

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



Faculté des Sciences de la Matière

Département de physique

Spécialité : Génie des matériaux

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de Master

Présenté par

M^{elle} MEHYAOUI Rahma

SUJET DU MEMOIRE :

*Modélisation de la distribution des défauts ponctuels
dans l'oxyde de magnésium par la
thermoluminescence (TL)*

Soutenue publiquement le : 17/06/2014 à 11 h devant le jury composé de :

Mr. Mansour DEBDAB	MCA	U.Tiaret	Président
Mr. Bediaf BENRABAH	MCA	U.Tiaret	Examineur
Mr. Hadj BENHEBAL	MCB	U.Tiaret	Examineur
Mr. Ahmed KADARI	MCA	U.Tiaret	Rapporteur

Année Universitaire 2013/2014

Remerciement

Tout d'abord, tout louange à **Dieu** qui nous a éclairé le chemin du savoir et notre grand salut sur le premier éducateur notre prophète **Mohamed**,
Je remercie tout, puissant de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'études et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé

Je tiens à exprimer mon remerciement et ma gratitude à mon encadreur **Monsieur Ahmed Kadari** maître de conférence A qui m'a aidé pour rendre ce travail effectif.

Je tiens également à remercier **Mr Bediaf Benrabah** maître de conférence A d'avoir accepté la présidence du jury et **Mr Mansour Debdab** maître de conférence A et **Mr Hadj Benhebal** maître de conférence B d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mon remerciement aussi au département des Sciences de la Matière de l'université de tiaret et à tous les enseignants qui m'enseignent durant les années du cursus.

En fin je remercie aussi toutes les personnes qui m'aidée de près ou de loin à la rédaction de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon encadreur Mr. Ahmed KADARI qui mérite tous nos respects et

tributs,

Mon père et ma mère,

Mes frères et mes sœurs,

A toute ma famille,

Tous mes amis,

Toute la promotion 2014 de physique génie des matériaux,

Tous ceux qui me sont chers,



SOMMAIRE

Introduction générale.....	(01)
----------------------------	------

Chapitre I Les défauts ponctuels

I.1. Introduction	(03)
I.2. Généralités sur le cristal.....	(03)
I.2.1. Le cristal parfait	(03)
I.2.2. Le cristal réel.....	(04)
I.3. Généralités sur les effets des rayonnements.....	(07)
I.3.1. Les phénomènes liés aux interactions	(08)
I.3.1.1. Le phénomène d'ionisation	(08)
I.3.1.2. Le phénomène d'excitation	(08)
I.3.2. Définitions de quelques grandeurs	(09)
I.3.2.1. Grandeurs caractérisant le faisceau incident	(09)
I.3.2.2. L'énergie transférée et la dose absorbée	(10)
I.4. Effet des radiations sur le cristal	(11)
I.4.1. Piégeage et dépiégeage	(11)
I.4.2. La recombinaison	(12)

Chapitre II Les phénomènes thermo-stimulés

II.1. Introduction	(13)
II.2. Les phénomènes thermo-stimulés	(13)
II.2.1. La thermoluminescence (TL)	(15)
II.2.1.1. Principe	(15)
II.2.1.2. Modèles de la thermoluminescence	(17)
II.2.1.2.1. Modèle cinétique simple de la thermoluminescence	(17)
II.2.1.2.2. Modèle du centre luminogène isolé.....	(20)
II.2.1.3. L'extinction thermique de la luminescence	(21)
II.2.1.4. Extinction par impuretés	(23)
II.2.1.5. Extinction par concentration	(23)
II.2.2. La conductivité électrique thermo-stimulée (CETS)	(23)
II.2.2.1. Principe et modèle	(23)

II.2.2.2. Mesures simultanées de TL et de CETS	(24)
II.2.3. L'émission exo-électronique thermo-stimulée (EETS)	(25)
II.3. Caractérisation des pièges	(27)
II.3.1. Méthode de Chen	(27)
II.3.2. Méthode de la montée initiale ou (Initial Rise)	(29)
II.3.2.1. Méthode de la montée initiale.....	(29)
II.3.2.2. Méthode complémentaire: la méthode « T_m - T_{stop} »	(30)
II.3.3. Méthode utilisant la variation de la vitesse de chauffage.....	(31)
II.3.3.1. Application en thermoluminescence	(31)
II.3.3.2. Application en CETS	(32)

Chapitre III

Généralités sur l'oxyde de magnésium

III.1. Introduction.....	(33)
III.2. Structure cristallographique et électronique du MgO.....	(33)
III.3. Propriétés physico-chimiques et applications.....	(35)
III.4. Méthodes de préparation.....	(35)
III.5. Défauts ponctuels dans MgO.....	(36)
III.5.1. Défauts intrinsèques.....	(36)
III.5.1.1. Lacunes anioniques.....	(36)
III.5.1.2. Lacunes cationiques.....	(37)
III.5.2. Défauts extrinsèques.....	(37)
III.5.2.1. Cations trivalents.....	(37)
III.5.2.2. Cations bivalents.....	(38)
III.5.2.3. Cations monovalents.....	(38)
III.6. Les centres colorés.....	(38)
III.7. Propriétés optiques du MgO.....	(39)
III.7.1. Gap optique du MgO.....	(39)
III.7.2. Absorption des centres F et F ⁺	(39)
III.7.3. Absorption du chrome (Cr ³⁺)	(40)
III.7.4. Absorption du fer (Fe ³⁺).....	(40)
III.8. Propriétés thermoluminescence du MgO.....	(41)
III.8.1. Historique de la thermoluminescence du MgO.....	(41)

III.8.2. Mécanismes de la thermoluminescence proposée.....	(42)
III.9. Identification des centres pièges et centres de recombinaison.....	(43)
III.9.1. Emission des centres F et F ⁺	(43)
III.9.2. Emission du chrome Cr ³⁺	(43)
III.9.3. Emission du fer (Fe ³⁺).....	(44)

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	(46)
IV.2. Définition du modèle.....	(46)
IV.3. Equations de taux.....	(47)
IV.4. Expression de l'intensité de thermoluminescence.....	(48)
IV.5. Méthode de résolution	(49)
IV.6. Organigramme de calcul numérique.....	(49)
IV.7. Résultats et discussion.....	(50)
IV.7.1. Teste de paramètres.....	(51)
IV.7.2. Identification des centres.....	(53)
IV.7.2.1. Le rôle des impuretés.....	(54)
IV.7.2.2. Les centres défauts et la thermoluminescence.....	(54)
IV.7.2.3. Les mécanismes d'émission thermoluminescence.....	(54)
IV.7.3. Analyse de la courbe de thermoluminescence.....	(55)
IV.7.3.1. Extraction des paramètres de piégeage.....	(56)
IV.7.3.2. Etude des propriétés thermoluminescences du pic situé à 370K.....	(56)
IV.7.4. Influence de la profondeur de piège.....	(63)
IV.7.5. Influence de l'ordre de cinétique.....	(64)
IV.7.6. Influence de la concentration initiale des électrons piégés.....	(65)
Conclusion générale.....	(67)
Références bibliographiques.....	(68)

LISTE DES FIGURE

<i>Figure I-1: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.....</i>	(04)
<i>Figure I-2: Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.....</i>	(05)
<i>Figure I-3: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion)</i>	(06)
<i>Figure I-4: Schéma de bandes d'un cristal réel.</i>	(07)
<i>Figure I-5: Phénomènes d'ionisation (a) et d'excitation (b)</i>	(09)
<i>Figure II-1: Schéma énergétique d'une fluorescence (a) et d'une phosphorescence (b).....</i>	(14)
<i>Figure II-2: Etapes du processus de la thermoluminescence.</i>	(15)
<i>Figure II-3: Rampe de température (a) et thermogramme (b) d'un cristal.....</i>	(16)
<i>Figure II-4: Diagramme schématisant le modèle cinétique simplifié de la TL).....</i>	(17)
<i>Figure II-5: Modèle du centre luminogène isolé.....</i>	(21)
<i>Figure II-6: Exemple de diagramme de courbes de configuration.....</i>	(22)
<i>Figure II-7: Variation de la densité de trous piégés en fonction de la température lors du phénomène de thermoluminescence (TL)</i>	(25)
<i>Figure II-8: Modèle à un piège pour l'EETS.....</i>	(26)
<i>Figure II-9: Paramètres caractérisant la forme du pic pour la méthode de Chen.....</i>	(27)
<i>Figure II-10: Abaque de Chen donnant la valeur de facteur géométrique μ_g en fonction de l'ordre de cinétique b.</i>	(28)
<i>Figure II-11: Méthode dite de la montée initiale.....</i>	(30)
<i>Figure II-12: Principe et courbe décrivant la méthode 'Tm-Tstop'</i>	(31)
<i>Figure III-1: Structure cristallographique d'oxyde de magnésium MgO (CFC de typ NaCl).....</i>	(33)
<i>Figure III-2: Un cation Mg^{2+} est entouré par six anions de O^{2-}</i>	(34)
<i>Figure III.3 : Figure III-3: Structure de bandes de l'oxyde de Magnésium MgO ($1Ry = 13.606 eV$).....</i>	(34)
<i>Figure III-4: Centre F et F^+</i>	(37)

<i>Figure III-5: Centre F</i>	(38)
<i>Figure III-6: Centre M</i>	(39)
<i>Figure III-7: Centre R</i>	(39)
<i>Figure IV-1: Un diagramme représentant le modèle de la TL étudié. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée X représente le taux d'ionisation coefficient de génération de paire électron-trou</i>	(47)
<i>Figure IV-2 :Organigramme de calcul numérique</i>	(50)
<i>Figure IV-3: Evolution de la courbe de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation</i>	(52)
<i>Figure IV-4: Variation des intensités maximales des pics thermoluminescents en fonction de la dose d'irradiation</i>	(53)
<i>Figure IV-5: Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure IV-1</i>	(56)
<i>Figure IV-6: Evolution des intensités de thermoluminescence du pic 370K en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (a):2 K/s,(b):3 K/s, (c):4 K/s, (d):5 K/s</i>	(58)
<i>Figure IV-7: Variation de la surface du pic thermoluminescent en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (de 2K/s à 5K/s)</i>	(60)
<i>Figure IV-8: Variation de l'intensité maximale du pic thermoluminescent en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (de 2K/s à 5K/s)</i>	(61)
<i>Figure IV-9: Evolution des intensités de thermoluminescence du pic 370K en fonction de la vitesse de chauffage</i>	(62)
<i>Figure IV-10: Evolution du pic thermoluminescent en fonction de la température pour différentes profondeurs de pièges</i>	(63)
<i>Figure IV-11: Evolution de l'intensité maximale du pic thermoluminescent en fonction de la profondeur de pièg</i>	(64)
<i>Figure IV-12: Evolution du pic thermoluminescent en fonction de la température pour différents ordres de cinétique</i>	(65)
<i>Figure IV-13: Evolution de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la concentration initiale des électrons piégés</i>	(66)

(76)

(76)

(77)

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau II-1: Définition des grandeurs utilisées dans le modèle.....</i>	(17)
<i>Tableau III-1: Propriétés générales de l'oxyde de magnésium. [CTTC] : document fournis par le Centre de Transfert de Technologie des Céramiques (France).....</i>	(35)
<i>Tableau IV-1: Ensembles des paramètres physiques des pièges utilisés dans la simulation numérique.....</i>	(51)
<i>Tableau IV-2: Paramètres de piégeage du pic thermoluminescent situé à 370K.....</i>	(59)

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De puis 1950, 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).

Pour une meilleure compréhension de la thermoluminescence d'un cristal, il faut analyser les liens qui existent entre la thermoluminescence et les défauts ponctuels. L'interprétation des spectres de thermoluminescence exige la connaissance des différents défauts 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.

Dans notre travail, la luminescence émise par l'oxyde de magnésium est complexe, elle montre une variété de différents composants avec diverses propriétés physiques. Cette complexité est expliquée par la présence des défauts dans le réseau, qui sont soit intrinsèque (les lacunes d'oxygènes : centres F et F⁺) ou extrinsèques (les impuretés : les ions Cr³⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ ...etc.).

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

Notre objectif est de construire un modèle mathématique qui permet de reproduire la courbe de thermoluminescence du MgO, et l'explication de quelques mécanismes d'émission thermoluminescence proposés. Pour simplifier la compréhension de ces processus, nous prenons en compte dans notre modèle: cinq centres de piégeage à électron et un seul centre de recombinaison.

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

Nous étudierons aussi l'influence de la vitesse de chauffage sur les paramètres de piégeage, car cette grandeur joue un rôle important dans le processus de libération des électrons (vidage thermique des pièges).

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

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

Le troisième chapitre résume les propriétés physico chimiques de l'oxyde de magnésium, en se basant sur les propriétés optiques et thermoluminescence.

Dans le dernier chapitre nous expliquons les étapes suivies pour la modélisation ainsi que les résultats obtenus par notre modèle.

CHAPITRE I
LES DEFAUTS PONCTUELS

I.1. Introduction

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

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

I.2. Généralités sur le cristal

I.2.1. Le cristal parfait

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

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal [Kit98]. Cette théorie stipule que la périodicité d'un réseau cristallin est à l'origine d'un diagramme énergétique comportant des bandes d'énergies permises et accessibles aux porteurs de charges et des bandes d'énergies interdites. La dernière bande d'énergie permise est appelée la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV) est l'avant dernière bande d'énergie permise. Les électrons de valence des atomes sont situés dans cette bande. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite aux électrons (BI) d'énergie E_g , également appelée gap.

L'énergie E_g est une grandeur caractéristique du matériau (figure I-1), elle représente l'énergie nécessaire à un électron de valence pour accéder à la bande de conduction.

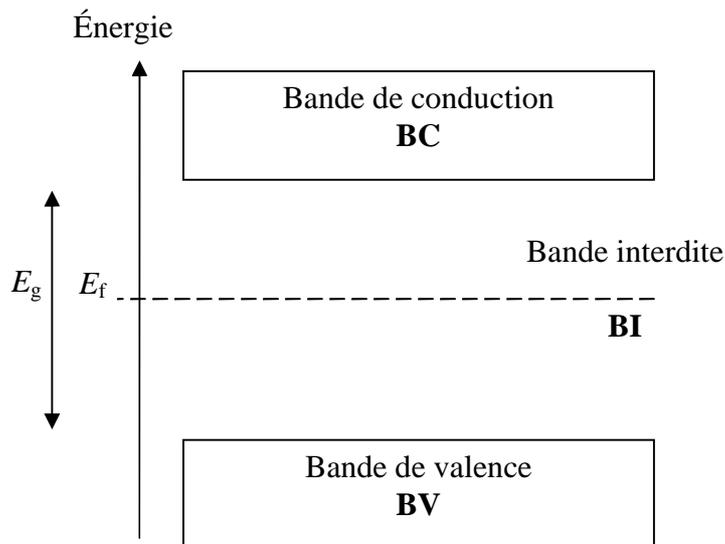


Figure I-1: Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait.

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

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

I.2.2. Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes, dont la périodicité est perturbée ou rompue par la présence des défauts dans le matériau. Si la perturbation est localisée au niveau d'un atome ou d'une maille élémentaire, on parle de défauts ponctuels [Agu88]. Lorsque les perturbations sont étendues au sein du réseau, on parle de défauts étendus [Qué88]. Il existe plusieurs types

de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques. La lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. Les atomes interstitiels sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau. La présence d'impuretés chimiques se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution. Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut anti-site. La figure I-2 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

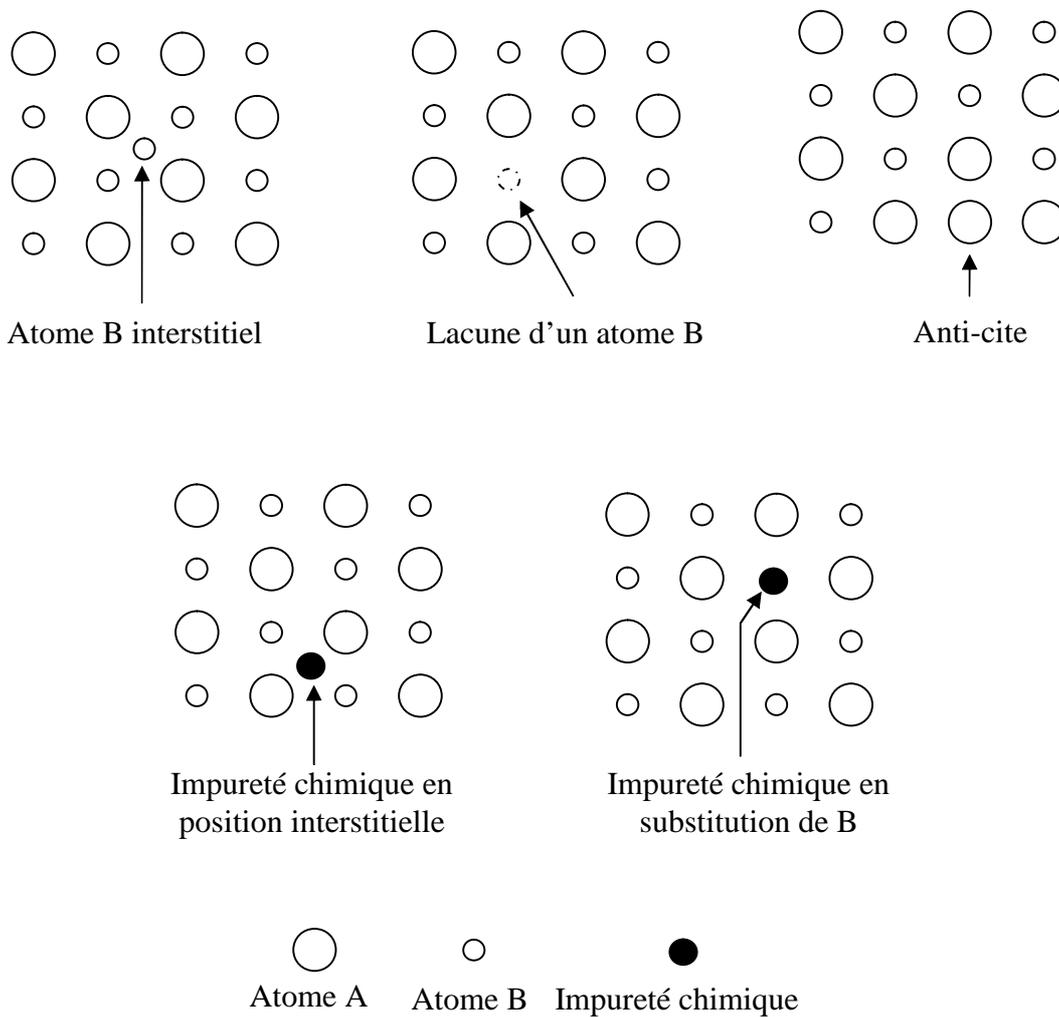


Figure I-2: Différents défauts ponctuels dans un réseau cristallin.

Les associations de défauts ponctuels dans un réseau cristallin sont possibles (figure I-3). Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Frenkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site

vers une position interstitielle. Il s'agit donc d'une association d'une espèce cristalline en position interstitielle et de la lacune associée. Les défauts ponctuels confèrent au cristal des propriétés spécifiques comme la couleur du cristal ou encore la conduction du courant électrique.

