

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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



## THÈSE

Présentée par

**Mr. Abdelkader AZAIZ**

Pour obtenir le grade de

**Doctorat LMD**

Filière : Physique

Spécialité : Génie des matériaux

**Thème**



---

# **Contribution à la modélisation des propriétés dosimétriques des matériaux thermoluminescents pour des applications dans le domaine de la dosimétrie médicale**

---

Soutenue publiquement le : 14/07/2021 devant le jury composé de :

Mr. El Habib BELARBI	Professeur	U - Tiaret	Président
Mr. Ahmed KADARI	Professeur	U - Tiaret	Directeur de thèse
Mr. Dahane KADRI	Professeur	UST - Oran	Examineur
Mr. Bedhiah BENRABAH	Professeur	U - Tiaret	Examineur
Mr. Mohamed MOKHTARI	MCA	U - Tissemsilt	Examineur
Mr. Mokhtar HALIMI	MCB	U - Oran 1	Invité

Année universitaire 2020/2021

## *Dédicace*

À ma très chère mère,

À mon père,

Pour leur amour , leur encouragement à toute épreuve  
et leur soutien sans limite...

À ma future femme.

À mes frères, Nacer, Oussama et Abdelillah.

À mes neveux, Dhyaa et surtout à la princesse Maria.

À mes sœurs et à leurs enfants, à la femme de mon frère.

À toute ma famille.

À mes amies : Hocine, Iliyas, Youcef, Farouk, Meelad, Fyunka.

Et à tous qui me sont chers....

À toutes les personnes qui ont permis la réalisation de ce travail.

## *Remerciements*

*Je remercie tout d'abord Allah le tout puissant de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, M. Ahmed Kadari, Professeur à université Ibn Khladoun de Tiaret, pour son aide, son soutien et les conseils qu'il m'a prodigué au cours de ces quatre années de travail de thèse. Je lui adresse mes profonds remerciements pour son accueil, sa gentillesse, la confiance qu'il m'a témoignée et pour toute son aide, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail de thèse.*

*Je remercie M. El Habib BELARBI, Professeur à université Ibn Khladoun de Tiaret, et directeur du laboratoire LSCT qui m'a accueilli au sein du laboratoire et pour sa gentillesse, je lui adresse mes sincères remerciements pour avoir bien voulu présider à mon jury de thèse.*

*Je remercie M. Dahane KADRI, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, M. Bedhiaf BENRABAH, professeur à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, M. Mohamed MOKHTARI, Maîtres de conférences «A» à l'Universitaire Ahmed Ben Yahia El Wancharissi de Tissemsilt et M. Mokhtar HALIMI, Maîtres de conférences «B» à l'Université Ahmed Benbella d'Oran, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements et ma reconnaissance sont adressés envers nos collègues pour le temps précieux passé ensemble. Mes plus vifs remerciements vont également à tous nos amis avec qui nous avons partagé des moments inoubliables pendant nos études.*

## Table des matières

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE .....</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I : LA LUMINESCENCE DANS LES SOLIDES</b>	
<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>03</b>
<b>I.2. Types de cristaux .....</b>	<b>03</b>
<b>I.2.1. Le cristal parfait .....</b>	<b>03</b>
<b>I.2.2. Le cristal réel .....</b>	<b>04</b>
<b>I.2.3. Structures de défauts ponctuels.....</b>	<b>05</b>
<b>I.3. Bandes d'énergies d'un cristal .....</b>	<b>06</b>
<b>I.3.1. Niveaux d'énergie dans un cristal parfait .....</b>	<b>06</b>
<b>I.3.2. Niveaux d'énergie dans un cristal réel .....</b>	<b>07</b>
<b>I.3.3. Piège et centre de recombinaison .....</b>	<b>07</b>
<b>I.4. Interaction rayonnements - matière .....</b>	<b>09</b>
<b>I.4.1. Définitions et classification des rayonnements .....</b>	<b>09</b>
<b>I.4.2. Grandeurs et unités fondamentales .....</b>	<b>10</b>
<b>I.4.3. Phénomènes d'ionisation et d'excitation .....</b>	<b>11</b>
<b>I.5. La luminescence .....</b>	<b>12</b>
<b>I.5.1. Le phénomène de luminescence .....</b>	<b>12</b>
<b>I.5.2. Types de luminescence .....</b>	<b>14</b>
<b>I.6. Conclusion .....</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE II : APPROCHE THEORIQUE DE LA THERMOLUMINESCENCE</b>	
<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2. La thermoluminescence (TL) .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.1. Histoire de la thermoluminescence .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.2. Principe de la thermoluminescence .....</b>	<b>15</b>
<b>II.2.3. Le modèle le plus simple de la TL (OTOR) .....</b>	<b>16</b>
<b>II.2.4. Equations différentielles du modèle (OTOR) .....</b>	<b>17</b>
<b>II.3. Méthodes d'analyses des courbes I-TL .....</b>	<b>22</b>
<b>II.3.1. Méthode de la montée initiale .....</b>	<b>22</b>
<b>II.3.2. Méthode de la variation de la vitesse de chauffage .....</b>	<b>23</b>
<b>II.3.3. Méthode de Chen .....</b>	<b>24</b>

