	479.341	0.726	1.28	8.698
	P ₄	533.856	1.105	1.47	17.109
	P ₅	599.153	1.223	1.34	12.151
	P ₆	655.355	1.328	1.43	7.279
	P ₇	720.206	1.436	1.49	5.345



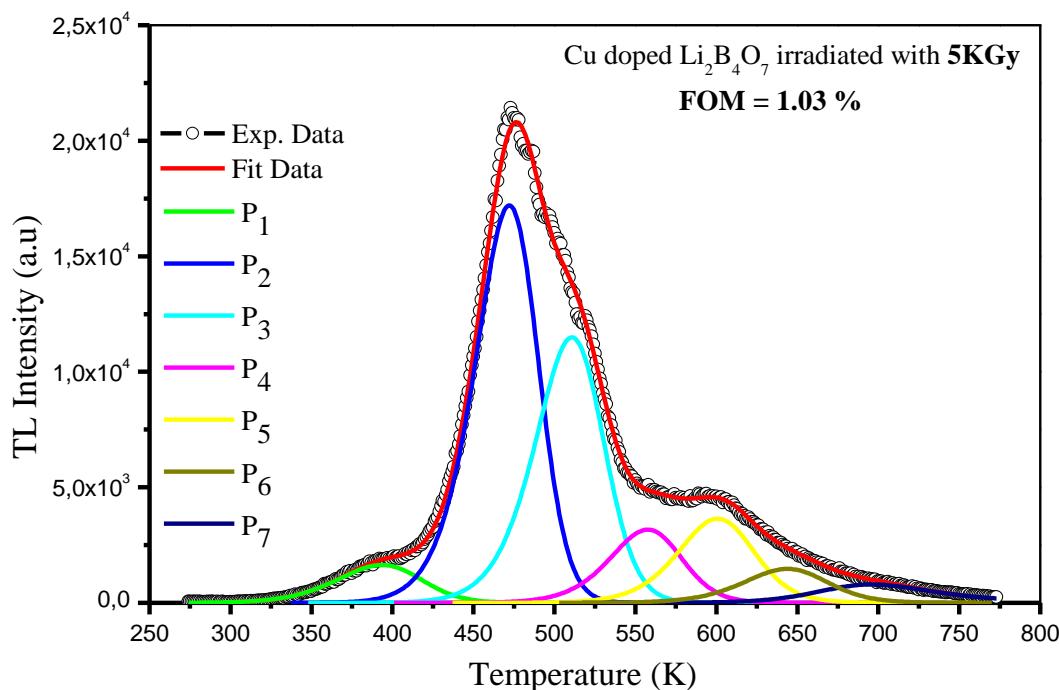
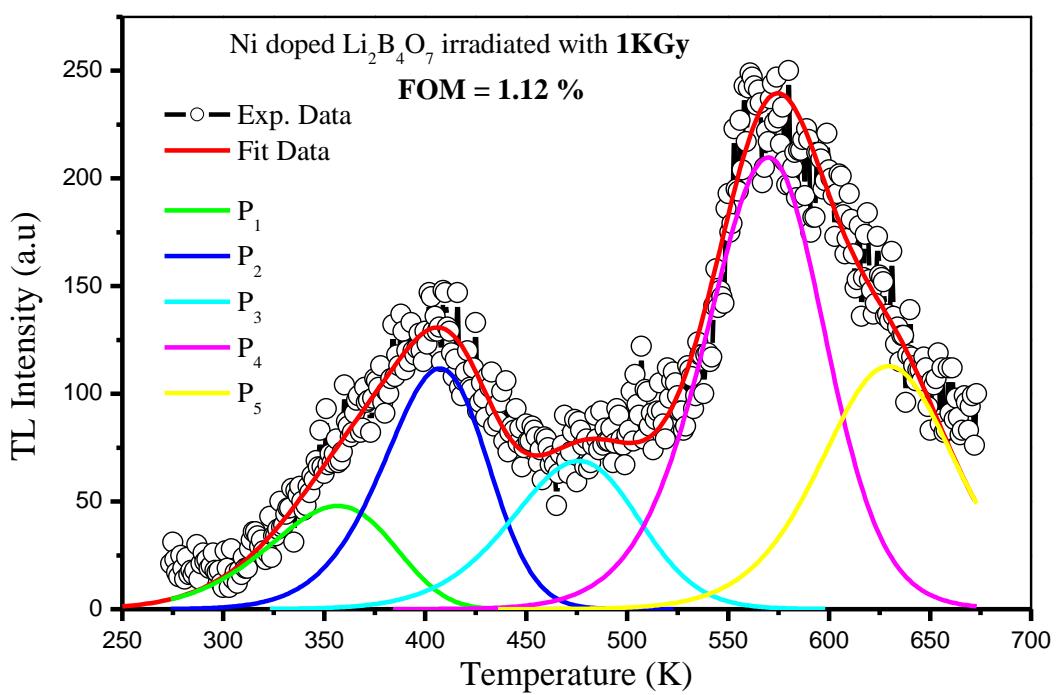