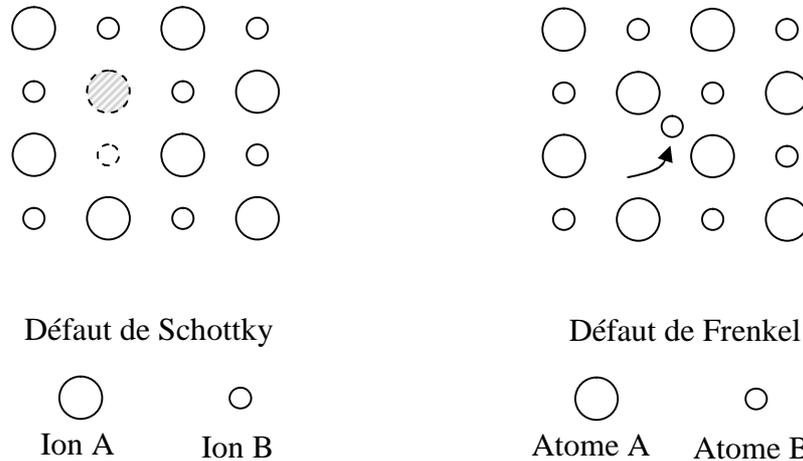


Figure I-3: Exemples d'associations de défauts ponctuels: défaut de Schottky (lacune de 2 ions) et défaut de Frenkel (déplacement d'un ion).

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

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

Les pièges à électrons sont des niveaux donneurs d'électrons à la bande de conduction. Ces niveaux donneurs sont situés en dessous de la bande de conduction, tandis que les pièges à trous sont proches de la bande de valence. Les pièges à trous sont également appelés niveaux accepteurs d'électrons. Dans le diagramme de bandes d'énergie, les pièges

suffisamment éloignés des bandes de conduction ou de valence ne sont pas perturbés par la température ambiante et sont appelés pièges métastables. Les pièges situés près du niveau de Fermi sont caractérisés par une section efficace de capture des électrons très proche de celle des trous ($\sigma_e \sim \sigma_t$) et sont donc en général des centres de recombinaison. Cependant, selon la température, les pièges à électrons (ou à trous) suffisamment éloignés de la bande de conduction (ou de valence) peuvent devenir des centres de recombinaisons.

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

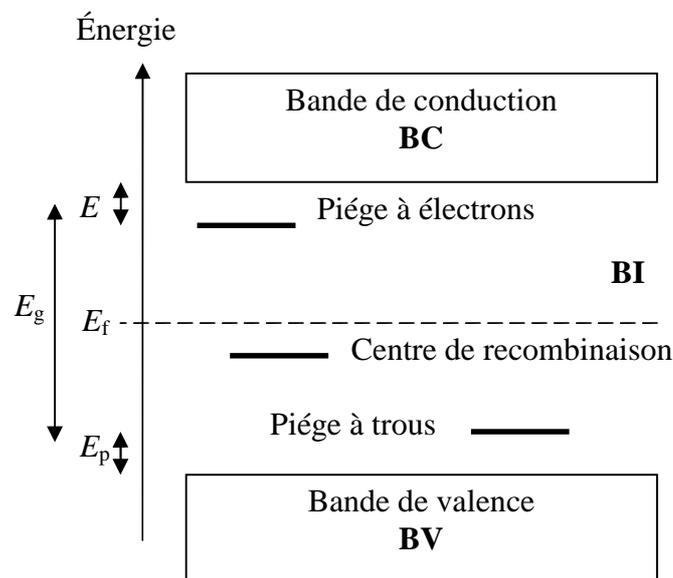


Figure I-4: Schéma de bandes d'un cristal réel.

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

I.3. Généralités sur les effets des rayonnements

Selon la nature de la particule incidente, on parle de rayonnements directement ou indirectement ionisants. On parle de rayonnements directement ionisants lorsqu'ils sont constitués de particules chargées telles que les électrons, et de rayonnements indirectement ionisants quand il s'agit de particules neutres comme les photons. Lors d'interactions de

rayonnements ionisants avec la matière, un transfert d'énergie a lieu entre la particule incidente et un atome du matériau cible. Selon l'énergie mise en jeu, l'interaction conduit à l'ionisation des atomes cibles ou à leur excitation.

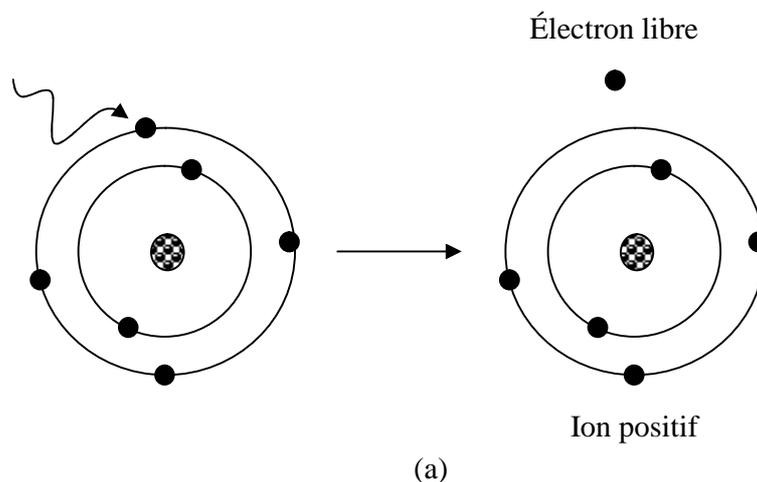
I.3.1. Les phénomènes liés aux interactions

I.3.1.1. Le phénomène d'ionisation

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

I.3.1.2. Le phénomène d'excitation

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



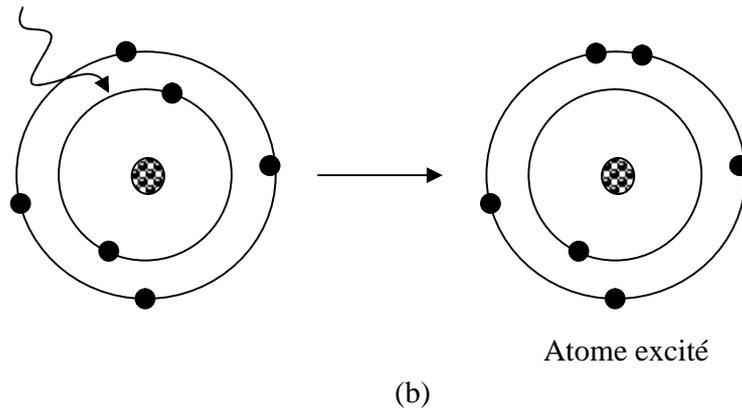


Figure I-5: Phénomènes d'ionisation (a) et d'excitation (b).

I.3.2. Définitions de quelques grandeurs

Il est important de pouvoir mesurer et quantifier l'énergie transférée lors des interactions entre les rayonnements directement (particules chargées) ou indirectement (photons, neutrons) ionisants et la matière. Dans cette partie, nous allons définir les grandeurs permettant de quantifier ce transfert d'énergie.

I.3.2.1. Grandeurs caractérisant le faisceau incident

Un faisceau de particules mono-énergétique est défini par plusieurs grandeurs comme la fluence particulaire, la fluence en énergie, le débit de fluence particulaire et le débit de fluence en énergie. La fluence particulaire ϕ d'un faisceau correspond au nombre de particules incidentes N , par unité de surface S .

$$\phi = \frac{dN}{dS} \quad (\text{I.1})$$

Cette grandeur s'exprime en nombre de particules incidentes (en cm^{-2}).

La fluence en énergie ψ est définie comme l'énergie transportée E par les particules incidentes par unité de surface. Cette grandeur s'exprime en MeV/cm^2 ou en keV/cm^2 .

$$\psi = \frac{dN \times E}{dS} = E \times \phi \quad (\text{I.2})$$

Les débits de fluence particulaire $\frac{d\phi}{dt}$ et énergétique $\frac{d\psi}{dt}$ peuvent être déduits des équations

I-1 et I-2 par simple dérivation par rapport au temps.

I.3.2.2. L'énergie transférée et la dose absorbée

Dans le cas de rayonnements indirectement ionisants (photons, neutrons), les particules non chargées transfèrent une partie de leur énergie aux particules chargées du milieu. L'énergie moyenne transférée E_{tr} par unité de masse définit le KERMA (Kinetic Energy Released per Mass unit) [Icru80]. Le Kerma K est donné par la relation:

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (\text{I-3})$$

Le Kerma s'exprime en (J/kg). Cette unité porte le nom de Gray (1 J/kg = 1 Gy).

Lorsqu'un rayonnement ionisant interagit avec un matériau, seule une partie de l'énergie du rayonnement est transférée à ce milieu. La dose absorbée dans un matériau cible est définie comme le rapport entre l'énergie totale absorbée dE_{abs} et la masse du matériau dm [Gre81].

$$D = \frac{dE_{abs}}{dm} \quad (\text{I-4})$$

L'énergie absorbée est proportionnelle au nombre de particules incidentes N , et nous pouvons donc écrire:

$$D = \frac{k}{\rho \times dx} \times \phi = f_{part:e;Z} \times \phi \quad (\text{I-5})$$

où k est un facteur de proportionnalité entre N et l'énergie absorbée, ρ étant la masse volumique du matériau et dx l'épaisseur de matériau traversée, $f_{part:e;Z}$ est un coefficient Fluence/Dose qui dépend de la nature et de l'énergie de la particule incidente ainsi que du numéro atomique Z de la cible. Le débit de dose est défini comme la variation de dose par unité de temps:

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} = f_{part:e;Z} \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{I-6})$$

Une partie de l'énergie transférée des particules incidentes vers le milieu cible étant absorbée en dehors de ce milieu, la dose absorbée et le kerma ne sont donc pas équivalents. L'énergie absorbée correspond au Kerma lorsque l'énergie diffusée en dehors du milieu cible est

compensée par l'énergie déposée dans la cible par des électrons secondaires créés par le milieu environnant. Lorsque cette compensation est réalisée, on parle d'équilibre électronique.

I.4. Effet des radiations sur le cristal

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

I.4.1. Piégeage et dépiégeage

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

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

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

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

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

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

I.4.2. La recombinaison

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

CHAPITRE II
LES PHENOMENES THERMO-STIMULES

II.1. Introduction

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

II.2. Les phénomènes thermo-stimulés

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

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

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

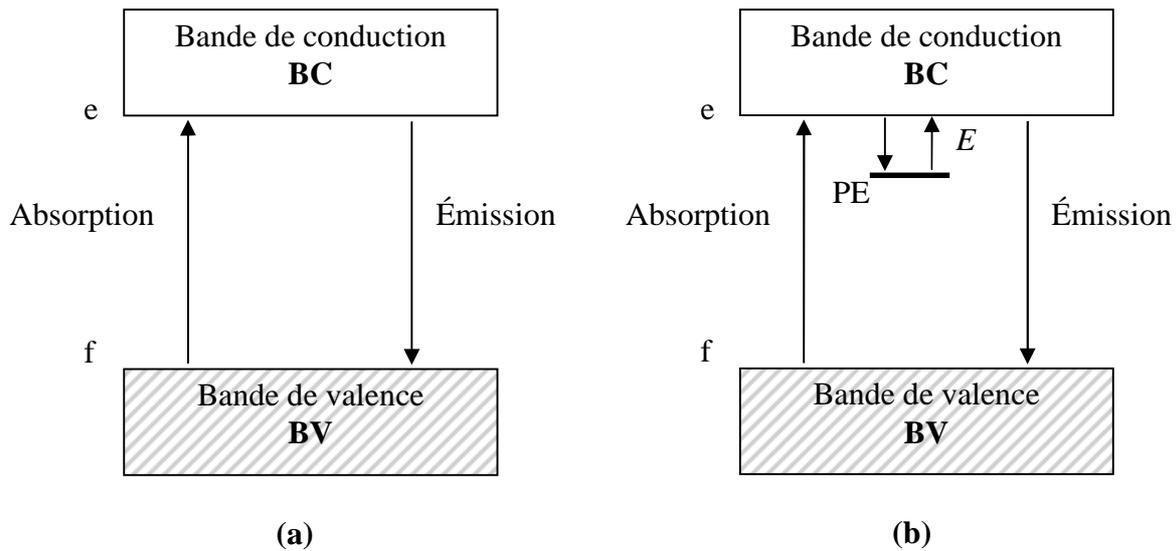


Figure II-1: Schéma énergétique d'une fluorescence (a) et d'une phosphorescence (b).

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

Pour un piège stable à T_0 , le porteur de charge ne peut être dépiégé que si une énergie suffisante ($> kT_0$) lui est fournie. L'énergie peut être apportée par illumination (photostimulation) ou par chauffage (thermostimulation). Dans ce dernier cas, on parle de phénomènes thermo-stimulés.

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

- Les charges dépiégées peuvent se recombiner avec des charges de signes opposées piégées dans des centres de recombinaison (recombinaison électron-trou). Si cette recombinaison est radiative, on observe une émission de photons, c'est le phénomène de luminescence thermo-stimulée, ou thermoluminescence (TL).

- Sous l'effet d'un champ électrique appliqué, les charges dépiégées dans la bande de conduction et de valence vont se déplacer créant ainsi un courant électrique, c'est le phénomène de conductivité électrique thermo-stimulée (CETS)
- L'électron dépiégé peut également sortir du cristal. Ce phénomène est appelé émission exoélectronique thermo-stimulée (EETS). L'affinité électronique est définie comme l'énergie à fournir à un électron situé dans la bande de conduction pour l'amener à sortir du cristal sans vitesse initiale. L'EETS est observée pour des cristaux ayant des pièges proches de la bande de conduction et dont l'affinité électronique de surface est faible.

II.2.1. La thermoluminescence (TL)

II.2.1.1. Principe

La lumière émise à partir d'un cristal, soumis à une élévation de température, est appelée thermoluminescence. La figure II-2 représente le phénomène de piégeage (a) et de dépiégeage par stimulation thermique (b) [McK85, Fur03, Ben98]. Le schéma montre le principe de la thermoluminescence pour un piège à électron suffisamment profond pour ne pas être affecté par l'agitation thermique ambiante. Nous avons considéré le cas d'une recombinaison électron libre-trou piégé.

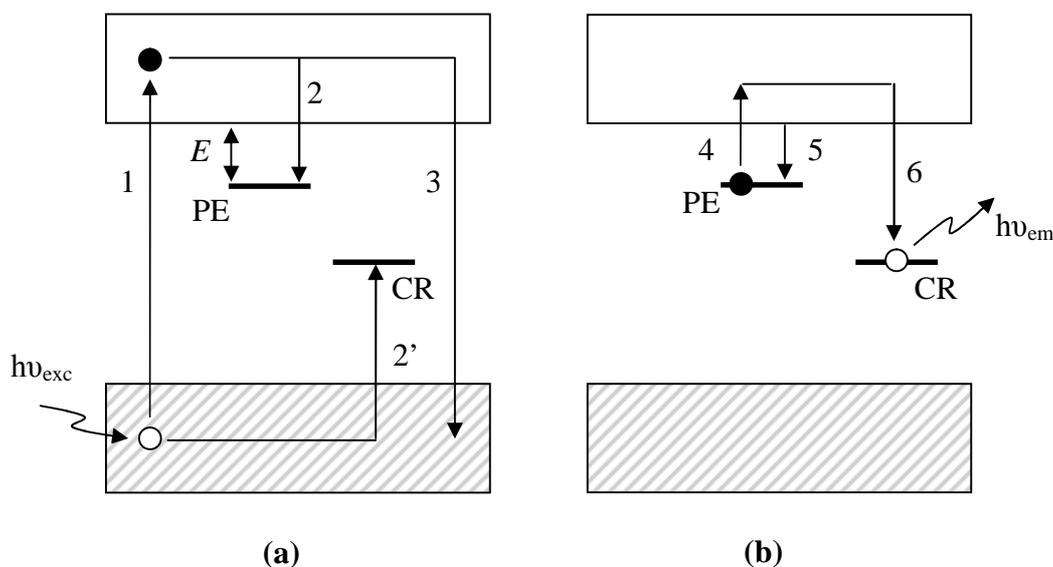


Figure II-2: Etapes du processus de la thermoluminescence.

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

Dans le premier cas, la recombinaison aura lieu entre un électron libre de la bande de conduction et un trou de la bande de valence. Si la recombinaison est radiative, on observe un phénomène de fluorescence (transition 3).

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

L'énergie nécessaire pour dépiéger les électrons est fournie par chauffage du cristal, à une vitesse q constante. Les figures II-3-a et II-3-b montrent respectivement la rampe de chauffage utilisée et un exemple de thermogramme. Le thermogramme représente l'intensité lumineuse émise par le cristal en fonction de la température.

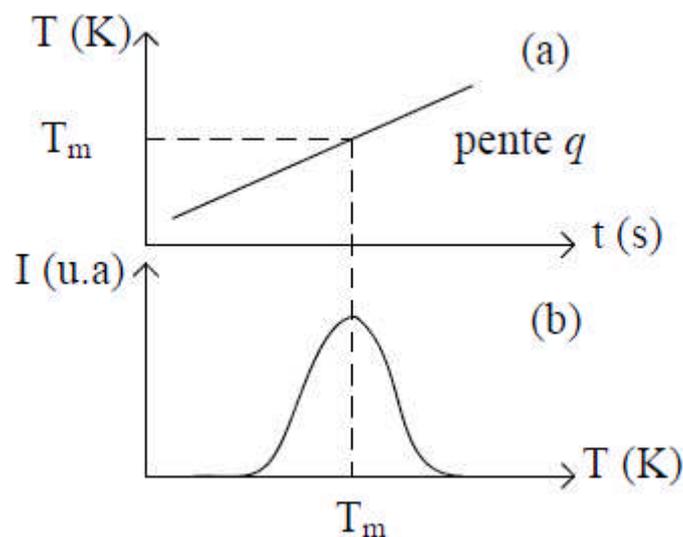


Figure II-3: Rampe de température (a) et thermogramme (b) d'un cristal.

II.2.1.2. Modèles de la thermoluminescence

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

II.2.1.2.1. Modèle cinétique simple de la thermoluminescence

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

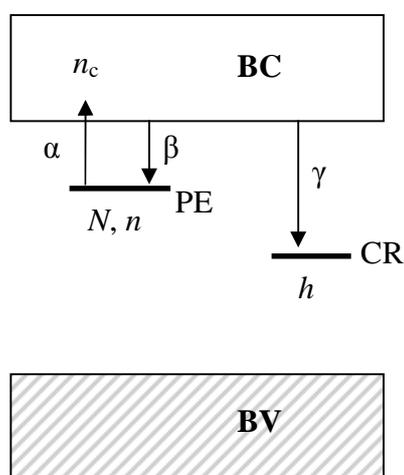


Figure II-4: Diagramme schématique illustrant le modèle cinétique simplifié de la TL.

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

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

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

Nous supposons initialement que:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- La densité d'électrons libres dans la bande de conduction est négligeable devant la densité d'électrons piégés: $n_c \ll n$,
- Le taux de variation de la densité d'électrons libres est négligeable devant celle des électrons piégés: $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$

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

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

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

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

Il s'ensuit:

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

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

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

$$\beta(N - n) \gg \gamma h$$

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

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

où $s' = \frac{s}{N}$

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

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

où $s'' = s' \times n_0^{b-1}$.