<b>II.3.3.</b> Méthode de Rasheedy .....	26
<b>II.4.</b> L'efficacité de luminescence .....	27
<b>II.5.</b> Applications de la thermoluminescence .....	28
<b>II.5.1.</b> La dosimétrie par thermoluminescence (TLD) .....	29
<b>II.5.2.</b> Caractéristiques générales des matériaux dosimétriques .....	29
<b>II.6.</b> Conclusion .....	30
 <b>CHAPITRE III : PROPRIETES THERMOLUMINESCENTS DU LaAlO<sub>3</sub>:C</b>	
<b>III.1.</b> Introduction .....	31
<b>III.2.</b> L'aluminate de lanthane .....	31
<b>III.2.1.</b> Structure du cristal pérovskite .....	31
<b>III.2.2.</b> Propriétés cristallographiques du LaAlO <sub>3</sub> .....	32
<b>III.2.3.</b> Propriétés physiques du LaAlO <sub>3</sub> .....	33
<b>III.3.</b> Propriétés thermoluminescents du LaAlO <sub>3</sub> :C .....	33
<b>III.4.</b> Analyse de la courbe I-TL du LaAlO <sub>3</sub> :C .....	35
<b>III.4.1.</b> Déconvolution de la courbe I-TL .....	35
<b>III.4.2.</b> Extraction des paramètres de piège .....	38
<b>III.5.</b> Conclusion .....	39
 <b>CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
<b>IV.1.</b> Introduction .....	40
<b>IV.2.</b> Modélisation numérique .....	40
<b>IV.2.1.</b> Le modèle proposé .....	40
<b>IV.2.2.</b> L'ensemble des équations différentielles mise en jeu .....	41
<b>IV.2.3.</b> Méthode de résolution (Runge – Kutta 4 <sup>ème</sup> ordre) .....	42
<b>IV.2.4.</b> Organigramme de la procédure de reproduction .....	43
<b>IV.3.</b> Exécution d'une interface en Matlab .....	46
<b>IV.4.</b> Résultats numériques et discussion .....	47
<b>IV.4.1.</b> Paramètres de piège insérés dans l'interface 4T1R .....	47
<b>IV.4.2.</b> Reproduction de la courbe expérimentale de TL .....	47
<b>IV.4.3.</b> Phénomène du vidage thermique des pièges .....	48
<b>IV.4.4.</b> Linéarité de la dose (dose réponse) .....	52
<b>IV.5.</b> Conclusion .....	54

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>55</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>57</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>65</b>
<b>PUBLICATIONS.....</b>	<b>79</b>