Figure IV-6 : Courbes I-TL déconvoluées pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Tableau IV. 4: Paramètres de piége pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Dose (KGy)	Peaks	T_{\max} (K)	E (eV)	b	$n_0 (\text{cm}^{-3}) \times 10^3$
1	P_1	397.86	0.453	1.13	23.440
	P_2	458.495	0.706	0.99	14.560
	P_3	495.711	1.197	1.24	14.396
	P_4	535.954	1.554	1.16	16.281
	P_5	573.599	1.861	1.35	19.154
	P_6	606.386	1.905	1.58	14.188
	P_7	649.931	1.947	2.46	10.931
3	P_1	373.392	0.612	1.18	19.517
	P_2	414.829	0.946	1.49	33.878

	P_3	459.393	0.967	1.33	33.749
3	P_4	503.29	1.241	1.27	42.060
	P_5	550.957	1.428	0.99	35.818
	P_6	595.462	1.943	1.32	88.779
	P_7	627.475	2.043	1.23	30.518
	P_8	676.932	2.090	1.83	14.052
5	P_1	393.521	0.543	1.26	3.702
	P_2	472.125	1.096	1.29	29.189
	P_3	510.799	1.207	1.34	21.182
	P_4	557.632	1.415	1.42	6.156
	P_5	600.839	1.613	1.52	7.513
	P_6	643.827	1.675	1.51	3.335
	P_7	695.957	1.808	2.5	2.662