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

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

II.2.1.2.2. Modèle du centre luminogène isolé

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

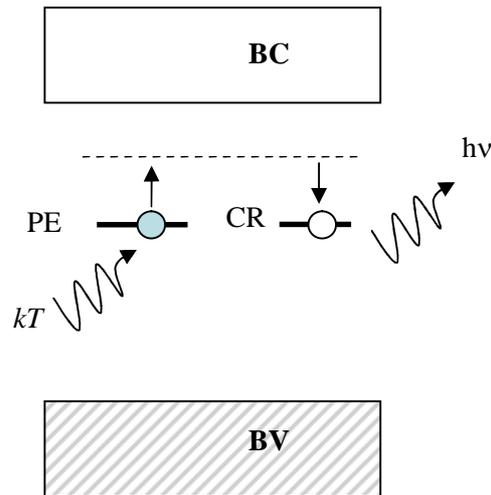


Figure II-5: Modèle du centre luminogène isolé.

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

II.2.1.3. L'extinction thermique de la luminescence

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

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

La théorie de Mott-Seitz a été développée pour expliquer ce phénomène appelé aussi quenching thermique [Sei40, Mot48]. Cette théorie considère les différentes transitions possibles d'un électron excité vers un état fondamental dans un centre luminescent. Elle est basée sur l'utilisation du diagramme de coordonnées configurationnelles (figure II-6), la coordonnée configurationnelle étant le déplacement des atomes au voisinage du défaut.

Lors de la recombinaison, l'électron peut se positionner sur un état excité du centre de recombinaison en B. Une voie de désexcitation possible pour l'électron consiste alors à

émettre un photon ($h\nu_{em}$) en retournant à l'état fondamental en C (transition BC). Afin de retourner à l'état le plus stable, en A, de l'énergie sera cédée au réseau. Lors de l'émission, la quantité d'énergie cédée au réseau est $S_{em} \times \hbar\omega$. Le nombre S_{em} représente le nombre moyen de quanta d'agitation thermique émis après l'émission.

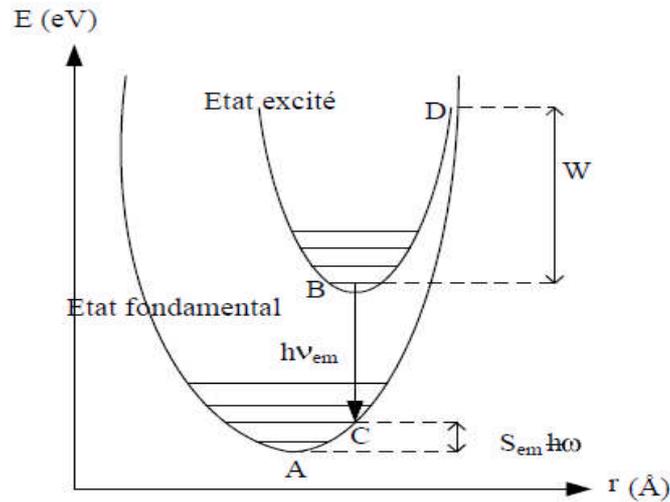


Figure II-6: Exemple de diagramme de courbes de configuration.

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

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

où W est l'énergie d'activation thermique des transitions non radiatives (eV) et c un paramètre sans dimensions. Dexter *et al.* [Dex55], ont montré que, dans le cas où la fréquence de vibration des atomes à l'état fondamental est égale à celle des atomes à l'état excité, la plus petite énergie d'émission radiative E_{emis} est donnée par:

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

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

II.2.1.4. Extinction par impuretés

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

II.2.1.5. Extinction par concentration

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

II.2.2. La conductivité électrique thermo-stimulée (CETS)

Pour la description du principe et du modèle, nous nous plaçons dans le cas d'un unique piège à électrons.

II.2.2.1. Principe et modèle

Quand un cristal réel préalablement irradié est chauffé et si l'apport d'énergie est suffisant, les électrons se dépiègent et se déplacent alors librement dans la bande de conduction. Si un champ électrique est appliqué au cristal, les électrons libres participent au courant. La CETS correspond à la mesure de ce courant créé par les électrons libres. La conductivité $\sigma(T)$ s'écrit:

$$\sigma(T) = e \times \mu \times n_c(T) \quad (\text{II-13})$$

avec e la charge électronique et μ la mobilité des porteurs. Cette mobilité est supposée indépendante de la température dans la gamme explorée lors de nos mesures (gamme de température de 77 à 673K). La conductivité obtenue expérimentalement en fonction de la température est représentée par un pic centré sur la température à laquelle la fréquence de dépiégeage est maximum. Afin d'exprimer la conductivité en fonction de l'énergie

d'activation du piège responsable du pic de CETS, Haering *et al.* [Hae60], ont exploré deux conditions:

- Le faible repiégeage défini par $(N - n) \times \sigma_e \times v \ll \tau^{-1}$ avec v la vitesse des électrons dans la bande de conduction, σ_e la section efficace de capture des électrons et τ le temps de vie moyen des électrons:

$$\sigma(T) = N_c \sigma_e v \times \mu \tau \times en_0 \times \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{1}{q} \int_{T_0}^T N_c \sigma_e v \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right) \quad (\text{II-14})$$

- Le fort repiégeage défini par $(N - n) \times \sigma_e \times v \gg \tau^{-1}$

$$\sigma(T) = \frac{N_c}{N} \times \mu \times en_0 \times \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{1}{q} \int_{T_0}^T \frac{N_c}{N} \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right) \quad (\text{II-15})$$

N_c représente la densité d'états disponibles dans la bande de conduction.

Il est à noter que les courbes de CETS ont la même forme quelle que soit l'importance du repiégeage.

II.2.2.2. Mesures simultanées de TL et de CETS

Dans le cas où les électrons dépiégés transitent par la bande de conduction, on observe des pics de TL et de CETS corrélés. Les mesures expérimentales simultanées de TL-CETS montrent généralement que la courbe de CETS apparaît à une température plus élevée que la courbe de TL corrélée [Boh71] [Che71]. D'après l'équation II-16, l'intensité du courant de CETS est proportionnelle à la densité d'électrons libres dans la bande de conduction:

$$I_{CETS}(T) = A \times n_c(T) \quad (\text{II-16})$$

où A est la constante de proportionnalité qui prend en compte la charge électronique, la mobilité des porteurs, le champ électrique appliqué et la surface du cristal. D'après les équations II-4 et II-6, l'intensité de thermoluminescence dépend de la densité d'électrons circulant dans la bande de conduction et de celles des trous piégés dans le centre de recombinaison responsable de l'émission des photons:

$$I_{TL}(T) \propto \gamma \times n_c(T) \times n_h(T) \quad (\text{II-17})$$

La densité de trous piégés dans le centre de recombinaison diminuant lorsque la température augmente (figure II-7), l'intensité et la température du maximum de la courbe de TL sont inférieures à ceux de la courbe de CETS correspondante.

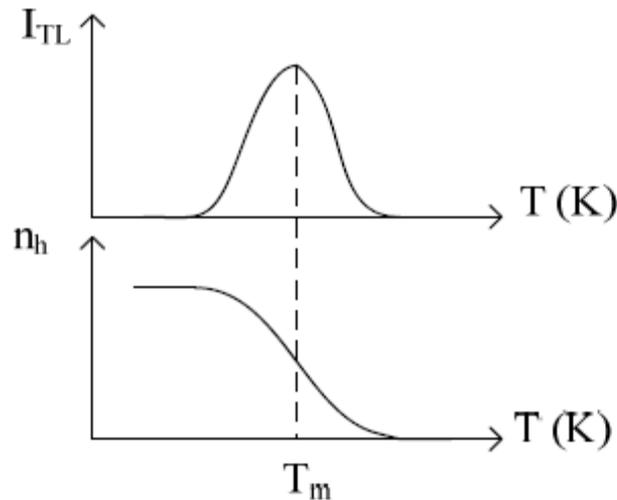


Figure II-7: Variation de la densité de trous piégés en fonction de la température lors du phénomène de thermoluminescence (TL).

La mesure simultanée TL-CETS permet d'évaluer la densité de porteurs circulant dans la bande de conduction à une température T . Cette mesure permet également de déterminer le coefficient de recombinaison γ . En effet, d'après l'équation II-17 on peut montrer que:

$$\gamma = \frac{I_{TL}(T)}{n_c(T) \times n_h(T)} \quad (\text{II-18})$$

Dans le cas d'un piège unique, la densité de trous piégés n_h est déterminée par l'aire sous la courbe de TL [Che97]. La courbe de CETS permet d'obtenir pour une température donnée la densité d'électrons dans la bande de conduction. Nous obtenons donc pour une température donnée le coefficient de recombinaison γ .

II.2.3. L'émission exo-électronique thermo-stimulée (EETS)

Lors d'une stimulation thermique, les électrons se dépiègent vers la bande de conduction, d'où ils pourront ensuite sortir du cristal. Ce phénomène n'a lieu que pour les cristaux dont l'affinité électronique est faible ou négative. L'affinité électronique correspond à l'énergie à fournir à un électron situé dans la bande de conduction pour sortir du cristal sans vitesse initiale (figure II-8). Contrairement à la TL, le phénomène d'EETS n'est pas lié à des états

intrinsèques au cristal mais dépend de la nature de la surface du matériau. L'EETS peut donc être influencée par des phénomènes extérieurs comme l'adsorption de particules chimiques ou le procédé de polissage.

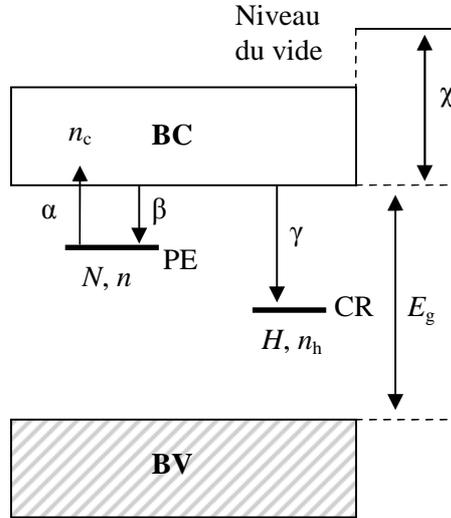


Figure II-8: Modèle à un piège pour l'EETS.

La densité de courant émis dans le vide est définie par:

$$J(T) = n_c(T) \left[\frac{kT}{2\pi \times m^*} \right]^{0.5} \times \exp\left(-\frac{\chi}{kT}\right) \quad (\text{II-19})$$

où m^* est la masse effective de l'électron et χ l'affinité électronique repérée par rapport au bas de la bande de conduction. Si on appelle v_e la probabilité d'exo émission, l'intensité du pic d'EETS est donnée par:

$$I_{EETS}(T) \propto S \times J(T) = S \times D_{ef} f \times v_e(T) \times n(T) \quad (\text{II-20})$$

où S est la surface du cristal et D_{eff} l'épaisseur de la couche surfacique. Cette épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen d'un électron de conduction dans le cristal (quelques nanomètres).

II.3. Caractérisation des pièges

La détermination des paramètres des pièges tels que la profondeur du piège E ou le facteur de fréquence s intervenant dans les phénomènes thermo-stimulés est délicate. Plusieurs méthodes de calculs ont été développées ayant chacune des avantages et des inconvénients. Nous présenterons ici principalement trois méthodes : la première basée sur la forme expérimentale du pic thermoluminescent, dite méthode de Chen [Che69a,b], la deuxième dite de la montée initiale, ou ‘initial rise IR’ [Gar48], et la dernière est basée sur la position du pic en fonction de la vitesse de chauffage utilisée. En thermoluminescence cette méthode est connue sous le nom d’Hoogenstraaten [Hoo58, Che70]. Une méthode similaire a été développée par Haering *et al.* [Hae60] pour la CETS.

II.3.1. Méthode de Chen

Cette méthode est basée sur la forme géométrique du pic thermoluminescent et dépend donc de l’ordre de cinétique. Contrairement à la méthode de la montée initiale que nous verrons ensuite, la méthode de Chen n’utilise que deux ou trois points de la courbe. Il s’agit de la température à mi-hauteur du front montant T_1 , celle du front descendant T_2 et le troisième point correspond à la température du maximum T_m (Figure II-9).

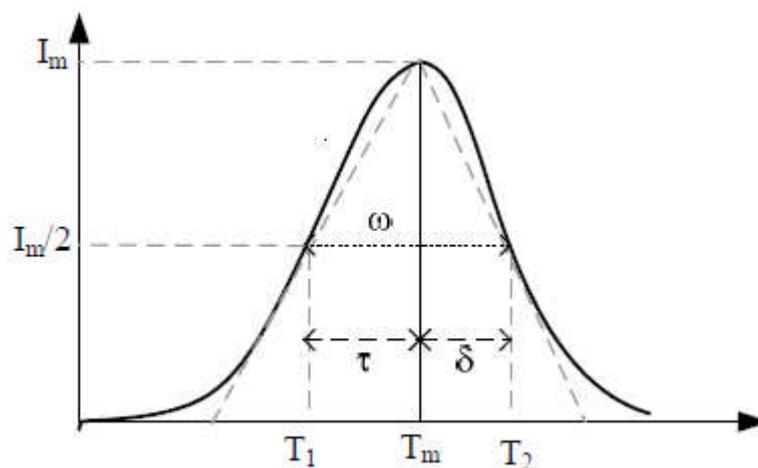


Figure II-9: Paramètres caractérisant la forme du pic pour la méthode de Chen.

Chen a proposé trois équations s’appliquant à des pics répondant à des cinétiques de premier et de second ordre. Ces équations permettent d’obtenir la profondeur de piège E en fonction de la largeur à mi-hauteur du pic ($\omega = T_2 - T_1$), sa demi-largeur à gauche ($\tau = T_m - T_1$) ou sa demi-largeur à droite ($\delta = T_2 - T_m$). La valeur de E est alors obtenue en utilisant l’équation II-21:

$$E = c_\gamma \times \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b\gamma \times (2kT_m) \quad (\text{II-21})$$

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

$$\mu_g = \frac{\delta}{\omega} \quad (\text{II-22})$$

En se basant sur l'équation d'ordre général de la thermoluminescence, Chen a calculé μ_g en fonction de l'ordre cinétique b (figure II-10) [McK85]. En se basant sur les valeurs connues de μ_g pour le premier et le second ordre (respectivement 0,42 et 0,52), il a alors réadapté les valeurs des constantes c_γ et b_γ pour les ordres de cinétiques quelconques. Les constantes permettant la détermination de l'énergie d'activation sont données dans la littérature [McK85]

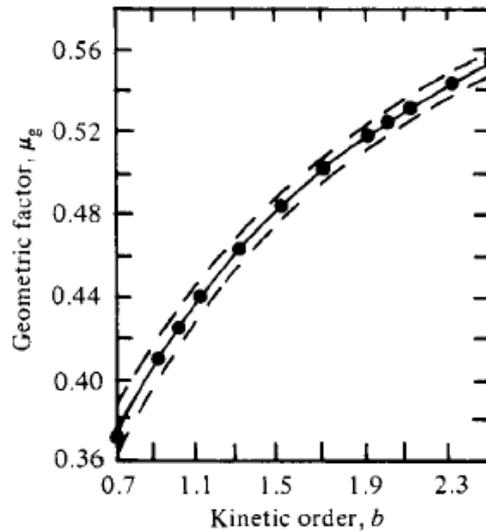


Figure II-10: Abaque de Chen donnant la valeur de facteur géométrique μ_g en fonction de l'ordre de cinétique b .

Le calcul du facteur de fréquence s s'appuie sur la formule donnant l'intensité du pic thermoluminescent pour un ordre général (équation II-9). On a alors:

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right]^{-1} \quad (\text{II-23})$$

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

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

II.3.2.1. Méthode de la montée initiale

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

$$I(T) = A \times n_0 \times s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{II-24})$$

avec A un paramètre lié à la mesure.

Cette relation est vérifiée pour une densité de porteurs piégés n constante et à des températures peu élevées. Pour calculer E en utilisant l'équation I-32, on ne prend donc en compte que la partie ascendante du pic de TL telle que l'intensité lumineuse ne dépasse pas les 10 % de l'intensité maximale du pic [Kiv77]. En considérant cette zone particulière (zone en rouge et bleu sur les courbes de la figure II-11-a), les variations de $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ conduisent à des droites de pente $-E/k$ (figure II-11-b). On en déduit donc facilement l'énergie d'activation E . Cette méthode expérimentale est plus appropriée pour des pics bien définis et résolus quel que soit leur ordre de cinétique.

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

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

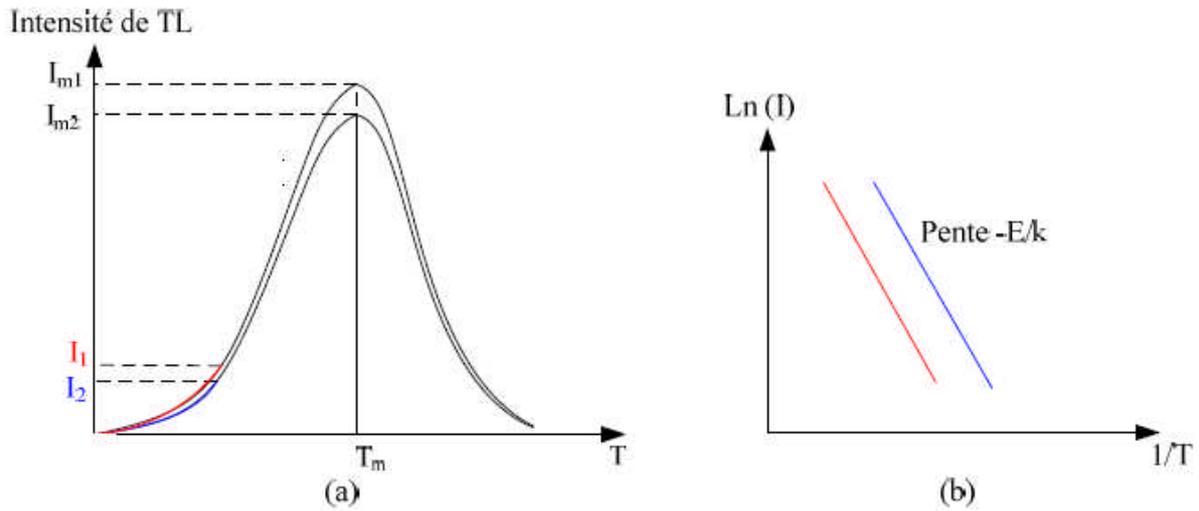


Figure II-11: Méthode dite de la montée initiale.

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

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

L'échantillon préalablement irradié est chauffé de manière linéaire jusqu'à $T_{\text{stop}1}$. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température d'irradiation et un chauffage jusqu'à 673 K est effectué afin d'obtenir le thermogramme entier. Tout le processus est répété pour la température $T_{\text{stop}2} = T_{\text{stop}1} + \Delta T$ jusqu'à dépasser la température maximale du pic à explorer ($T > T_m$) (figure II-12-a). Un palier unique est obtenu dans le cas d'un piège isolé. En présence de plusieurs pics nous observons une distribution en marches d'escaliers et enfin dans le cas d'un continuum de pièges une droite est observé (figure II-12-b) [Mck85]. L'énergie d'activation E est alors calculée en appliquant sur chacune des courbes expérimentales la méthode de la montée initiale. L'équation II-23 permet de calculer s .

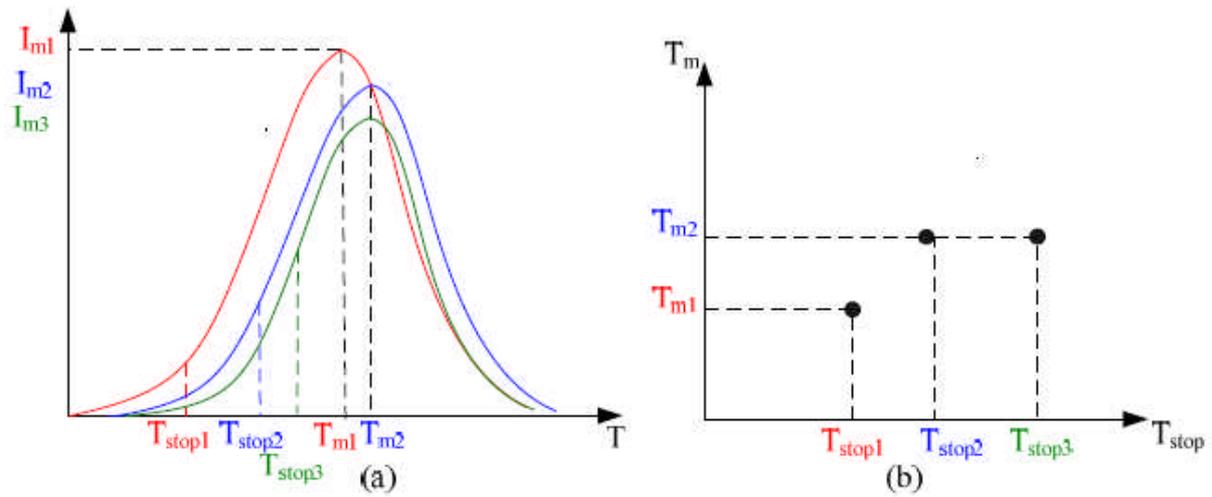


Figure II-12: Principe et courbe décrivant la méthode 'T_m-T_{stop}'.

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

II.3.3.1. Application en thermoluminescence

Lorsque la vitesse de chauffe q utilisée pour la lecture de la TL est augmentée, on observe un décalage du pic TL vers les hautes températures. Ce décalage a été exploité par différents auteurs pour en déduire les paramètres du piège relatif au pic thermoluminescent. En utilisant l'équation II-7 donnant l'intensité de la thermoluminescence en fonction de la température pour une cinétique du premier ordre et après dérivation, on trouve pour les valeurs du maximum:

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{q} \times \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{II-25})$$

Hoogenstraaten [Hoo58], a montré que si plusieurs températures T_m étaient relevées pour des mesures réalisées respectivement avec plusieurs vitesses de chauffage, et que l'on traçait

$\ln\left(\frac{T_m^2}{q}\right)$ en fonction de $1/T_m$ on obtenait une droite de pente E/k et d'ordonnée à

l'origine $\ln\left(\frac{E}{sk}\right)$. Chen et Winer ont généralisé la méthode pour un ordre de cinétique

quelconque:

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{q} \times \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E}\right] \times \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{II-26})$$

Le terme $\left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right]$ pouvant être considéré comme constant, l'énergie E peut être obtenue en traçant $\ln (T_m^2 / \beta)$ en fonction de $1/T_m$. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter que les paramètres relatifs au maximum, T_m et I_m . De plus, le calcul de la profondeur du piège ne dépend pas de la forme du pic et n'est donc pas affecté par le quenching thermique. Afin d'obtenir une valeur de E la plus précise possible, plusieurs thermogrammes avec des vitesses de chauffage différentes sont nécessaires. Il est également possible d'utiliser uniquement deux vitesses de chauffage, et en se basant sur l'équation II-25 on obtient:

$$E = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m2} - T_{m1}} \times \ln \left[\frac{q_2 \left(\frac{T_{m1}}{T_{m2}} \right)^2}{q_1} \right] \quad (\text{II-27})$$

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

II.3.3.2. Application en CETS

En se basant sur les relations II-14 et II-15 décrites par Haering *et al.* [Hae60] et en utilisant le même principe que pour l'application en TL, on obtient l'énergie d'activation du piège pour les cas de faible et fort repiègeage:

$$\text{Faible repiègeage} \quad \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) = \frac{N_c \sigma_e \nu}{q} \times \frac{kT_m^2}{E} \quad (\text{II-28})$$

$$\text{Fort repiègeage} \quad \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) = \frac{N_c}{qN\tau} \times \frac{kT_m^2}{E} \quad (\text{II-29})$$

En utilisant le même principe que pour la méthode d'Hoogenstraaten, il est possible d'obtenir la valeur de E en traçant $\ln (T_m^2 / \beta)$ en fonction de $1/T_m$. Il est également possible d'utiliser l'équation II-27, permettant de calculer E à partir de seulement deux courbes de CETS.

CHAPITRE III
GENERALITES SUR L'OXYDE DE MAGNESIUM

III.1. Introduction

L'oxyde de magnésium appelé souvent Magnésie, a pour formule chimique MgO. Il se présente sous forme d'une poudre blanche. Il est généralement obtenu à partir de carbonate de magnésium MgCO_3 . L'oxyde de magnésium (MgO) appartient à la famille des oxydes métalliques alcalinoterreux (CaO, SrO, BeO, ...), il est considéré comme un matériau céramique.

III.2. Structure cristallographique et électronique du MgO

L'oxyde de magnésium est un matériau ionique constitué par l'alternance de deux ions : le magnésium (Mg^{2+}) et l'oxygène (O^{2-}). Il se cristallise dans la structure cubique à faces centrées (de type NaCl), son paramètre de maille est de l'ordre de 4.21\AA [Lid07]. Chaque cation de magnésium (Mg^{2+}) est entouré par six anions d'oxygène (O^{2-}). Alors ces derniers forment un octaèdre. Les rayons ioniques des ions Mg^{2+} et des ions O^{2-} sont 0.72\AA et 1.40\AA respectivement [Lid07]. Généralement le monocristal d'oxyde de magnésium est clivé sur des directions (001) et (111) [Pal98].

Les configurations électroniques de magnésium (Mg) et de l'oxyde (O) sont données par:

$\text{O}_8 : 1s^2 2s^2 2p^4$; et $\text{Mg}_{12} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

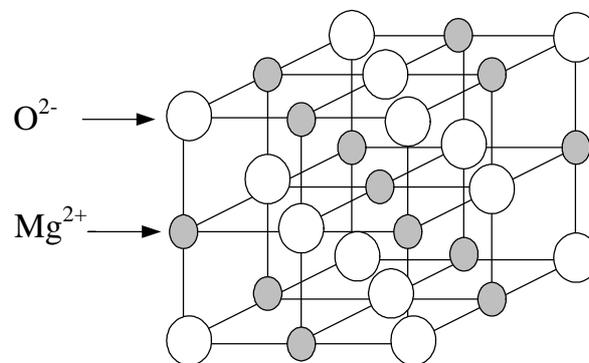


Figure III-1: Structure cristallographique d'oxyde de magnésium MgO (CFC de type NaCl).

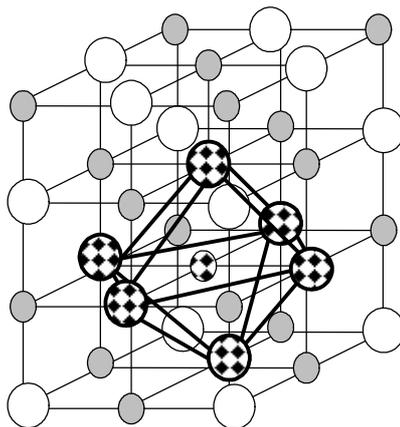


Figure III-2: Un cation Mg^{2+} est entouré par six anions de O^{2-} .

Les deux électrons $3s$ du magnésium sont transférés à l'oxygène pour remplir les deux cases $2p$ et le matériau devient isolant. En termes de bande d'énergie, le bas de la bande de conduction de l'oxyde de magnésium résulte essentiellement des états Mg ($3s$) alors que la bande de valence possède un caractère O ($2p$) prédominant [Tim91].

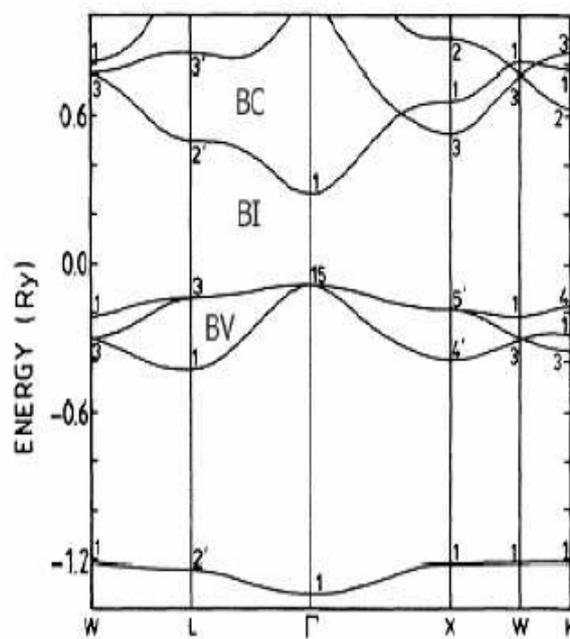


Figure III-3: Structure de bandes de l'oxyde de Magnésium MgO ($1Ry = 13.606 eV$).

C'est surtout la bande interdite qui présente le plus d'intérêt, la largeur du gap de l'oxyde mesurée par les méthodes optiques variée de 6 eV à 8 eV. Généralement ces valeurs sont plus petites que la valeur réelle, c'est à cause de présence des impuretés dans le matériau. Il est considéré parfois comme un semi-conducteur à large bande interdite [Pan74, Mad03].

III.3. Propriétés physico-chimiques et applications

Avec une température de fusion d'environ 2852°C, l'oxyde de magnésium est considéré comme une céramique de bonne résistance aux attaques chimiques et thermiques. Par ailleurs, c'est un bon isolant électrique à des températures allant jusqu'à 200°C et 230°C. Dans le tableau III-1, nous regroupons les principales propriétés de l'oxyde de magnésium. L'oxyde de magnésium trouve des utilisations dans des domaines très distingués, on le trouve en médecine ; il est utilisé pour soulager les brûlures des estomacs ; il est utilisé dans les bibliothèques pour la préservation des livres. L'oxyde de magnésium fritté est très utilisé comme un matériau réfractaire : briques pour construction des fours, revêtement interne des creusets utilisés en métallurgie. Il est disponible sur le marché pour son utilisation dans le domaine optique infrarouge. On le trouve aussi en électronique de spin comme un isolant dans les dispositifs qui présentent des effets de magnétorésistance tunnel. Il est utilisé dans les emballages d'isolement des déchets d'installations nucléaires.

Grandeurs physiques	Valeurs	Références
Paramètre de maille (Å)	4.216	[Lid07]
Chaleur spécifique (J. K ⁻¹ .Kg ⁻¹)	880	[Mad03]
Conductivité thermique (W. m ⁻¹ .K ⁻¹) à 20°C	40-50	[CTTC]
Point de fusion (°C)	2852	[CTTC]
Constante diélectrique	9.65	[Mad03]
Conductivité électrique (Ω.cm) ⁻¹	10 ⁻¹⁸	[Mad03]
Indice de réfraction	1.737	[Pal98]
Gap théorique (eV)	7.9	[Mad03]
Affinité électronique (eV)	1.630	[Lid07]

Tableau III-1: Propriétés générales de l'oxyde de magnésium. [CTTC] : document fournis par le Centre de Transfert de Technologie des Céramiques (France).

III.4. Méthodes de préparation

La surface MgO (001) peut être préparée par différentes techniques: épitaxie de film de MgO sur Fe (001), Mo (001) ou LiF/NaCl (001), clivage de monocristal sous atmosphère inerte (N₂ sec) puis le chauffage à 1200K sous atmosphère oxygénée pendant quelques minutes, ou encore clivage de monocristal sous ultravide. Des études de caractérisation sur les surfaces obtenues par ces divers modes de préparation ont été réalisées par diffusion d'atomes d'hélium [Bar88, Mar91, Abb92, Hor92], décoration de surface [Dom96], spectroscopie de photoélectrons X [Fos97], et microscopie à force atomique [Chu93]. Elles ont montré que le

clivage du monocristal sous ultravide conduit à des surfaces d'excellente qualité. Signalons qu'aucune reconstruction latérale de cette surface n'a été mise en évidence jusqu'à présent alors que deux types (ondulation et relaxation) de reconstruction perpendiculaires ont été observés [Lun67a].

Un autre avantage du MgO est que ce substrat existe également sous forme de poudre homogène que l'on obtient par combustion de rubans de magnésium dans une atmosphère à faible taux d'hygrométrie. Elle est composée de micro cristallites cubiques ne présentant que des faces (001) [Lun67b]. Cette opportunité à disposer de ce substrat sous deux formes (monocristal et poudre) bien caractérisées permet d'entreprendre des études d'adsorption par des techniques expérimentales très diverses et complémentaires.

III.5. Défauts ponctuels dans MgO

La nature et le nombre de défauts ponctuels présent dans le matériau dépendent du mode d'élaboration, de la pureté des cristaux et des traitements chimiques. Les défauts ponctuels sont identifiés par plusieurs techniques de caractérisation : optiques (l'absorption et la transmission) et par la thermoluminescence (TL). Deux catégories de défauts ponctuels sont mises en évidence.

III.5.1. Défauts intrinsèques

Les lacunes constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal. Ce phénomène appelé « diffusion », la diffusion contrôle le comportement des atomes dans les matériaux à des températures élevées. Les pièges à électrons sont constitués par des lacunes anioniques tandis que les pièges à trous sont dus à des lacunes cationiques.

III.5.1.1. Lacunes anioniques

Ce sont des défauts associés aux lacunes d'oxygène, nous intéresserons aux centres de types F, particulièrement les centres F, F⁺.

- **Centre F:** Le centre F est une lacune d'oxygène occupée par deux électrons assurant la neutralité électrique.
- **Centre F⁺:** Le centre F⁺ est une lacune d'oxygène ayant piégé un électron, ce centre peut être formé au cours de l'élaboration de l'oxyde où il résulte de la transformation des centres F quand le cristal est soumis à des traitements thermiques, mécaniques,....etc.

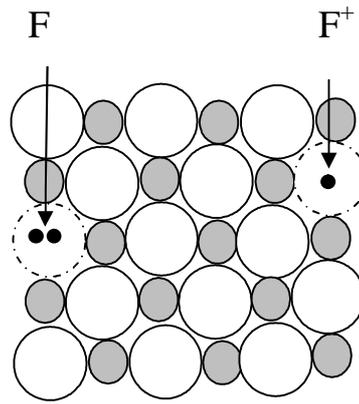


Figure III-4: Centre F et F⁺.

III.5.1.2. Lacunes cationiques

Les lacunes cationiques se sont des pièges à trous qui possèdent un déficit en charges positives qui peuvent être partiellement compensées par le piégeage de trous sur les ions d'oxygène adjacents à la lacune [Mol00]. Dans la littérature les lacunes cationiques Mg²⁺ ne sont pas discutées autant que les lacunes anioniques.

III.5.2. Défauts extrinsèques

La présence des impuretés dépend fortement du procédé de fabrication et ont pour effet de modifier ses propriétés (optiques, mécaniques et électriques). L'influence des impuretés (dopants) sur les propriétés thermoluminescentes est considérable, elles peuvent être présentes comme des dopants pour contribuer à l'amélioration de certaines propriétés physiques. D'une façon générale nous allons considérer que les impuretés se placent souvent en substitution de Mg²⁺. Dans notre cas on distingue trois catégories d'impuretés : Les cations isovalents qui sont des impuretés trivalentes comme le chrome Cr³⁺ et le fer Fe³⁺ sont substitués dans le MgO comme des donneurs, leurs positions est près de la bande de conduction, les cations bivalents comme le calcium Ca²⁺ et le nickel Ni²⁺ et les cations monovalents comme le potassium K⁺.

III.5.2.1. Cations trivalents

Parmi les impuretés cationiques trivalentes souvent rencontrés dans l'oxyde de magnésium, on distingue les ions Cr³⁺ et Fe³⁺, la substitution de Mg²⁺ par ces cations de valence supérieure entraîne un excès de charge. La compensation de cette charge positive entraînera généralement la formation des lacunes d'oxygène. Ces ions constituent des états donneurs (des pièges à électron).

III.5.2.2. Cations bivalents

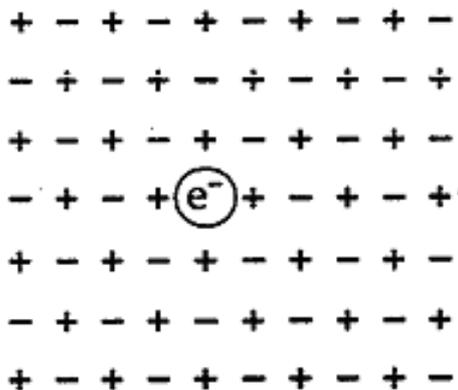
Les cations bivalents Ca^{2+} et Ni^{2+} font partie des impuretés fréquentes dans le MgO . Ils n'entraînent pas de variation du nombre d'électrons de valence c'est-à-dire ne créent pas de défauts de compensation dans le réseau, mais par contre leur rayon ionique est différent de celui du Mg^{2+} , cette différence de taille entraîne une déformation de réseau. Ils substituent facilement l'ion Mg^{2+} . Le cation Ca^{2+} favorise la formation des lacunes d'oxygène.

III.5.2.3. Cations monovalents

Parmi les éléments alcalins souvent rencontrés dans le MgO on trouve le K^+ , il se précipite plutôt en surface ou dans les phases secondaires à cause de sa taille. Il substitue l'ion de magnésium Mg^{2+} , il est souvent présent autant que accepteur (piège à trous).

III.6. Les centres colorés

Ces défauts ponctuels déstabilisant localement l'équilibre des charges qui peuvent piéger selon leur charge des électrons ou des trous libres pour rétablir la neutralité électrique. Ce processus peut donner lieu à la création de centres colorés. Ces centres ont été beaucoup étudiés dans les cristaux d'halogénures alcalins; le plus connu de ces centres colorés est appelé centre F: un électron est piégé dans une lacune anionique (Figure III-5).



 Electron piégé dans une lacune anionique.

Figure III-5: Centre F.

Le centre F constitue un système hydrogénéoïde donnant lieu comme un atome d'hydrogène à des niveaux d'énergie et des bandes d'absorption ou d'émission lumineuse caractéristiques du défaut. Cette absorption, si elle a lieu dans le visible, donne une couleur au cristal d'où le nom de centre F (F abréviation du mot " Fabre" qui signifie couleur en

allemand). Ces centres F peuvent s'associer entre eux pour former des centres M (constitués de deux centres F voisins, figure III-6) ou des centres R (constitués de trois centres F voisins, figure III-7).

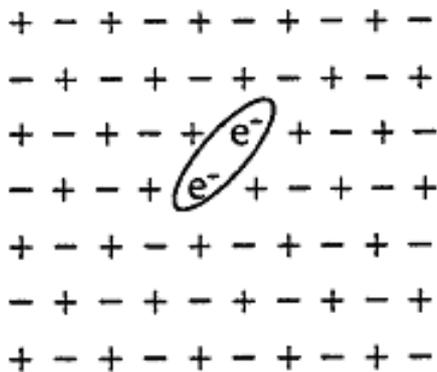


Figure III-6: Centre M.