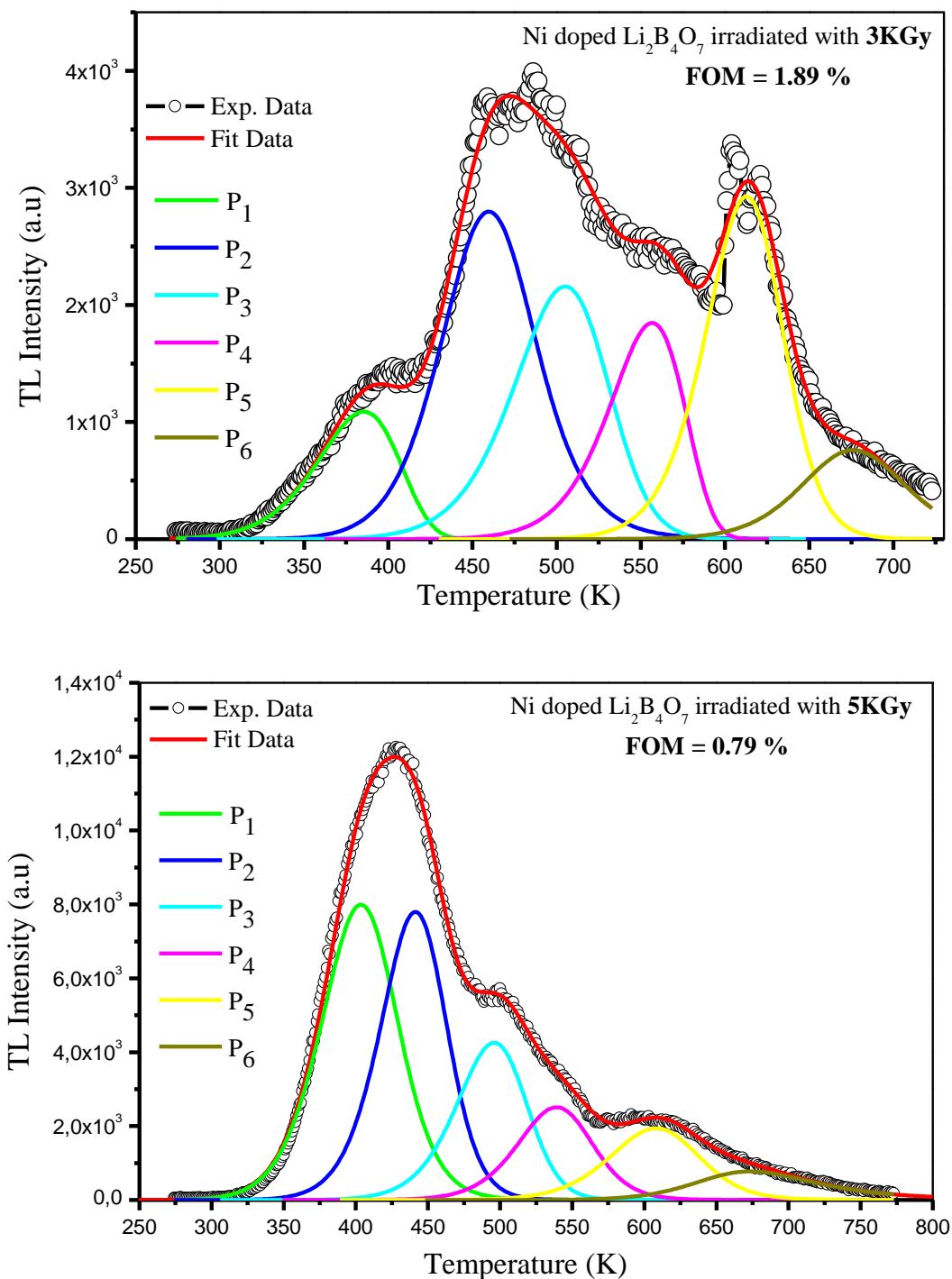
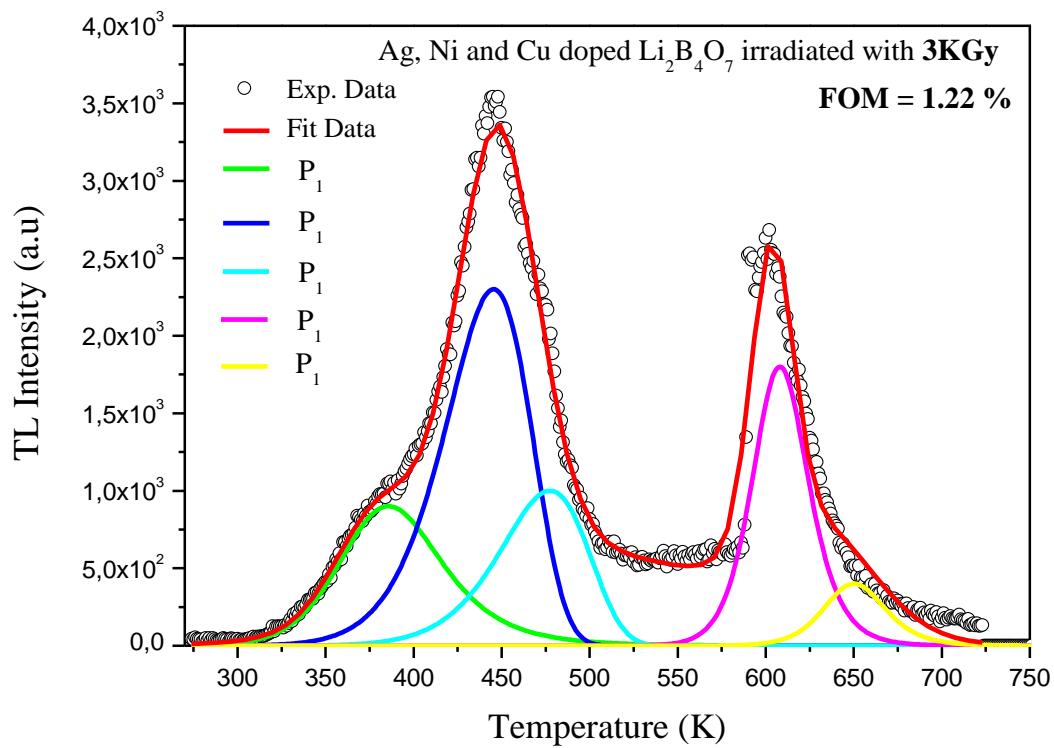
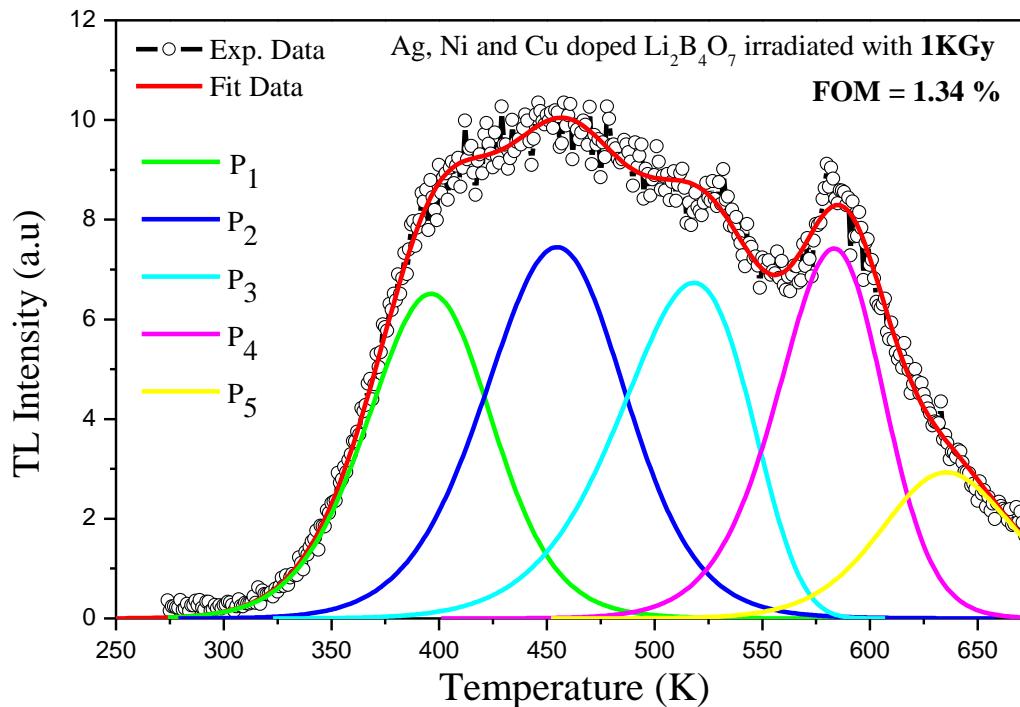


Figure IV-7 : Courbes I-TL déconvolues pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ni}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Tableau IV.5: Paramètres de piége pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ni}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Dose (KGy)	Peaks	T_{\max} (K)	E (eV)	b	$n_0 (\text{cm}^{-3}) \times 10^3$
1	P ₁	356.669	0.323	0.99	1.266
	P ₂	407.274	0.571	1.18	2.488
	P ₃	476.049	0.664	1.28	1.88
	P ₄	569.889	1.089	1.41	5.413
	P ₅	629.425	1.29	1.68	3.232
3	P ₁	385.386	0.496	0.99	2.264
	P ₂	459.712	0.805	1.66	6.939
	P ₃	505.068	0.828	1.21	5.231
	P ₄	556.068	1.168	1.01	3.573
	P ₅	612.725	1.666	1.43	5.877
	P ₆	676.108	1.685	1.79	2.085
5	P ₁	403.527	0.614	1.46	18.397
	P ₂	441.286	0.841	1.40	15.563
	P ₃	495.937	0.963	1.30	8.998
	P ₄	539.17	1.153	1.49	5.691
	P ₅	608.199	1.232	1.50	5.242
	P ₆	673.718	1.448	2.5	2.997



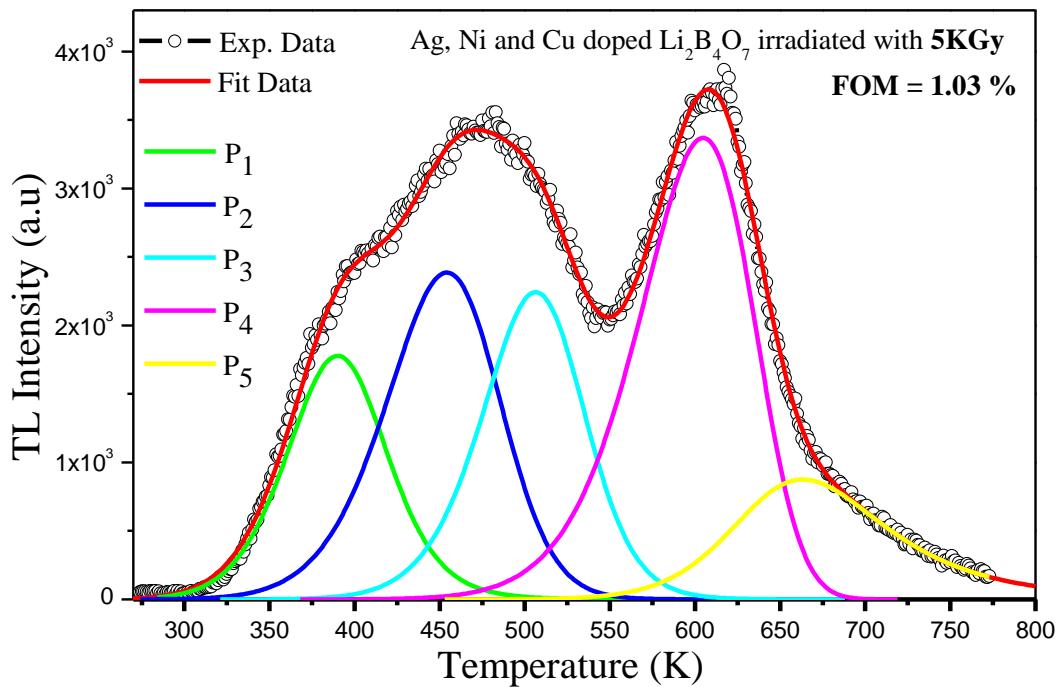


Figure IV-8: Courbes I-TL déconvolées pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Ag,Cu,Ni}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Tableau IV.6 : Paramètres de piége pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Ag,Cu,Ni}$ et irradiés par différentes doses bêta : 1KGy, 3KGy et 5KGy avec $\beta = 3 \text{ Ks}^{-1}$.