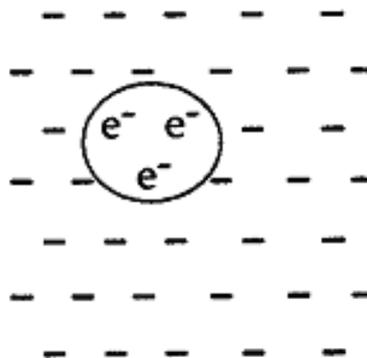


Figure III-7: Centre R.

III.7. Propriétés optiques du MgO

III.7.1. Gap optique du MgO

L'absorption permet de déterminer la largeur de la bande interdite E_g du matériau considéré. Pour être absorbés, les photons doivent avoir une énergie supérieure à E_g . Pendant la variation du coefficient d'absorption avec l'énergie des photons incidents un seuil d'absorption apparaît dès que le matériau commence à absorber, c'est-à-dire pour une énergie d'excitation égale à E_g .

La présence des impuretés dans le cristal crée des états d'énergies très proche des bandes (bande de valence et bande de conduction), ce qui a tendance à minimiser l'énergie du gap mais, sa n'empêche pas de voir une bonne estimation de E_g . La valeur du gap optique obtenu dans la littérature est de l'ordre de 7.8 eV [Dag72, Bon05].

III.7.2. Absorption des centres F et F⁺

Les techniques de caractérisation optiques pour l'identification des centres F et F⁺ dans l'oxyde de magnésium ont été étudiées par plusieurs auteurs ; Wertz *et al.* [Wer64, 75], Henderson *et al.* [Hen66] et Kadri *et al.* [Kad05], ont attribué la bande d'absorption autour de 248 nm (5 eV) aux centres F et F⁺. Hensler *et al.* [Hen68], ont montré que la bande d'absorption des centres F dans l'oxyde de magnésium est autour de 250 nm (4.96 eV).

Kappers *et al.* [Kap72] et Dominguez *et al.* [Dom03], ont montré que les centres F et F⁺ absorbent autour de 248 nm (5 eV). A partir de la déconvolution du spectre d'absorption, ont identifié qu'il y a deux pics d'absorption l'un situé à 4.96 eV et l'autre situé à 5.03 eV, puis ils sont attribués aux centres F⁺ et F respectivement.

III.7.3. Absorption du chrome (Cr³⁺)

En ce qui concerne l'impureté du chrome, ont constaté dans leur étude que le pic d'absorption autour de 620 nm (2 eV) est attribué aux ions du chrome Cr³⁺, ont attribué les deux pics d'absorption autour de 450 nm (2.75 eV) et 630 nm (1.97 eV) aux ions Cr³⁺ dans différents sites. Dominguez *et al.* [Dom03], ont confirmé que les ions Cr³⁺ sont responsables aux bandes d'absorption autour de 445 nm (2.78 eV) et 620 nm (2 eV) dans MgO:Cr. Larkin *et al.* [Lar73] et Kantorovich *et al.* [Kan01], ont attribué les bandes d'absorption autour de 445 nm (2.78 eV) et 620 nm (2 eV) aux ions Cr³⁺ dans des sites cubiques.

III.7.4. Absorption du fer (Fe³⁺)

Le fer existe dans l'MgO sous forme des ions Fe²⁺ et Fe³⁺, le spectre d'absorption présente une seule bande d'absorption, ont attribué une bande d'absorption centrée autour de 285 nm (4.4 eV) aux centres Fe³⁺, ont étudiés l'effet de l'implantation ionique des ions de fer sur les propriétés optiques du MgO, ils ont remarqués qu'après un recuit à 700 °C, une bande d'absorption autour de 4.3 eV (288 nm) apparaît, cette bande est attribuée aux ions Fe³⁺, ont trouvé une bande centrée à 4.3eV (288 nm) après l'irradiation de son échantillon par des rayons X.

Clement *et al.* [Cle84], ont observé une bande d'absorption à 290 nm (4.2 eV) ; elle a été attribuée aux ions Fe³⁺. Hansler *et al.* [Han60], ont également observé sur le spectre d'absorption du MgO deux bandes dominantes; la première située à 4.3 eV et la deuxième située autour de 5.7 eV, ils ont attribué ces deux bandes aux ions Fe³⁺. Kappers *et al.* [Kap70], ont constaté que les ions Fe³⁺ présentent deux bandes d'absorption situées respectivement à 4.3eV et à 5.7eV. Takeuchi *et al.* [Tak75], ont trouvés deux bandes d'absorption pour les ions de fer Fe³⁺, l'une située à 220 nm (5.6 eV) et l'autre située à 290 nm (4.3 eV).

III.8. Propriétés thermoluminescence du MgO

Les propriétés thermoluminescentes d'oxyde de magnésium MgO, sont largement étudiées. Ces propriétés peuvent être perturbées par la présence des impuretés dans le réseau cristallin. Plusieurs études ont été effectuées pour expliquer les mécanismes d'émission thermoluminescence et les mécanismes de transfert de charges entre les centres de type V et les autres impuretés telles que le chrome (Cr), le fer (Fe) et le manganèse (Mn).

III.8.1. Historique de la thermoluminescence du MgO

Les mesures de la thermoluminescence (TL) dans l'oxyde de magnésium (MgO) ont été rapportées par plusieurs auteurs. La plupart de ces investigateurs se concentrent sur la thermoluminescence apparaissant après l'excitation par des sources UV et par des rayons X.

La thermoluminescence (TL) et la conductivité thermiquement stimulée (TSC) dans l'oxyde de magnésium excité par une source UV, ont été étudiées par Yamaka [Yam54], il a trouvé une série des pics thermoluminescents, ces pics sont situés à 338, 350, 368 et à 473K, leurs énergies d'activation s'étendant de 0.56 à 1.35 eV. Hansler *et al.* [Han60], ont excité ses échantillons d'oxyde de magnésium par une source UV (4.9 eV), puis ils ont observé deux pics thermoluminescents situés à 343K et à 430K. Thomas *et al.* [Tho64], ont enregistré un pic thermoluminescent autour de 410K, son énergie d'activation est de l'ordre de 0.66 eV dans quelques échantillons, et un autre pic situé autour de 520K, son énergie d'activation est de l'ordre de 0.9 eV dans d'autres échantillons.

Wertz *et al.* [Wer65], ont proposé que l'émission bleue autour de 500K est le résultat de dégagement d'un électron de l'ions Fe^{2+} et sa capture par un ion de chrome.

Wertz *et al.* [Wer67], ont constaté qu'un centre V⁻ libère un trou autour de 365K, ce trou est capturé par un ion du chrome Cr^{2+} puis donnant un ion Cr^{3+} et une émission de lumière rouge. Hecht *et al.* [Hec67], ont excité leurs échantillons d'oxyde de magnésium à basse température (la température de l'azote liquide), et ils ont trouvé une série de pics thermoluminescents entre 112 K et 500K ; le pic dominant est situé à 355K.

Searle *et al.* [Sea68], ont trouvé un pic thermoluminescent à 351K, ils ont attribué aux trous libérés au niveau d'énergie d'activation de l'ordre de 1.1 eV, puis capturés par les ions de fer (Fe^{2+}) qui assurent la luminescence bleue. Ziniker *et al.* [Zin72], ont trouvé deux pics thermoluminescents (rouge et orange) après l'excitation de son échantillon d'oxyde de

magnésium par une source UV monochromatique (entre 220 et 380 nm), ils ont identifié les principaux pics thermoluminescents à 350K et à 460K.

Takeuchi *et al.* [Tak75], ont enregistré un pic principal situé à 367K, ils ont constaté que l'ordre de cinétique dépend de la concentration, ce paramètre changeant de 1.3 pour une forte concentration de fer au second ordre pour une faible concentration de fer. Luthra *et al.* [Lut77], ont étudiés en détail les défauts qui existent dans l'oxyde de magnésium par la thermoluminescence, ils ont montré l'apparition d'un enchaînement de pics thermoluminescents situés à 370, 440, 485, 545 et à 665K. La thermoluminescence des poudres d'oxyde de magnésium poly-cristallines irradiées par des rayons γ a été étudiée par Sathyamoorthy *et al.* [Sat78], ils ont montré l'existence des pics thermoluminescents situés autour de 365, 435, 510, 545 et 650K. Les principaux pics thermoluminescents obtenus dans la thermoluminescence du MgO irradié par les rayons X, sont présentés par Dolgov *et al.* [Dol02], ces pics sont situés autour de 395, 450, 495, 615 et 690K.

III.8.2. Mécanismes de la thermoluminescence proposés

En 1968, Searle *et al.* [Sea68], ont publié un article de base qui contient des nouvelles données, surtout en ce qui concerne la thermoluminescence de l'oxyde de magnésium (MgO), ces données ont été discutées dans d'autres travaux par d'autres auteurs [Wer67, Hen68, Sib69, Cha71, Zin72]. Nous allons récapituler les points les plus importants :

- Tout d'abord, les rayonnements ionisant (gamma, X) et UV ne créent pas de défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium car les énergies nécessaires pour déplacer les ions sont très élevées. Le seul processus conduisant à la thermoluminescence est l'ionisation des défauts qui existent dans le cristal.
- Bien entendu, la nature et la concentration des défauts dépendent fortement des conditions de fabrication de l'oxyde de magnésium. Nous avons déjà constaté que divers défauts (lacunes et interstitiels) peuvent être créés en fonction de la nature de l'atmosphère dans laquelle l'oxyde de magnésium est élaborée, les propriétés thermoluminescence sont aussi fortement influencées par la présence des impuretés [Kan01].
- Rappelons que deux types de défauts interviennent dans les mécanismes de thermoluminescence : les centres des pièges et les centres d'émission (centres de recombinaison). Ces derniers sont plus connus, nous pouvons en recenser F, F⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ et Mn²⁺. Le mécanisme d'émission thermoluminescence est lié à la relaxation des centres

excités. Les états excités peuvent être obtenus par la capture d'un électron ou d'un trou relâché par un piège.

Les centres de piégeage sont beaucoup moins connus et toujours sujets à discussion. Après l'irradiation (UV, X), la courbe de la thermoluminescence du MgO présente un certain nombre de pics. Bien entendu, la position de pics dépend des conditions expérimentales. Celles-ci peuvent expliquer par un décalage systématique en température. Chacun de pics thermoluminescents est l'image d'un défaut ponctuel agissant en centre de piégeage.

III.9. Identification des centres pièges et centres de recombinaison

Afin d'identifier les différents centres de piégeage et centres d'émission responsables de chaque pic thermoluminescent, nous allons présenter puis discuter les principales bandes d'émission des centres présents dans l'oxyde de magnésium (MgO) :

III.9.1. Emission des centres F et F⁺

Pour les deux centres F⁺ et F kappers *et al.* [Kap70], ont trouvé deux émissions l'une autour de 392 nm (3.16 eV) et l'autre autour de 385 nm (3.22 eV), ces résultats sont vérifiés par Chen *et al.* [Che69], qui ont attribué cette émission aux centres F⁺. Rosenblatt *et al.* [Ros89], ont constaté que les émissions à 390 nm (3.2 eV) et à 530 nm (2.33 eV) sont respectivement attribuées aux centres F⁺ et F.

Illas *et al.* [Ila98], Soussa *et al.* [Sou99], Dominguez *et al.* [Dom03], Jeffries *et al.* [Jef82], Kotomin *et al.* [Kot98], Wertz *et al.* [Wer64], Henderson *et al.* [Hen66], Hensler *et al.* [Hen68], Kappers *et al.* [Kap72] et Wertz *et al.* [Wer64, 75], ont montré que l'absorption de ces deux centres (F et F⁺) est située autour de 248 nm (5.0 eV), et que les deux bandes d'émission situées à 387 nm (3.2 eV) et à 539 nm (2.3 eV) sont attribuées respectivement aux centres F⁺ et F. Kadri *et al.* [Kad05], ont identifié les deux bandes d'émissions des centres F⁺ et F à 380 nm (3.26 eV) et à 540 nm (2.3 eV) respectivement.

III.9.2. Emission du chrome Cr³⁺

Dans son étude, ont constaté que les bandes autour de 620 nm (2 eV) et 730 nm (1.70 eV) sont attribuées respectivement à l'absorption et l'émission des ions Cr³⁺. En ce qui concerne le chrome Cr³⁺, Fletcher *et al.* [Fle95], ont montré la présence d'un certain nombre de bandes entre 696 nm (1.78 eV) et 740 nm (1.67 eV) dans la région rouge, ils ont constaté que les ions Cr³⁺ sont responsables de ces bandes thermoluminescence.

Larkin *et al.* [Lar73] et Kantorovich *et al.* [Kan01], ont montré que les bandes d'absorption à 445 nm (2.78 eV) et à 620 nm (2 eV) et la bande d'émission autour de 720 nm (1.72 eV) sont attribuées aux ions Cr^{3+} dans des sites cubiques. Chao [Cha71], Henderson *et al.* [Hen76], Rodriguez *et al.* [Rod83] et Kawaguchi *et al.* [Kaw01], ont trouvé que la bande d'émission à 730 nm (1.70 eV) et les deux bandes d'absorption autour de 620 nm (2 eV) et 450 nm (2.75 eV) sont dues aux ions Cr^{3+} .

Karner *et al.* [Kar01] et Kantorovich *et al.* [Kan01], ont constaté que la bande d'émission autour de 698 nm (1.77 eV) est due aux ions Cr^{3+} . La spectroscopie des sites sélectifs et le transfert d'énergie dans $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ irradié par une source laser a été fait, qui confirment que les ions Cr^{3+} sont responsables des bandes d'absorption à 445 nm (2.78eV) et à 620 nm (2 eV) et la bande d'émission autour de 720 nm (1.72 eV). Dans la thermoluminescence utilisée pour caractériser les défauts extrinsèques dans l'oxyde de magnésium, Kadri *et al.* [Kad07], ont attribué la bande d'émission autour de 715 nm (1.73eV) aux ions du chrome Cr^{3+} .

III.9.3. Emission du fer (Fe^{3+})

Dans son article, Fletcher *et al.* [Fle95], ont dit qu'il y a une sorte de désaccord entre les chercheurs sur la véritable émission des ions Fe^{3+} dans l'oxyde de magnésium. Pour certains l'émission est située dans le rouge, par contre, d'autre avance que l'émission est dans le bleu ou proche de l'UV.

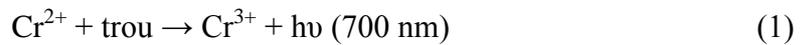
Hansler *et al.* [Han60], ont expliqué que la capture d'un trou par les ions Fe^{2+} donne une émission rouge pour les ions Fe^{3+} , mais pour lui aucune émission rouge n'a été détectée. Avec des échantillons d'oxyde de magnésium contenant environ de 110 ppm de Fer, Takeuchi *et al.* [Tak75], ont arrivé à dire que les ions Fe^{3+} possède une émission dans le bleue.

Duley *et al.* [Dul85], ont étudié l'émission orange de l'oxyde de magnésium; mise à part la luminescence du chrome à 700 nm, il avance que les ions de fer Fe^{2+} peuvent capturer (sous une excitation UV) un trou pour former des ions Fe^{3+} avec une émission de 610 nm.

Dans son étude sur la thermoluminescence de $\text{MgO}:\text{Ni}$, Delgado *et al.* [Del84], ont constaté que la large bande d'émission rouge autour de 730 nm est composée non seulement du chrome Cr^{3+} mais aussi du manganèse Mn^{2+} et du fer Fe^{2+} . Ils ont pensé aussi que l'interaction entre les ions Fe^{3+} et les ions Cr^{2+} produit l'émission rouge,

Lee *et al.* [Lee79], ont utilisé un cristal d'oxyde de magnésium dopé par 100 ppm de Fer, ils ont détecté une émission autour de 3.2 eV (388 nm). Des résultats qui sont en bon accord avec celles de Sibley *et al.* [Sib69] et Searle *et al.* [Sea68]. Kadri *et al.* [Kad07], ont détecté une émission autour de 3.76 eV (330 nm). D'après la littérature citée ci-dessus la région la plus probable de l'émission du fer Fe^{3+} est de 3.87 eV (320 nm) jusqu'à 3.26eV (380 nm).

Pour récapituler ces observations, on propose les mécanismes suivants : L'émission rouge dans l'oxyde de magnésium a été associée aux ions du chrome Cr^{3+} [Nei88, Hen76], résultant du processus suivant (1):

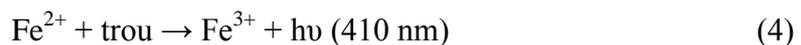
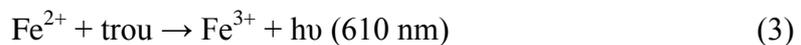


Clement *et al.* [Cle84], ont montré que l'émission rouge autour de 700 nm (1.77 eV) n'est pas entièrement due aux ions Cr^{3+} . D'ailleurs l'interaction entre les ions du fer et du chrome peut se produire, en lesquels Cr^{3+} agit en tant que piège à électron (2):



Pour des échantillons d'oxyde de magnésium irradiés par des neutrons, la large bande d'émission thermoluminescence ~ 652.5 nm (1.9 eV), et la bande d'émission ~ 649 nm (1.91 eV) correspond aux défauts complexes de type impureté – lacune " $\text{Mn}^{2+} - \text{F}^+$ (ou F) centre" [Mir88].

Le spectre d'excitation de la luminescence est bien corrèle avec le spectre d'absorption d'oxyde de magnésium [Mir88], qui est assigné au centre complexe $\text{V}_{\text{OH}}^- - \text{Fe}^{3+}$. Nous supposons que l'augmentation du flux comporte les processus suivants (3-5):



CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Nous avons montré dans le deuxième chapitre (chapitre II) que la plupart des analyses théoriques qui ont été faites sur les phénomènes thermostimulés (TL, CETS et EETS) étaient toutes basées sur des approximations. Dans ce chapitre, nous proposons une modélisation d'un phénomène de la thermoluminescence (TL) qui permet de s'affranchir des hypothèses et approximations rencontrées dans la littérature. Les modèles développés sont destinés à être résolus par un traitement numérique.

Une tentative de produire un modèle général décrit le comportement de la thermoluminescence dans l'oxyde de magnésium est décrite dans ce chapitre. Les résultats obtenus par la modélisation numérique sont présentés et interprétés, notre modèle se compose de cinq pièges à électrons (PE) et un seul centre de recombinaison (CR).

IV.2. Définition du modèle

Un modèle composé de cinq pièges à électron et un centre de recombinaison (centre de luminescence), a été utilisé pour confirmer si les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent (voir chapitre III), pourraient être reproduit par une simulation numérique. Ce modèle se compose de pièges à électrons ($i = 1, \dots, 5$) responsables aux pics thermoluminescents 370, 440, 485, 545 et 665K respectivement; et un seul centre de luminescence L ($j = 6$). Le diagramme énergétique qui décrit notre modèle est représenté dans la figure IV-1.

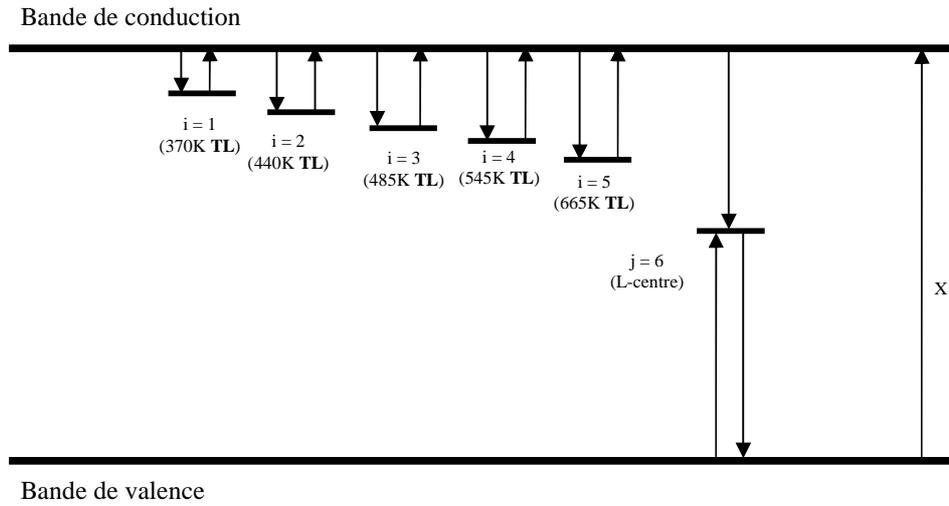


Figure IV-1: Un diagramme représentant le modèle de la TL étudié. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée X représente le taux d'ionisation (coefficient de génération de paire électron-trou).

IV.3. Equations de taux

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

X ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) est le taux de production des paires électron-trou, qui sont proportionnelles à la dose d'irradiation. Si la durée d'irradiation est t_D (s), la concentration totale des paires électron-trou produit est $X \cdot t_D$ (cm^{-3}) qui est proportionnelle à la dose transmise.

Les équations utilisées dans cette étude sont les suivantes:

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

(i=1 . . . 5)

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

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \sum_{i=1}^5 \left(\frac{dn_i}{dt} \right) - (n_c n_j B_j), \quad (\text{IV-3})$$

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \sum_{i=1}^5 \left(\frac{dn_i}{dt} \right) - \left(\frac{dn_j}{dt} \right). \quad (\text{IV-4})$$

IV.4. Expression de l'intensité de thermoluminescence

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

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

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

La fonction de chauffage linéaire (conventionnelle) utilisée dans notre simulation est donnée par la relation suivante : $T(t) = T_0 + \beta t$, où β est la vitesse de chauffage constante, à pour valeur dans ce cas $\beta = 2\text{K/s}$. Un point important à mentionner en ce qui concerne les simulations c'est que nous commençons toujours notre simulation avec des pièges et des centres vides (conditions initiales).

IV.5. Méthode de résolution

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

IV.6. Organigramme de calcul numérique

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

Nous procédons de la façon suivante, illustrée dans la figure IV-2.

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

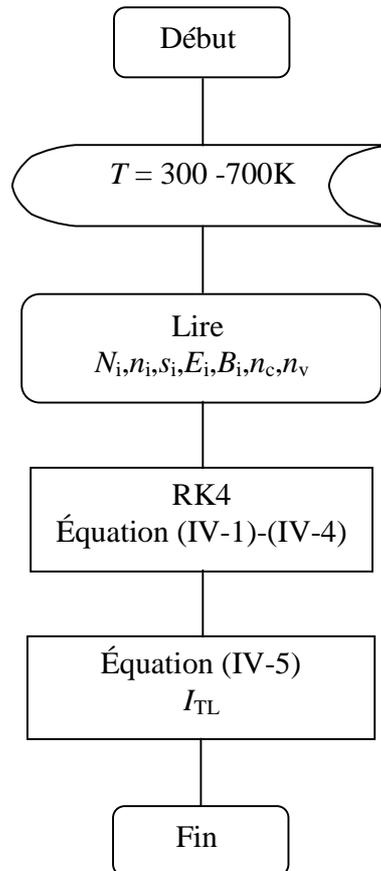


Figure IV-2: Organigramme de calcul numérique.

IV.7. Résultats et discussion

La luminescence émise par l'oxyde de magnésium (MgO) est très complexe, elle montre une variété de différents composants avec diverses propriétés physiques. Cette complexité s'explique par la présence des différents défauts dans le matériau, qui sont soit intrinsèques (les lacunes d'oxygènes) ou extrinsèques (impuretés Cr, Fe, Mn, ...etc.).

Dans le présent chapitre, la principale réalisation est la possibilité de reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'oxyde de magnésium; en utilisant notre modèle mathématique décrit dans le chapitre IV. Puis nous essayons de voir l'influence de la dose d'irradiation ainsi que la vitesse de chauffage sur le comportement thermoluminescence dans ce

matériau et sur les paramètres de piégeage de quelques pics thermoluminescents qui sont précédemment attribués aux différents genres de défauts présent dans son réseau cristallin ; on distingue : les centres V et V_M , les lacunes d'oxygène [centres (F et F^+)], les ions du chrome Cr^{3+} , les ions du fer Fe^{3+} et les ions du manganèse Mn^{2+} .

IV.7.1. Teste de paramètres

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

Le programme source de ce modèle est écrit en Matlab, le solver Matlab ode15 a été utilisé pour résoudre numériquement les équations différentielles [Eq. IV-1 – Eq IV-5]. La courbe de thermoluminescence obtenue à partir de ce modèle est composée de cinq pics centrés à 370, 440, 485, 545 et à 665K, notre modèle nous a permis de reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du MgO. La vitesse de chauffage choisie est de l'ordre de 2K/s. Les paramètres utilisés pour effectuer cette simulation numérique sont récapitulés dans le tableau IV-1. La courbe obtenue par notre modèle est en bon accord avec la courbe expérimentale, ce qui montre la validité des paramètres physiques des pièges utilisés [Sat78, Lut77].

Niveaux	Paramètres des pièges				
	N_i (cm^{-3})	E_i (eV)	s_i (s^{-1})	A_i ($cm^3 \cdot s^{-1}$)	B_i ($cm^3 \cdot s^{-1}$)
1 (370 K TL)	1.5×10^7	0.60	3.0×10^8	2.5×10^{-7}	0
2 (440 K TL)	1.0×10^7	1.25	1.0×10^{14}	0.8×10^{-9}	0
3 (485 K TL)	1.0×10^9	1.30	1.4×10^{13}	0.55×10^{-11}	0
4 (545 K TL)	2.5×10^8	1.57	1.0×10^{14}	1.5×10^{-10}	0
5 (665 K TL)	5.0×10^9	1.67	2.0×10^{12}	2.5×10^{-11}	0
6 (L-centre)	1.0×10^{11}	5.00	1.0×10^{13}	1.0×10^{-9}	1×10^{-10}

Tableau IV-1: Ensembles des paramètres physiques des pièges utilisés dans la simulation numérique.

Dans le but d'étudier l'effet de la dose absorbée par l'oxyde de magnésium sur sa réponse thermoluminescence, nous avons effectué plusieurs calculs en utilisant notre modèle mathématique. La figure IV-3, présente l'évolution de la courbe de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation, les doses choisies sont comprises entre 2×10^8 et $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, la vitesse de chauffage utilisée dans cette étape est de l'ordre de 2K/s.

Les résultats montrent une augmentation de l'intensité de thermoluminescence au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente, cette augmentation est due à la croissance de taux de génération des paires électron-trou dans le matériau ($D = X.t$). La plus faible dose à laquelle le signal de thermoluminescence est détecté est d'environ $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Il existe un accord remarquable entre les résultats obtenus par notre modèle et les résultats expérimentaux précédemment publiés par Luthra *et al.* [Lut77].

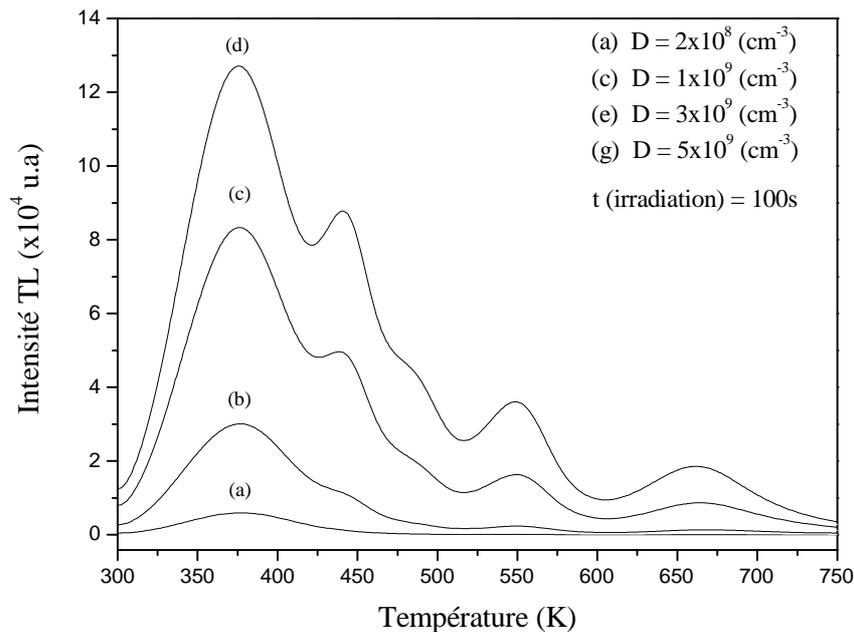


Figure IV-3: Evolution de la courbe de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.

La variation de la dose d'irradiation en fonction des maximums des pics thermoluminescents est représentée dans la figure IV-4, à partir de ces courbes nous avons remarqué et constaté que : pour des doses comprises entre 4×10^9 et $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$; la réponse de la thermoluminescence est

considérée comme étant linéaire (suite une loi de croissance linéaire), au delà de $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$; la réponse de la thermoluminescence s'approche de la saturation. La saturation est apparaît lorsque le taux de génération des paires électron-trou devient important.

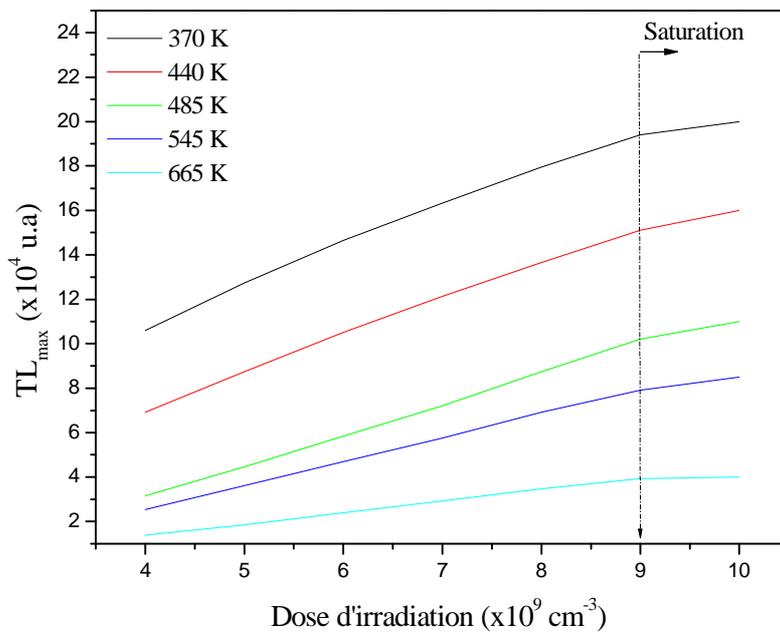


Figure IV-4: Variation des intensités maximales des pics thermoluminescents en fonction de la dose d'irradiation.

IV.7.2. Identification des centres

Les principaux problèmes dans la thermoluminescence se relient à l'identification des centres piéges (électrons ou trous) et des centres de recombinaison (centres d'émission), ainsi que la nature des porteurs de charge et la charge libère. L'identification des centres de piégeage dans un matériau est inconnue pour la plupart des pics thermoluminescents.

Nous expliquerons par la suite le rôle des impuretés présentes dans le réseau cristallin d'oxyde de magnésium par la thermoluminescence, en se basant sur les pics thermoluminescents et les spectres d'émission.

Sathyamoorthy *et al.* [Sat78], ont observé une série des pics thermoluminescents centrés à 365, 435, 510 et 545K, ils ont constaté que les ions Cr^{3+} , Mn^{2+} et Ni^{2+} agissent en tant que centres

d'émission. Ils ont dit que les porteurs de charge impliqués dans la thermoluminescence sont des trous de défauts de type V (notation après Sonder et Sibley [Son72]).

Les spectres d'émission de la thermoluminescence de divers pics ont été enregistrés par plusieurs auteurs [Sat78, Kad05, Kad07]. Le chrome Cr^{3+} augmente considérablement la bande d'émission autour de 700 nm (1.77 eV) et montre quelques structures vibratoires. Le manganèse Mn^{2+} donne également une émission orange autour de 600 nm (2 eV) et le nickel Ni^{2+} est responsable à une émission bleu-vert près de 490 nm (2.53 eV).

IV.7.2.1. Le rôle des impuretés

Le fait que pour les différents échantillons d'oxyde de magnésium dopés le modèle de courbe de thermoluminescence était le même en ce qui concerne le nombre et la position des pics, prouve que les centres de piégeage de ces pics sont une propriété du réseau. Ce comportement est semblable à cela observé en terre rare CaF_2 dopé (Merz et Peshan [Mer67]).

Le chrome Cr^{3+} et le manganèse Mn^{2+} ont augmenté l'intensité de thermoluminescence, par conséquent ils sont identifiés comme étant centres d'émission, le nickel Ni^{2+} est également identifié comme étant un centre d'émission (l'augmentation de leurs concentrations dans l'oxyde de magnésium augmente l'intensité de thermoluminescence) [Sat78, Las82, Cha71].

IV.7.2.2. Les centres défauts et la thermoluminescence

Le défaut le plus important dans l'oxyde de magnésium est la lacune d'ion positive qui forme le défaut de type V capables d'exister dans différents états de charge. À la température ambiante la majorité de ces derniers sont associés aux impuretés des cations trivalentes voisines telles que le chrome Cr^{3+} et le fer Fe^{3+} .

Au cours d'irradiation ces impuretés piégés un ou plusieurs trous pour former des centres (défauts) plus importants tels que V_M , V^- et V ; car ce sont thermiquement stable au-dessus de la température ambiante. En ce qui concerne le pic dominant à 365K, les pièges sont identifiés aux centres de type V_M .

IV.7.2.3. Les mécanismes d'émission thermoluminescence

Il est clair que les centres d'émission pour tous les pics observés dans la thermoluminescence du MgO sont les traces des impuretés : de chrome Cr^{3+} , de manganèse Mn^{2+}

et de nickel Ni^{2+} . Il est donc raisonnable d'expliquer le mécanisme de dégagement d'un trou pour la thermoluminescence de la manière suivante: Les trous des défauts de type V recombinent avec des électrons piégés aux ions activateurs, l'énergie de recombinaison excitant ce dernier aux états excités. La relaxation des ions activateurs vers l'état fondamental produit ce qu'on appelle un photon TL (émission thermoluminescence).

Pour le pic principal à 365K; le trou est dû aux centres V_M , d'autres pièges à trous sont impliqués pour les pics à hautes températures. Dans son travail « centres de thermoluminescence créés dans l'oxyde de magnésium irradié par les neutrons », Dolgov *et al.* [Dol02], ont trouvé les principaux pics thermoluminescents autour de 395, 450, 495, 615, et 690K, l'élévation de la courbe thermoluminescente à $T > 720K$ est expliquée par l'émission thermique du chauffage.

En ce qui concerne les autres pics, Luthra *et al.* [Lut77], ont prouvé que tous les pics thermoluminescents dans MgO à $T < 550K$ sont dus aux centres pièges à trous (leurs vitesses de chauffage étaient 2K/s). Les mesures prouvent que les trois premiers pics observés sont reliés aux centres de type V, le plus petit pic thermoluminescent à 445K est attribué aux centres de type V_M [Dol02].

IV.7.3. Analyse de la courbe de thermoluminescence

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

La déconvolution de la courbe de thermoluminescence (Figure IV-3) obtenue par notre modèle numérique est représentée dans la figure IV-5. Cette représentation montre l'apparition de cinq pics isolés situés respectivement à 370, 440, 485, 545 et 665K.

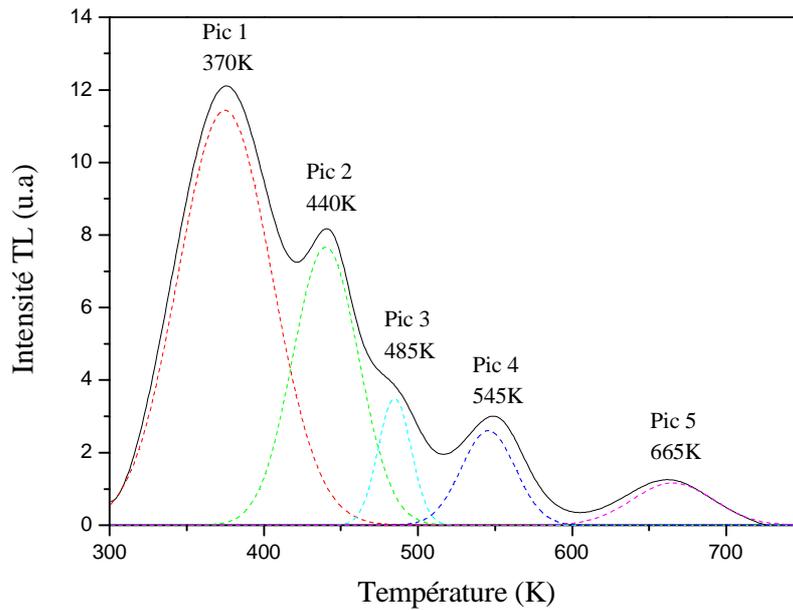


Figure IV-5: Déconvolution de la courbe de thermoluminescence représenté dans la figure IV-3.

IV.7.3.1. Extraction des paramètres de piégeage

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

IV.7.3.2. Etude des propriétés thermoluminescences du pic situé à 370K

Il est clair que les deux pics situés à 370K et à 445K sont largement présentés dans la thermoluminescence d'oxyde de magnésium (voir chapitre III), ils ont attribués aux centres de types V_M . Alors dans cette partie de ce chapitre nous présenterons puis nous discuterons l'influence de la dose d'irradiation et la vitesse de chauffage sur le comportement thermoluminescence du MgO et sur les paramètres de piégeages de ces deux pics thermoluminescents (la profondeur de piège, l'ordre de cinétique, le facteur de fréquence, la position maximale du pic, l'intensité maximale du pic et la largeur à mi hauteur du pic).

Une étude de la réponse de thermoluminescence à la dose reçue a été effectuée, présentant un bon écartement de pic, afin de mieux distinguer les effets ; les courbes de thermoluminescence correspondantes sont représentées sur la figure IV-6, elles montrent l'évolution des intensités de thermoluminescences du premier pic (à 370K) en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation. Ces évolutions ont été rétablies pour différentes vitesses de chauffage (a): 2K/s, (b):3K/s, (c):4K/s, (d):5K/s.