Dose (KGy)	Peaks	T_{\max} (K)	E (eV)	b	$n_0 (\text{cm}^{-3}) \times 10^3$
1	P ₁	396.282	0.529	1.45	16.530
	P ₂	454.729	0.625	1.46	21.203
	P ₃	518.267	0.720	0.98	17.496
	P ₄	583.269	1.356	1.35	15.927
	P ₅	635.366	1.540	2.02	8.3360
3	P ₁	385.253	0.601	2.00	70.330
	P ₂	445.221	0.672	1.00	144.75
	P ₃	477.542	0.754	1.35	64.810
	P ₄	608.332	1.010	1.75	76.470

	P ₅	650.478	1.34	2.01	18.750
5	P ₁	390.063	0.497	1.53	45.471
	P ₂	454.213	0.560	1.24	68.379
	P ₃	506.454	0.839	1.40	58.474
	P ₄	604.732	0.923	1.06	97.411
	P ₅	663.327	1.29	2.5	36.645

IV.2.4.Réponse à la thermoluminescence

Les courbes de la variation de l'intensité I-TL maximale en fonction de la dose d'irradiation pour les nano-composites Li₂B₄O₇ co-dopés avec les ions Ag, Cu et Ni sont illustrées sur la Figure IV-9. A partir de ces courbes, nous avons observé que cet échantillon présente une réponse linéaire pour des doses comprises entre 1 KGy et 5 KGy. Ce résultat confirme que ce matériau constitue un bon outil pour la dosimétrie dans la gamme de doses bêta citée ci-dessus. La supra-linéarité, la linéarité de la réponse à la dose des matériaux de thermoluminescence (TL) ont été expliquées dans le cadre du modèle d'interaction avec la piste (TIM) [Mah1997, Hor 2001]. Ce modèle suggère que le nombre de pièges générés dépend à la fois de la longueur des pistes dans la matrice de l'échantillon étudié et de la section transversale des pistes. De plus, comme le niveau de dose dans les pistes de particules chargées énergétiques varie dans un volume de dimensions de quelques microns, une distribution spatiale non homogène de la dose conduit à des probabilités d'occupation plutôt non uniformes des centres de piégeage. Initialement, la recombinaison électrons-trous se produit entièrement à l'intérieur de la trace l'ion. Les électrons fuyant les pistes sont interceptés par des centres compétitifs. Les signaux de thermoluminescence (TL) sont proportionnels au nombre de pistes. À des doses plus élevées, la distance entre les pistes les plus proches diminue et les électrons qui s'échappent de la piste atteignent les pistes voisines, ce qui entraîne une augmentation de la recombinaison radiative (luminescence) et une augmentation de l'efficacité de la thermoluminescence. À mesure que ces dernières augmentent, les distances entre les pistes voisines diminuent et les pistes commencent à fusionner et à se chevaucher. Les régions de chevauchement ne contribuent pas à la production d'un photon TL supplémentaire puisqu'elles n'entraînent pas de piégeage supplémentaire des

porteurs de charge et entraînent une réponse sous-linéaire ou peuvent également conduire à la saturation [Bah2013].

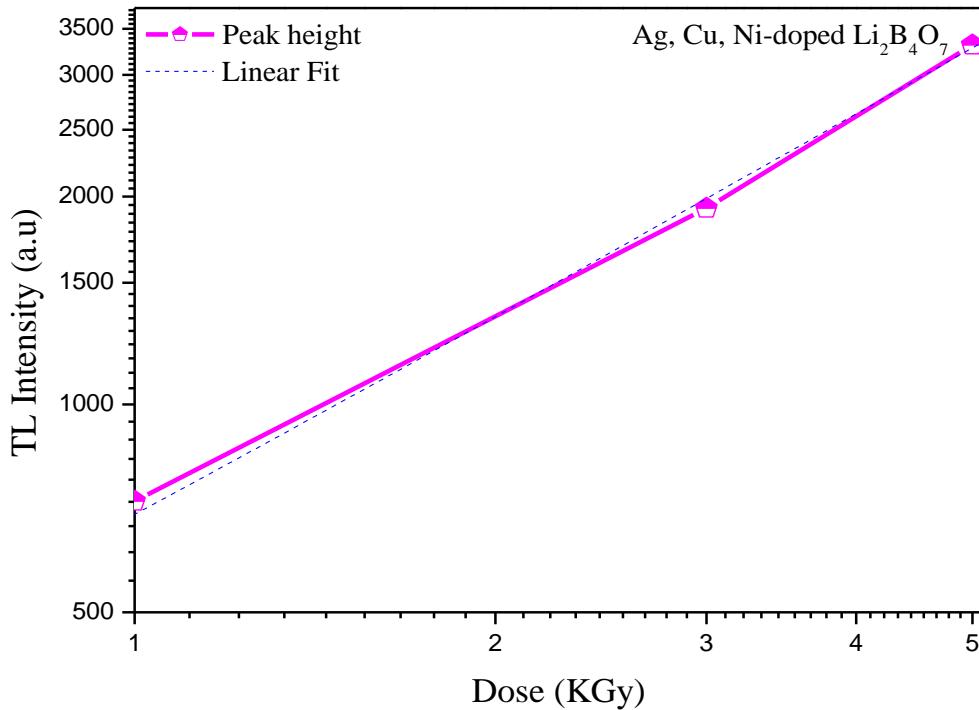


Figure IV-9. Réponse TL pour les nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ co-dopés avec des ions Ag, Cu et Ni dans la gamme d'irradiation bêta de 1 KGy à 5 KGy.