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

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

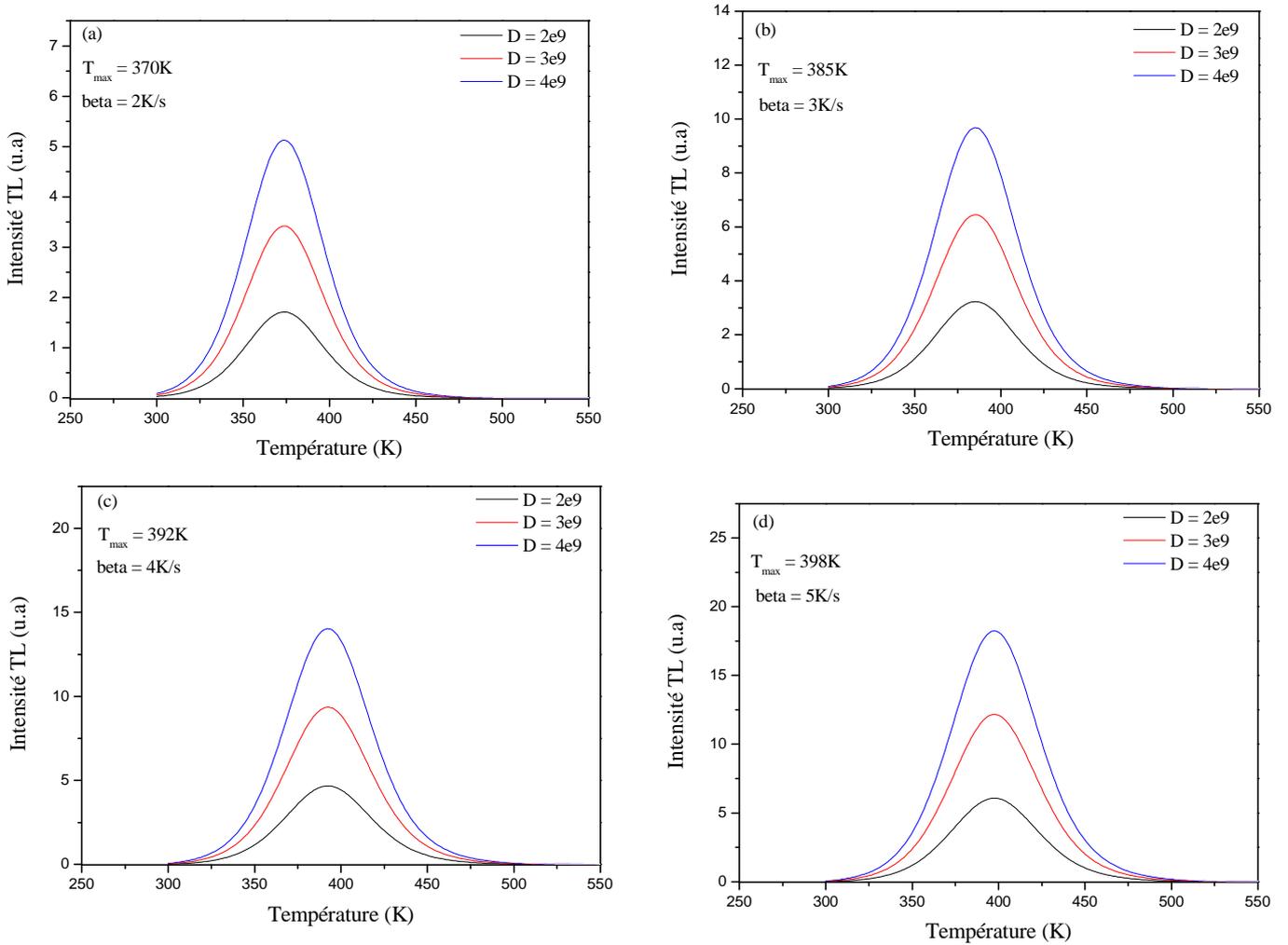


Figure IV-6: Evolution des intensités de thermoluminescence du pic 370K en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (a): 2 K/s, (b): 3 K/s, (c): 4 K/s, (d): 5 K/s.

A partir des courbes de thermoluminescence présentées dans la figure IV-6, nous avons procédé à la détermination des paramètres de piégeage (cinétique) des pics thermoluminescents correspondants, les ensembles des paramètres calculés sont récapitulés dans le tableau IV-2. Ces paramètres sont: la profondeur de piége (E), l'ordre de cinétique (b), le facteur de fréquence (s), la position (la température maximale T_{\max}), la surface, la largeur à mi hauteur et l'intensité maximale (I_{\max}) des pics thermoluminescents.

beta (K/s)	Dose (cm ⁻³)	T_{\max} (K)	b	E (eV)	s (s ⁻¹)	Surface Des pics (u.a)	I_{\max} (u.a)
2	2×10^9	370	1.7	0.68	8×10^7	09×10^4	16×10^2
	3×10^9					19×10^4	33×10^2
	4×10^9					29×10^4	49×10^2
3	2×10^9	385	1.7	0.68	8×10^7	19×10^4	31×10^2
	3×10^9					39×10^4	62×10^2
	4×10^9					58×10^4	94×10^2
4	2×10^9	392	1.7	0.68	8×10^7	29×10^4	45×10^2
	3×10^9					58×10^4	91×10^2
	4×10^9					87×10^4	13×10^3
5	2×10^9	398	1.7	0.68	8×10^7	39×10^4	59×10^2
	3×10^9					78×10^4	11×10^3
	4×10^9					11×10^5	17×10^3

Tableau IV-2: Paramètres de piégeage du pic thermoluminescent situé à 370K.

Nous avons constaté que la dose d'irradiation n'influe pas sur la profondeur de piège ($E = 0.68$ eV), ainsi que l'ordre de cinétique reste constant ($b = 1.7$), suite à l'augmentation de la dose d'irradiation.

Nous pouvons distinguer les choses qui se produisent pendant l'excitation et pendant le chauffage, si aucune compétition n'a lieu pendant ces deux étapes, nous pouvons constater que les occupations initiales n_0 et m_0 soient proportionnelles à la dose d'excitation (avant que l'effet de saturation a lieu). Puisque l'intensité de thermoluminescence est proportionnelle à $-\frac{dm}{dt}$, la surface sous la courbe de thermoluminescence; de zéro à l'infini sera proportionnel à l'intégrale qui est m_0 . Ainsi, si m_0 est proportionnel à la dose, la surface est aussi proportionnelle à la dose. Les surfaces des pics thermoluminescents pour différentes vitesses de chauffage (de 2K/s à 6K/s) sont représentées dans la figure IV-7.

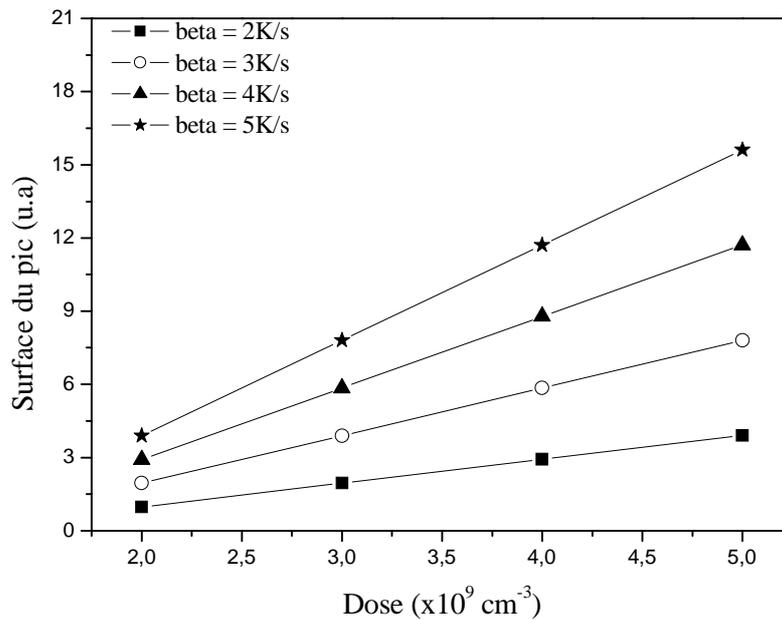


Figure IV-7: Variation de la surface du pic thermoluminescent en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (de 2K/s à 5K/s).

Les intensités de thermoluminescence maximales des pics présentent le même comportement que celle des surfaces des pics (Figure IV-8), c'est-à-dire nous voyons la même augmentation linéaire de ces intensités suite à l'augmentation de la dose d'irradiation, cette augmentation est expliquée sans doute par l'augmentation de taux d'ionisation X ou bien le coefficient de génération des paires électron-trou, et par l'augmentation de la probabilité de recombinaison radiative dans les centres de recombinaison, alors dans ce cas on peut interpréter le résultat obtenu par le remplissage total des niveaux pièges.

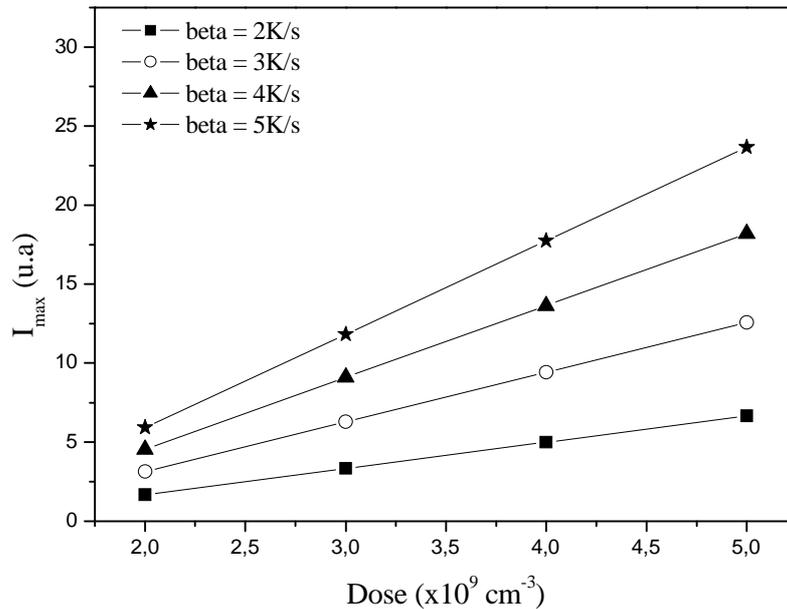


Figure IV-8: Variation de l'intensité maximale du pic thermoluminescent en fonction de la dose d'irradiation pour différentes vitesses de chauffage (de 2K/s à 5K/s).

En ce qui concerne la position des pic (T_{max}), dans le cas de la cinétique du premier ordre, la position du pic ne décale pas avec l'augmentation de la concentration des électrons piégés (n_0), les formes des pics sont identiques (les pics gardent toujours les formes gaussiens), mais leurs intensités maximales augmentent avec l'augmentation de la concentration des électrons piégés (n_0), par conséquent, I_{max} est aussi proportionnel à n_0 . Dans des cas des ordres de cinétiques différents de un ($b \neq 1$), le pic décale vers les hautes températures suite à l'augmentation de la dose d'irradiation (ou avec l'augmentation de n_0).

La variation de la vitesse de chauffage entraîne un décalage des pics thermoluminescents de 370K vers les hautes températures. Pour illustrer ce décalage nous avons reporté sur la figure IV-9 quelques unes des courbes obtenues en utilisant cinq vitesses de chauffage différentes (2, 3, 4,5 et 6 K/s), pour une dose d'irradiation $D = 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

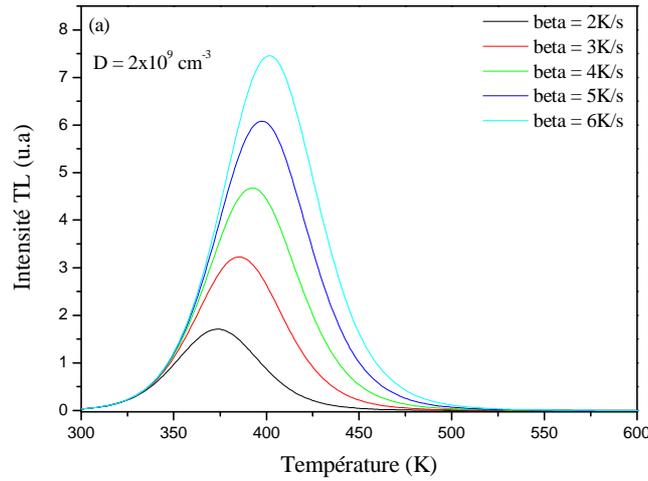


Figure IV-9: Evolution des intensités de thermoluminescence du pic 370K en fonction de la vitesse de chauffage

En ce qui concerne le décalage de la position du pic thermoluminescent (T_{\max}) vers les hautes températures suite à l'augmentation de la vitesse de chauffage; la condition de maximum pour la cinétique du premier ordre est donnée par la relation suivante:

$$\beta = \frac{skT_{\max}^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT_{\max}}\right), \quad (\text{V-1})$$

si β augmente, le deuxième membre de l'équation (IV-1), doit augmenter. Puisque ce dernier est une fonction de T_{\max} , toujours croissante, le résultat est que T_{\max} doit également augmenter avec l'augmentation de taux de chauffage (β). Il est un peu difficile d'expliquer une explication intuitive. Cependant, nous laissons voir que par exemple un pic se produisant à 370 K pour un taux de chauffage de 2 K/s ; en augmentant le taux de chauffage jusqu'à 5 K/s, l'échantillon atteindra 400 K après un temps beaucoup plus court, et pendant ce temps, peu d'électrons parvenus pour sortir des pièges et donc, le nombre d'électrons étant thermiquement libérés augmentent toujours et donc, $I(T)$ augmente jusqu'à ce qu'il atteigne un maximum à un certain $T > 400$ K. Cette explication se tient non seulement pour la cinétique du premier ordre mais également pour des cas beaucoup plus compliqués.

IV.7.4. Influence de la profondeur de piège

La figure IV-10, montre une série des courbes de thermoluminescence de cinétique d'ordre général, ces courbes ont été calculées en utilisant l'équation correspondante (voir chapitre II), pour différentes profondeurs de pièges (E). Le pic thermoluminescent se décale vers les hautes températures à mesure que la profondeur de piège augmente. Cette augmentation implique une énergie thermique supérieure pour dépiéger les électrons piégés dans des niveaux pièges plus profonds.

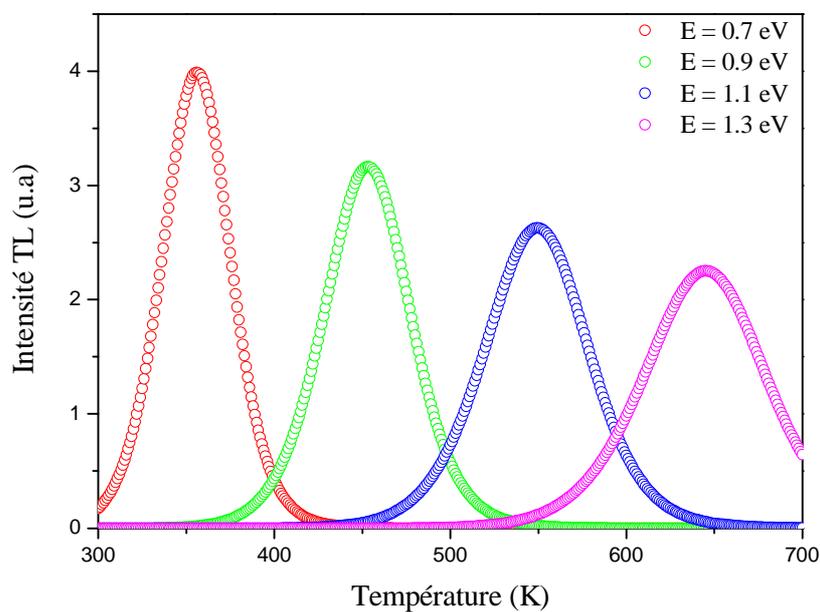


Figure IV-10: Evolution du pic thermoluminescent en fonction de la température pour différentes profondeurs de pièges.

La variation de la profondeur de piège n'influe pas seulement sur les positions des pics thermoluminescents, mais aussi elle a une influence remarquable sur le maximum d'intensité de thermoluminescence. Le comportement des intensités maximales en fonction de la profondeur de piège est représenté dans la figure IV-11. À partir de cette figure, nous avons remarqué que l'intensité de thermoluminescence diminue au fur et à mesure que la profondeur de piège augmente. Nous avons interprété la diminution des intensités maximales des pics

thermoluminescents par la diminution de la probabilité de dépiégeage, c'est-à-dire la transition des électrons piégés dans les niveaux pièges vers la bande de conduction devient faible.

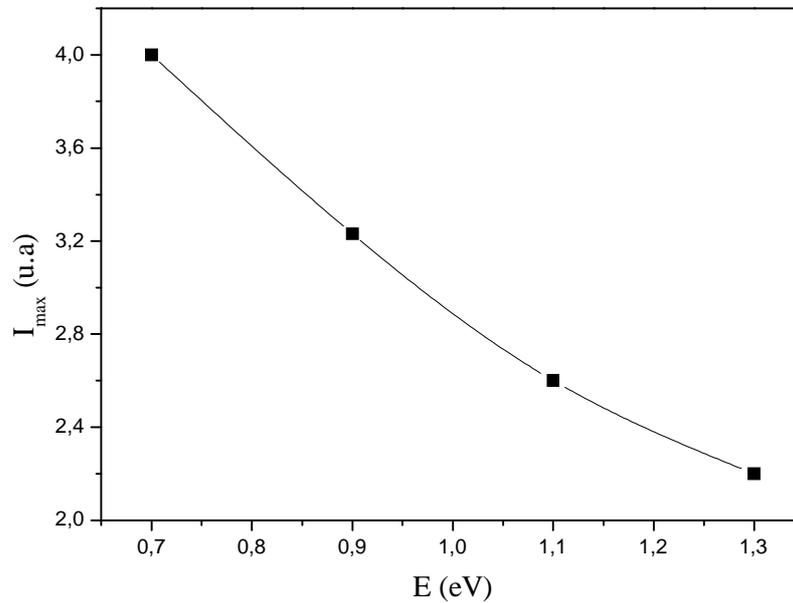


Figure IV-11: Evolution de l'intensité maximale du pic thermoluminescent en fonction de la profondeur de piège.

IV.7.5. Influence de l'ordre de cinétique

La figure IV-12, présente quatre courbes de thermoluminescence calculées pour différentes valeurs d'ordres de cinétique b , à partir de ces courbes, nous avons remarqué que l'intensité de thermoluminescence est maximale pour des ordres de cinétiques proches de l'unité ($b \sim 1$), c'est la cinétique du premier ordre; physiquement est expliquée par la recombinaison de tous les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction avec les trous qui existent dans le centre de recombinaison, mathématiquement la probabilité de repiégeage est nulle. Par contre pour des valeurs de b proche de 2, c'est la cinétique du deuxième ordre, dans ce cas il y a une probabilité de repiégeage de certains électrons dans les niveaux piégés à électrons, alors on observe une diminution de l'intensité de thermoluminescence.