IV.3. Conclusions

Des nano-composites de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ NCs) purs, dopés et co-dopé avec des ions d'impuretés d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et de nickel (Ni) ont été synthétisés via un procédé de synthèse simple qui est le procédé Sol-gel. Le travail expérimental montre clairement que les nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ peuvent être produits après calcination à 600 °C pendant 4 heures. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la diffraction des rayons X sur poudre (DRX) confirment que les impuretés dopants ont été incorporés avec succès dans les réseaux $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. L'analyse DRX a montré la formation de la phase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et s'est avérée correspondre aux données précédemment rapportées, impliquant la synthèse d'une seule phase tétragonale du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Aucune modification de la structure cristallographique n'a été observée avec l'introduction des dopants. Les modes vibrationnels des différents complexes présentent dans nos échantillons ont été illustrés par les spectres FT-IR.

La caractérisation par thermoluminescence (TL) a été réalisée pour évaluer l'ensemble de paramètres de piège présentent dans la bande interdite de nos nano-composites synthétisés. Les performances dosimétriques d'un matériau thermoluminescent dépendent directement de l'intensité et de la position (température maximale) des pics I-TL. Les spectres enregistrés montrent que l'intensité I-TL augmente avec l'augmentation de la dose de rayonnement bêta. A partir de ces résultats, nous avons constaté que les différences entre toutes les courbes I-TL sont attribuées aux différentes espèces de pièges ayant leur propre énergie [McK1995].

Les courbes de la variation de l'intensité I-TL maximale en fonction de la dose d'irradiation pour les nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ co-dopés avec les ions Ag, Cu et Ni confirment que ce matériau constitue un bon outil pour la dosimétrie dans la gamme de doses bêta comprises entre 1 KGy et 5 KGy.

Références bibliographiques

- [Bah2013] S. Bahl, A. Pandey, S.P. Lochab, V.E. Aleynikov, A.G. Molokanov, P. Kumar, Synthesis and thermoluminescence characteristics of gamma and proton irradiated nanocrystalline MgB₄O₇: Dy, Na, *Journal of Luminescence* 134 (2013) 691–698.
- [Bal1977] H.G. Balian, N.W. Eddy, Figure Of Merit (FOM): an improved criterion over the normalized chi-square test for assign the goodness-of-fit of gamma ray spectral peaks. *Nucl. Instrum. Method* 145 (1977)389-395.
- [Bra2013] A.T. Brant, D.A. Buchanan, J.W. McClory, P.A. Dowben, V.T. Adamiv, Y.V. Burak, L.E. Halliburton, EPR identification of defects responsible for thermoluminescence in Cu-doped lithium tetraborate (Li₂B₄O₇) crystals. *J. Lumin.* 139 (2013) 125-131.
- [Chen1969] R. Chen, Glow curves with general order kinetics, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1254.
- [Cor2007] [G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Kotlov, A. Watterich, M. Kirm, K. Polgar, A. Hofstaetter, M. Meyer, Investigation of Cu-doped Li₂B₄O₇ single crystals by electron paramagnetic resonance and time-resolved optical spectroscopy. *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2007) 25216.
- [Eth2012] A.S. Ethiraj, D.J. Kang, Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method, *Nanoscale Research Letters* 7 (2012) 70.
- [Gam2000] A. Gammard, O. Babaot, B. Jousseaucne, M.C. Rascl, T. Toupanc, G. Campet, Conductive F-doped Thin dioxide Sol-gel materials from fluorinated B- diketonate Tin (IV) complexes, Characterization and thermolytic behaviour, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3419.
- [Gha2017] L. Gharibshahi, E. Saion, E. Gharibshahi, Structural and Optical Properties of Ag Nanoparticles Synthesized by Thermal Treatment Method, *Materials* 10 (2017) 402.
- [Hor 2001] Y.S. Horowitz, O. Avila, M. Rodrigues-Villafuerte, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 184 (2001) 85.
- [Kha2013] A.D. Khaladji, Preparation and Characterization of NiO Nanoparticles Via Solid-State Thermal Decomposition of Nickel (II) Schiff Base Complexes [Ni(salophen)] and [Ni(Me-salophen)], *J. Cluster Science* 24;1 (2013) 209-215
- [Lan1978] J.I. Langford and A.J. C. Wilson, Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Appl. Cryst.* 11 (1978) 102–113.
- [Mah1997] S. Mahajna, Y.S. Horowitz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 2603.
- [McK1995] S.W. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend, Thermoluminescence Dosimetry Materials:

- Properties and Uses, 1995.
- [Pek2011] E. Pekpaka, A. Yilmaz, G. Ozbayoglu, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 2466.
- [Rau2014] V.D. Raut, A.V. Deshpande, Effect of Li₂O on the properties of bismuth borate glasses, AIP Conference Proceeding 2014, 020028 (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5100396>.
- [Sha1976] R.D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", Acta Cryst. **A32** (1976)751-767 .
- [Swa2017] G. Swapna, M.P. Upender, Raman, FTIR, thermal and optical properties of TeO₂-Nb₂O₅-B₂O₃-V₂O₅ quaternary glass systems, Journal of Taibah University for Science 11 (2017) 583–592.
- [Wan2009] X. Wang, L. Andrews, Infrared spectra, structure and bonding in the LiO₂, LiO₂Li, LiO and Li₂O molecules in solid neon, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 107:8-12 (2009) 739-748.
- [Zhig2001] N.D. Zhigadlo, M. Zhang, E.K.H. Salje, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 6551.
- [Zhu2011] Z. Zhu, X. Li, Q. Zhao, S. Liu, X. Hu, G. Chen, Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl₂O₄, Mater. Lett. 65 (2011) 194 -197.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse présente une étude expérimentale des propriétés optiques et thermoluminescence des nano-composites du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), ainsi que l'influence de certaines impuretés chimiques (Ag, Cu et Ni) sur ces propriétés.

Dans ce travail notre choix est porté sur un phénomène thermo stimulé qui est la thermoluminescence pour mettre en évidence leur importance pour la caractérisation et l'identification des impuretés (défauts ponctuels) dans les matériaux isolants et semi conducteurs.

L'objectif principal de cette thèse s'est focalisé sur la synthèse et la caractérisation des nano-composites du $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pur, dopés et co-dopés avec différents ions (Ag, Ni et Cu) pour des applications dans le domaine de la dosimétrie médicale. Ces nano composites ont été préparées en utilisant le procédé de synthèse Sol-gel. La forme finale de nos échantillons préparés ici, a été obtenue après un traitement thermique à 700°C pendant 5 heures. Un bon accord entre les résultats obtenus dans notre travail et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature. Les propriétés optiques des échantillons synthétisés dans ce travail, ont été étudiées par les différentes techniques de caractérisation qui sont : la spectroscopie FT-IR, la diffraction des rayons X sur poudres (DRX) et la thermoluminescence (TL).

Les indices de Miller ($h k l$) correspondants aux pics les plus pertinents sont indiquées et les angles de diffraction (2θ) sont situés à 15.02° (002), 19.39° (200), 21.52° (112), 24.11° (211), 26.27° (300), 30.01° (311), 32.22° (320), 33.16° (321), 35.08° (223), 39.32° (441), 42.44° (402), 43.78° (005), 45.05° (105), 51.19° (305) et 53.66° (424). Il a été constaté que les nano-composites synthétisés cristallisent dans le système cristallin tétragonale (selon la carte JCPDS 84-2191). Les diffractogrammes confirment la bonne cristallinité de nos échantillons. L'absence de pics de diffraction non identifiés (supplémentaires) dans les diffractogrammes doit être due à la présence de phases cristallines autres que $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, qui pourrait être produites par des réactions incomplètes entre les précurseurs de départ. Le diffractogrammes DRX montre la formation d'une phase $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ pure.

L'introduction des ions dopants entraîne des changements dans l'intensité des pics et un léger décalage dans la position des pics de diffraction.

Conclusion générale

Le remplacement des ions d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et de nickel (Ni) par le site de lithium (Li) dans les structures octaèdres et tétraèdres oxygénées de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ entraîne une modification des paramètres de la maille par rapport aux données de référence. En outre, cela a conduit à un léger déplacement des positions des pics (en particulier les pics principaux) vers un angle de diffraction plus faible en raison de la non-concordance du rayon ionique de Li^+ (76 pm) et des dopants ($R_{\text{Ag}^+} = 115$ pm, $R_{\text{Cu}^+} = 77$ pm et $R_{\text{Ni}^+} = 69$ pm) [Sha1976].

La taille moyenne des cristallites de nos nano-composites a été calculée en utilisant l'équation de Scherrer, les valeurs obtenues sont comprises entre 355 Å pour les $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ purs et 463 Å pour les NCs $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopés avec les ions de cuivre (Cu).

L'ensemble des données citées ci-dessus confirme la forte incorporation des ions dopants dans la matrice $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et la qualité du processus de fabrication.

La caractérisation par thermoluminescence (TL) a été réalisée pour évaluer l'ensemble de paramètres de piège présentent dans la bande interdite de nos nano-composites synthétisés. Les performances dosimétriques d'un matériau thermoluminescent dépendent directement de l'intensité et de la position (température maximale) des pics I-TL. Les spectres enregistrés montrent que l'intensité I-TL augmente avec l'augmentation de la dose de rayonnement bêta. A partir de ces résultats, nous avons constaté que les différences entre toutes les courbes I-TL sont attribuées aux différentes espèces de pièges ayant leur propre énergie [McK1995].

Les courbes de la variation de l'intensité I-TL maximale en fonction de la dose d'irradiation pour les nano-composites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ co-dopés avec les ions Ag, Cu et Ni confirment que ce matériau constitue un bon outil pour la dosimétrie dans la gamme de doses bêta comprises entre 1 KGy et 5 KGy.