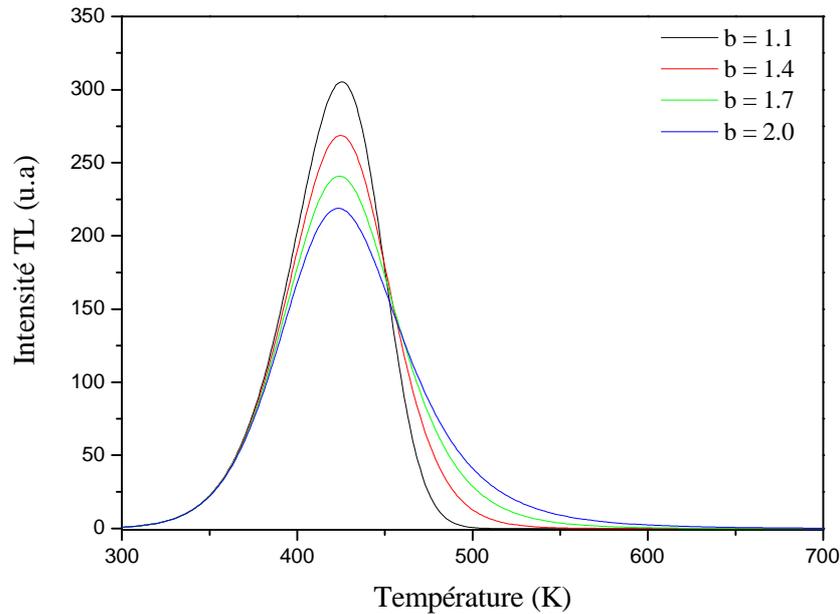


Figure IV-12: Evolution du pic thermoluminescent en fonction de la température pour différents ordres de cinétique.

IV.7.6. Influence de la concentration initiale des électrons piégés

La variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes concentrations initiales des électrons piégés (varient de 1 à $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$) est représentée dans la figure IV-13. Les résultats obtenues est très semblables aux premiers (figure IV-6), c'est la caractéristique des courbes de cinétique du premier ordre, où les positions des pics (T_{max}) ne décalent pas avec n_0 , ni avec la dose d'irradiation.

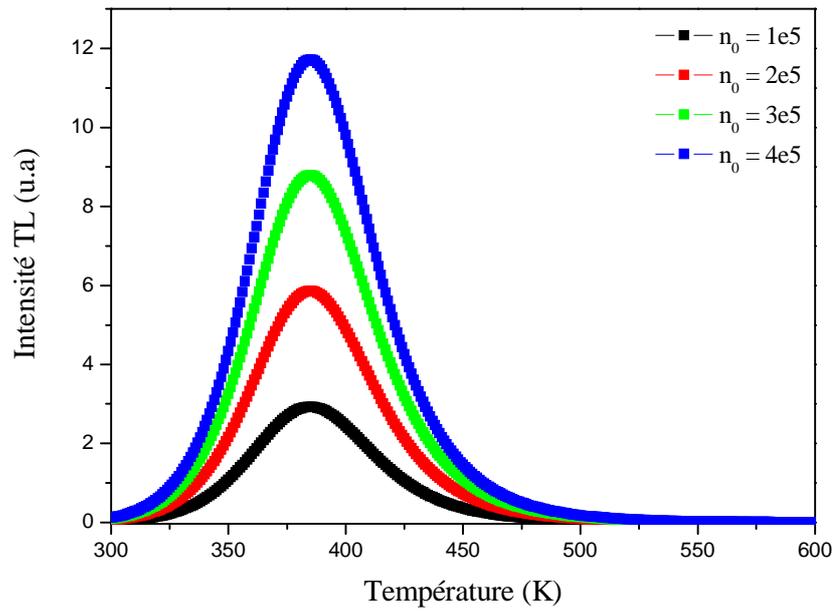


Figure IV-13: Evolution de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la concentration initiale des électrons piégés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse présente un modèle quantitatif de la cinétique de thermoluminescence pour un matériau luminescent connu depuis plusieurs années, c'est l'oxyde de magnésium (MgO).

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

Dans cette étude nous avons utilisé un modèle mathématique, il se compose de cinq pièges à électrons et un seul centre de recombinaison. Il nous a permis de reproduire la courbe de la thermoluminescence expérimentale de l'oxyde de magnésium (MgO), ainsi que son comportement avec la dose d'irradiation.

Il permet aussi de voir l'influence de la dose d'irradiation sur le comportement thermoluminescence du MgO. La réponse de la thermoluminescence montre un comportement linéaire, proche de la saturation pour une dose supérieure à $9 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$.

Un bon accord entre les résultats obtenus par notre modèle numérique et les résultats expérimentaux présentés dans la littérature du MgO.

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

En utilisant la méthode de déconvolution, nous avons déconvolué les courbes de la thermoluminescence pour obtenir des pics isolés, ces pics ont attribués précédemment aux défauts : centres (V et V_M), centres (F et F^+), Cr^{3+} , Fe^{3+} et Mn^{2+} .

Nous avons remarqué que la profondeur de piège (E) et l'ordre de cinétique (b), ne changent pas avec la variation de la dose d'irradiation et la vitesse de chauffage.

La surface et l'intensité maximale du pic thermoluminescent augmentent au fur est à mesure que la dose d'irradiation augmente. En outre, la position et la largeur du pic varient avec la variation de la vitesse de chauffage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Abb92] J.P.D. Abbatt, K.D. Beyer, A.F. Fucaloro, J.R. Mc. Mahon, P.J. Wooldridge, R. Zhang, M.J. Molina, Interaction of Hcl vapor with water-ice: implications for the stratosphere, *J. Geo-phys. Res.* 97 (1992) 15819.
- [Adi56] E.I. Adirovitch, La formule de Becquerel et la loi élémentaire du décline de la luminescence des phosphores cristallins, *J. Phys. Rad.* 17 (1956) 705.
- [Agu88] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials, *Academic press*, 1988.
- [Bar88] J.W. Barret, M.P. Solomon, R.L. DeZafra, M. Jaramillo, L. Emmons, A. Parrish, Formation of the antractic ozone hole by the ClO dimmer mechanisms, *Nature* 336 (1988) 455.
- [Ben98] M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, Caractérisation des solides par thermoluminescence, *J. Thermal Analysis*, 51 (1998) 913-922.
- [Boh71] M. Bohm, A. Scharmann, Analogue computer simulation of thermoluminescence and thermostimulated conductivity, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 4 (1971) 99.
- [Bon05] C. Bondoux *et al.* MgO insulating films prepared by sol-gel route for SIC substrate, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2795-2798.
- [Cha71] C.C. Chao, Charge-transfer luminescence of Cr³⁺ in magnesium oxide, *J. Phys. Chem. Solids* 32 (1971) 2517-2528.
- [Che69a] R. Chen, On the calculation of activation energy and frequency factor from glow curves, *J. Appl. Phys.*, Vol. 40, N°. 2 (1969) 570-585.
- [Che69b] R. Chen, Glows curves with general order kinetics, *J. Electro. Chem. Soc.*, 116, 9, (1969) 1254-1257.
- [Che70] R. Chen, S.A. Winer, Effects of Various Heating Rates on Glow Curves, *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, N°. 13 (1970) 5227-5232.
- [Che71] R. Chen, Simultaneous measurement of thermally stimulated conductivity and thermoluminescence, *J. Appl. Phys.* Vol. 42, N°. 13 (1971) 5899-5901.
- [Che97] R. Chen, S.W.S McKeever, Theory of thermoluminescence and related phenomena, (Singapore: World Scientific Publisher), (1997).
- [Chu93] L.T. Chu, M.T. Leu, L.F. Keyser, Uptake of Hcl in water ice and nitric acid trihydrate films, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 7779.

- [Cle84] S. Clement, E. R. Hdgson, Correlation between Fe, Cr and the broad red emission band in MgO irradiated gamma ray, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4684.
- [Cur60] Curie, Luminescence in crystals, *Methuen, London* (1960).
- [Dag72] L. Dagens, W. B. Fowler, Hartree-Fock band structure and optical gap in solid Neon and Argon, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 641-648.
- [Del84] L. Delgado, Thermoluminescence in the room temperature of MgO:Ni, *Solid State Communications*, 50(10) (1984) 943-946.
- [Dex55] D.L. Dexter, C.C. Klick, G.A. Russell, Criterion for the Occurrence of Luminescence, *Phys. Rev.* 100 (1955) 603-605.
- [Dol02] S. Dolgov, T. Karner, A. Lushchik, A. Maaros, N. Mironova-Ulmane, S.Nakonechnyi, Thermoluminescence centres created selectively in MgO crystals by fast neutrons, *Rad. Pro. Dos.*, Vol. 100 (2002) pp. 127-130.
- [Dom96] F. Dominé, E. Thibert, L. Chaix, Chemical Exchange between the Atmosphere and polar snow; E.W. Wolff, R.C. Bales, *Edits, Springer: Verlag, 1996; Vol 143, p 567.*
- [Dom03] D. Dominguez, F. Illas, Properties of F and F⁺ centers in MgO, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 054101.
- [Dul85] W.W. Duley, M. Rosatzin, The orange luminescence band in MgO crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (2) (1985) 165-170.
- [Fle95] P.R. Fletcher, C. Leach, Quality assessment of MgO substrate materials for high Tc superconductor thin films using cathodoluminescence microscopy, *J. European Ceramic Society*, 15 (1995) 859-865.
- [Fos97] K.L. Foster, M.A. Tolbert, S.M. George, Interaction of Hcl with ice: investigation of the predicted trihydrate, hexahedrate and mono layer regimes, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 4979-4986.
- [Fur03] C. Furetta, Handbook of Thermoluminescence, *World Scientific, 2003.*
- [Gar48] G.F.J Garlick, A.F Gibson, The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, *Proc. Phys. Soc.*, 60 (1948) 574-590.
- [Gea71] C.W. Gear, Numerical initial value problems in ordinary differential equations, (*Englewood Cliffs, NJ:Prentice-Hall*) (1971).
- [Gre81] J.R. Greening, Fundamentals of Radiation Dosimetry, *Adam Hilger Bristol, 1981.*
- [Hae60] R.R. Haering, E.N. Adams, Theory and application of the thermally stimulated current in photoconductors, *Phys. Rev.* 117 (1960) 451-454.
- [Hal60] A. Halperin, A.A. Braner, Evaluation of thermal energies from glows curves, *Phys. Rev.* 117 (1960) 408.

- [Han60] R.L. Hansler, W.G. Segelken, Correlation of TL in MgO and changes valence changes of Fe and Cr impurities detected by EPR, *J. Phys. Chem. Solids*, 13 (1960) 124.
- [Hec67] H.G. Hecht, E.D. Taylor, Optical properties of small gold particles, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 1599.
- [Hen66] B. Henderson, R.D. King, Luminescence of centers in magnesium oxide, *Phys. Rev. B* 60 (1966) 185221.
- [Hen76] M.O. Henry, J. P. Larkin, Nature of broadband luminescence center in MgO:Cr³⁺, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1893.
- [Hen88] B. Henderson, M.B. O'Eill, Site selective laser spectroscopy of energy transfer in MgO:Cr³⁺, *Journal of Luminescence* 39 (1988) 161-166.
- [Hoo58] W. Hoogenstraaten, Electron traps in ZnS phosphors, *Philips Res. Repts*, 13 (1958) 515.
- [Hor92] A.B. Horn, M.A. Chesters, M.R.S. Mc. Coustra, J.R. Sodeau, A low-temperature infrared study of the reactions of the stratospheric NO, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (7) (1992) 1077.
- [Icru80] Report 33, Radiation Quantities and Units, (Washington, DC: ICRU publications), 1980.
- [Ila98] F. Illas, G. Pacchioni, Optical properties of surface and bulk F centers in MgO from ab initio cluster model calculations, *J. Chem. Phys. Vol.* 108, N°. 18 (1998) 7835-7841.
- [Jef82] B.T. Jeffries, R. Gonzalez, Y. Chen, G. P. Summers, Luminescence in thermochemically reduced MgO: The role of hydrogen, *Phys. Rev. B Vol.* 25, N°. 3 (1982) 2077-2080.
- [Kad05] D. Kadri, A. Mokaddem, S. Hamzaoui, Intrinsic defects in UV-irradiated MgO detected by (TL), *J. of Applied Sci.*, 5 (2005) 1345-1349.
- [Kad07] D. Kadri, S. Hiadsi, and S. Hamzaoui, Extrinsic defects in UV-irradiated MgO detected by (TL), *J. of Applied Sci.*, 7 (6) (2007) 810-814.
- [Kan01] L.N. Kantorovich, A.L. Shluger, A. M. Stoneham, Recognition of surface species in atomic force microscopy: optical properties of a Cr³⁺ defect at the MgO, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184111.
- [Kap70] L.A. Kappers, E. B. Hensley, F and F⁺ centers in MgO, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 10.
- [Kap72] L.A. Kappers, E.B. Hensley, F and F⁺ centers conversion in MgO, *Phys. Rev. B* 6 (1972) 6.
- [Kar01] T. Karner, S. Dolgov, N. Mironova, Anion interstitials in neutron-irradiated MgO single crystals, *Radiation measurements* 33 (2001) 625-628.

- [Kaw01] Y. Kawaguchi, Luminescence spectra at bending fracture of single crystal MgO, *Solid State Communications* 117 (2001) 17-20.
- [Kit98] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ème} édition, Dunod, 1998.
- [Kiv77] P. Kivits, H.J.L. Hagebeuk, Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity; reliability of trap depth determinations, *Journal of Luminescence*, 15 (1977) 1-27.
- [Kot98] E.A. Kotomin, A.I. Popov, Radiation induced point defects in simple oxides, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B*, 141 (1998).
- [Lar73] J.P. Larkin, G. Imbusch, Optical absorption in MgO:Cr³⁺, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 1.
- [Las82] W.C. Las, T. G. Stoebe, Thermoluminescent mechanisms involving transition metal ion impurities and V-type centres in MgO crystals exposed to ultraviolet radiation, *Journal of Materials Science* 17 (1982) 2585-2593.
- [Lee79] K.H. Lee, J. H. Crawford, X-ray stimulated luminescence in MgO, *Journal of luminescence*, 20 (1979) 9-15.
- [Lid07] D.R. Lide, Handbook of chemistry and physics, *CRC Press, Boca Raton, FL*, 87 édition, 2007.
- [Lun67a] J.O. Lundgren, I. Olovsson, Hydrogen bond studies. XV. The crystal structure of hydrogen chloride dehydrate, *Acta Cryst.* 23 (1967) 966-971.
- [Lun67b] J.O. Lundgren, I. Olovsson, Hydrogen bond studies. XVI. The crystal structure of chloride trihydrate, *Acta Cryst.* 23 (1967) 971-976.
- [Lut77] J.M. Luthra, A. Sathyamoorthy, N.M. Gupta, A thermoluminescence study of defects in MgO, *Journal of Luminescence* 15 (1977) 395-404.
- [Mad03] O. Madelung, Semi-conductors: Data Handbook, *Springer*, 2003.
- [Mar91] J. Marti, K. Mauersberger, D. Hanson, Hcl dissolved in solid mixtures of nitric acid and ice: Implications for the polar stratosphere, *Geo-phys. Res. Lett.* 18 (1991) 1861.
- [May64] C.E. May, J.A. Partridge, Thermoluminescence in solids and applications, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1401-1409.
- [McK85] S.W.S. McKeever, Thermoluminescence of solids, *Cambridge University Press, Cambridge, England* (1985).
- [Mer67] J.L. Merz, P.S. Peshan, Charge conversion of irradiated rare-earth ions in calcium fluoride, *Phys. Rev.* 163 (1967) 217.
- [Mir88] N. Mironova, U. Ulmanis, Radiation defects and iron group metal ions in oxides, (1988) *Zinatne, Riga (in Russian)*.

- [Mol00] G. Molnar, Thermoluminescence des Monocristaux d'alumine-alpha, *Thèse de doctorale. Université de Nice Sophia-Antipolis (2000)*.
- [Mot48] N.F. Mott and R.W. Gurney, Electronic processes in ionic crystals, Oxford University Press, London (1948)
- [Nei88] M.B. O'Neill, P.N. Gibson, B. Henderson, Localized excitation transfer processes in MgO:Cr³⁺, *Journal Luminescence* 42 (1988) 235.
- [Pal98] E.D. Palik, Handbook of optical constants of solids, *Volume 1, 2 and 3. Academic Press, 1998*.
- [Pan74] S.T. Pantelides, D.J. Mickish, A.B. Kunz, Electronics structure and properties of magnesium oxide, *Phys. Rev. B* 10 (12) (1974) 5203-5212.
- [Qué88] Y. Quéré, Physique des Références, *Ellipses, Paris, 1988*.
- [Ran45a] J.T. Randall, M.H.F. Wilkins, Phosphorescence and electron traps, *Proc. R. Soc. a* 184 (1945) 366-407.
- [Rod83] V.D. Rodriguez, V. M. Orera, Y. Chen, R. Alcala, Thermoluminescence of low-temperature X-irradiated MgO and MgO:Li single crystals, *Phys. Status Solidi A* 75 (1983) 577-582.
- [Ros89] G.H. Rosenblatt, M.W. Rowe, R.T. Williams, Y. Chen, Luminescence of F and F⁺ centers in magnesium oxide, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 10309-10318.
- [Sat78] A. Sathyamoorthy, J.M. Luthra, Mechanism of thermoluminescence in magnesium oxide, *J. Mat. Sci.* 13 (1978) 2637-2644.
- [Sea68] T.M. Searle, A.M. Glass, The thermal decay of the V' center in magnesium oxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 29 (1968) 609-614.
- [Sei40] F. Seitz, Modern Theory of Solids, *McGraw-Hill, New York (1940)*.
- [She72] D. Shenker, R. Chen, First and second order kinetic, *J. Comput. Phys.* 10 (1972) 272.
- [Sib69] W.A. Sibley, J.L. Kolopus, W.C. Mallard, A study of the effect of deformation on the ESR, luminescence and absorption of MgO single crystals, *Phys. Status Solidi*, 31 (1969) 223-231.
- [Son72] E. Sonder, W. A. Sibley, Point defects in solids, edited by J. H. Crawford and L. M. Slifkin (*Plenum Press, New York, 1972*) pp. 201-290.
- [Sou99] C. Soussa, G. Pacchioni, F. Illas, Ab initio study of the optical transitions of F centers at low-coordinated sites of the MgO surface, *Surface Science* 429 (1999) 217-228.
- [Tak75] N. Takeuchi, K. Inabe, H. Nanto, Effect of iron impurity concentration on kinetics order of thermoluminescent blue emission in MgO single crystals, *Solid Stat. Commun*, 17 (1975) 1267-1269.

- [Tho64] B. Thomas, E. Houston, Correlation of optical absorption and thermoluminescence curves for single crystals of magnesium oxide, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15 (1964) 953.
- [Tim91] G. Timmer, G. Borstel, Electronic structure of nickel, iron impurities in MgO, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 5098.
- [Wer64] J. Wertz, L. Hall, Point Defects in Magnesium Oxide, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1 (1964) 59.
- [Wer65] J.E. Wertz, R.E. Coffman, Thermoluminescence of geological materials, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 2959.
- [Wer67] J.E. Wertz, L.C. Hall, J. Hegelson, C.C. Chao, W.S. Dykosky, Interaction of radiation with solids, (Edited by Bisham B.), p. 617. *Plenum Press, NY*, 1967.
- [Wer75] J. Wertz, Electron spin resonance of F centers in magnesium oxide, *Phys. Rev* 107 (1975) 1535.
- [Wro06a] F. Wrobel, M. Benabdesselam, P. Iacconi, F. Mady, Kerma rate effects on thermoluminescent response of CVD diamond, *Radiation Protection Dosimetry* 119, N° 1-4 (2006) 115-118.
- [Yam54] E. Yamaka, After glow of Magnesium Oxide Single Crystals, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 293.
- [Zin72] W.M. Ziniker, J.K. Merrow, J.I. Mueller, Thermally stimulated luminescence in MgO, *J. Phys. Chem. Solids* 33 (1972) 1619.