الملخص

تستكشف هذه الأطروحة خصائص الوميض الحراري (TL) للمركيبات النانوية رباعي بورات الليثيوم $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ المطعمة والمطعمة بشكل مشترك بعناصر الفضة(Ag) ، والنحاس(Cu) ، والnickel (Ni). تم تحضير هذه المركيبات النانوية باستخدام طريقة "سول-جل (Sol-gel)" ، كما تم استقصاء تأثير عوامل التعقيم على الخصائص البصرية وخصائص الوميض الحراري لهذه المركيبات.

تم تكليس المركيبات النانوية الناتجة عند درجة حرارة 700 درجة مئوية لمدة 8 ساعات. وقد أكدت أطيفات الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) دمج شوائب الفضة والنحاس والنikel في الشبكة البلورية لمركب $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ، ويمكن تفسير ذلك من خلال تشكيل روابط الفضة-أكسجين (Ag-O) عند (513 cm^{-1}) ، والنحاس-أكسجين (O-Cu) عند (497 cm^{-1}) ، والنikel-أكسجين (O-Ni) عند (419 cm^{-1}).

أظهرت مخططات حيود الأشعة السينية (XRD) وجود الأطوار البلورية الرباعية (Tetragonal) فقط، وتراوح حجم الحبيبات البلورية بين 355 و 463 Å. كما تم حساب مجموعة من المعلومات الحرارية.

أظهرت منحنيات التوهج للوميض الحراري قمماً متعددة بعد التعرض لجرعات مختلفة من إشعاع بيتا. وقد أدت إضافة أيونات الفضة والنحاس والنikel إلى إحداث تغيرات في البنية والخصائص الحرارية لمنحنيات التوهج، مما أدى بدوره إلى تعديل كفاءة إعادة الانحدار الإشعاعي. وتشير نتائج استجابة الوميض الحراري إلى أن Li₂B₄O₇ النانوية المطعمة بشكل مشترك بعناصر الفضة(Ag) ، والنحاس(Cu) ، والnickel (Ni). المطعمة بهذه العناصر تمتلك إمكانات جيدة لتطبيقات قياس جرعات إشعاع بيتا .

الكلمات المفتاحية: الوميض الحراري؛ عملية سول-جل؛ رباعي بورات الليثيوم؛ التعقيم.

Résumé

Cette thèse explore les caractéristiques de thermoluminescence (TL) de nanocomposites (NCs) de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ dopés et co-dopés avec l'argent (Ag), le cuivre (Cu) et le nickel (Ni). Ces nanocomposites ont été synthétisés par le procédé sol-gel. L'influence des dopants sur les propriétés optiques et TL des NCs de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été étudiée. Les nanocomposites obtenus ont été calcinés à 700 °C pendant 8 h. L'incorporation des impuretés Ag, Cu et Ni dans le réseau cristallin de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a été confirmée par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) ; ceci peut s'expliquer par la formation de liaisons Ag-O (513 cm^{-1}), Cu-O (497 cm^{-1}) et Ni-O (419 cm^{-1}). Les diffractogrammes de rayons X ont révélé la présence exclusive de la phase tétragonale. La taille des cristallites se situe entre 355 et 463 Å. L'ensemble des paramètres cinétiques a été calculé. Les courbes de thermoluminescence (TL) ont révélé de multiples pics de TL après différentes irradiations bêta. L'ajout d'ions Ag, Cu et Ni a induit des modifications de la structure et des propriétés cinétiques des courbes I-TL, influençant ainsi l'efficacité de la recombinaison radiative. Les résultats de la réponse TL suggèrent que les nanocomposites $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ co-dopées Ag, Cu, Ni présentent un fort potentiel pour les applications de dosimétrie par rayonnement bêta.

Mots-clés : Thermoluminescence ; Procédé sol-gel ; Tétraborate de lithium ; Dopage.

Abstract

The present thesis explores the TL characteristics of Ag, Cu and Ni doped and co-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nano-composites (NCs). These NCs were synthesized via a Sol-gel process. The influence of doping agents on the optical and TL properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ NCs was investigated. Obtained nano-composites were calcined at 700 °C for 8 h. The incorporation of Ag, Cu and Ni impurities in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ lattice has been confirmed by the FT-IR spectra; this may be explained by the formation of Ag-O (513 cm^{-1}), Cu-O (497 cm^{-1}) and Ni-O (419 cm^{-1}) bonds. XRD diffractograms have shown the only crystallographic phases tetragonal. The crystallite size was found to be in the range from 355 to 463 Å. The set of kinetic parameters have been calculated. TL glow curves showed a multiple TL peaks after various beta irradiation. The addition of Ag, Cu and Ni ions induced changes in the structure and the kinetic properties of the TL glow curves, modifying the radiative recombination efficiency. TL response results suggest that the Ag, Cu, Ni co-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nano-composites phosphor present a good potential for beta irradiation dosimeter applications.

Keywords: Thermoluminescence; Sol-gel process; Lithium tetraborate; Doping