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Cristal bidimensionnel .....	<b>03</b>
<b>Figure I-2</b> : Classification de défauts dans les solides cristallins .....	<b>04</b>
<b>Figure I-3</b> : Différents types de défauts ponctuels .....	<b>05</b>
<b>Figure I-4</b> : Exemples d'associations de défauts ponctuels: (a) défaut de Schottky (lacune de deux ions) et (b) défaut de Frenkel (déplacement d'un ion) .....	<b>06</b>
<b>Figure I-5</b> : Diagramme de bandes d'énergie .....	<b>07</b>
<b>Figure I-6</b> : Pièges et centres de recombinaison .....	<b>08</b>
<b>Figure I-7</b> : Classification des rayonnements .....	<b>09</b>
<b>Figure I-8</b> : Phénomènes d'ionisation (a) et d'excitation (b) .....	<b>12</b>
<b>Figure I-9</b> : Phénomène de fluorescence .....	<b>13</b>
<b>Figure I-10</b> : Phénomène de phosphorescence .....	<b>13</b>
<b>Figure II-1</b> : Principe de la thermoluminescence .....	<b>16</b>
<b>Figure II-2</b> : Diagramme de bandes d'énergie du modèle OTOR .....	<b>17</b>
<b>Figure II-3</b> : Représentation des différents cinétiques .....	<b>21</b>
<b>Figure II-4</b> : La partie de la montée initiale d'une courbe I-TL (a) et $\ln(I)$ en fonction de $1/kT$ pour trouver E (b) .....	<b>23</b>
<b>Figure II-5</b> : Variation de température $T_m$ en fonction de la vitesse de chauffage .....	<b>23</b>
<b>Figure II-6</b> : Grandeurs géométriques $\tau$ , $\delta$ et $\omega$ .....	<b>25</b>
<b>Figure II-7</b> : Facteur géométrique $\mu_g$ en fonction de l'ordre de cinétique b .....	<b>25</b>
<b>Figure II-8</b> : Modèle proposé par Rasheedy .....	<b>27</b>
<b>Figure II-9</b> : Applications des matériaux thermoluminescents .....	<b>28</b>
<b>Figure III-1</b> : Représentation schématique de la structure cristalline d'une pérovskite .....	<b>31</b>
<b>Figure III-2</b> : Représentation de la structure cristallographique du $\text{LaAlO}_3$ .....	<b>32</b>
<b>Figure III-3</b> : Courbes de thermoluminescence du $\text{LaAlO}_3$ pur et dopé avec le carbone .....	<b>34</b>
<b>Figure III-4</b> : Courbe de thermoluminescence du $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ (0.1%) .....	<b>34</b>
<b>Figure III-5</b> : Organigramme de la procédure de déconvolution .....	<b>36</b>
<b>Figure III-6</b> : Déconvolution de la courbe I-TL du $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ par l'interface TLFit .....	<b>37</b>
<b>Figure IV-1</b> : Diagramme de bandes d'énergie du modèle proposé (les flèches indiquent les transitions possibles) .....	<b>41</b>
<b>Figure IV-2</b> : Organigramme de la procédure de reproduction de la courbe I-TL .....	<b>44</b>
<b>Figure IV-3</b> : Interface développée pour reproduire la courbe I-TL expérimentale du $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ..	<b>46</b>
<b>Figure IV-4</b> : Superposition des courbes I-TL expérimentale et calculée pour la $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .....	<b>48</b>

<b>Figure IV-5</b> : Variation de la concentration des électrons dans les différents pièges à électrons en fonction de la température T .....	<b>50</b>
<b>Figure IV-6</b> : Variation de la concentration ( $n_h$ ) des trous dans le centre de recombinaison en fonction de la température T .....	<b>51</b>
<b>Figure IV-7</b> : Variation de la concentration des électrons dans la bande de conduction $n_c$ en fonction de la température T .....	<b>52</b>
<b>Figure IV-8</b> : Variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation .....	<b>53</b>
<b>Figure IV-9</b> : Présentation 3D de la variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation .....	<b>53</b>
<b>Figure IV-10</b> : Variation de l'intensité de thermoluminescence TL en fonction de la dose d'irradiation .....	<b>54</b>



## Liste des tableaux

<b>Tableau II-1</b> : Paramètres utilisés pour expliquer le modèle OTOR .....	<b>17</b>
<b>Tableau II-2</b> : Valeurs des coefficients $c_\alpha$ et $b_\alpha$ .....	<b>26</b>
<b>Tableau II-3</b> : Différents types de matériaux dosimétriques .....	<b>30</b>
<b>Tableau III-1</b> : Quelques propriétés physiques du $\text{LaAlO}_3$ .....	<b>33</b>
<b>Tableau III-2</b> : Paramètres de pièges des pics I-TL du $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ .....	<b>38</b>
<b>Tableau III-3</b> : Paramètres de pièges obtenus par la méthode de Chen .....	<b>38</b>
<b>Tableau III-4</b> : Paramètres de pièges obtenus par la méthode de Rasheedy .....	<b>38</b>
<b>Tableau IV-1</b> : Grandeurs physiques et paramètres utilisés dans notre modélisation .....	<b>45</b>
<b>Tableau IV-2</b> : Ensembles de paramètres de pièges utilisés pour exécuter notre interface 4T1R ..	<b>47</b>

## Liste des abréviations et symboles

**BC** : Bande de conduction.

**BV** : Bande de valence.

**TL** : Thermoluminescence.

**TSL** : Luminescence thermiquement stimulée.

**TLD** : Dosimétrie par thermoluminescence

**FOM** : Figure de mérite.

$Y_{exp}$  : Courbe I-TL expérimentale.

$Y_{fit}$  : Courbe I-TL calculée.

**PE** : Piège à électron.

**CR** : Centre de recombinaison.

**CGCD** : Computerized glow curves deconvolution.

$E_e$  : Etat excité.

$E_0$  : Etat fondamental.

$E_g$  : Energie de bande interdite (eV).

$E_f$  : Energie de fermi (eV).

$\Phi$  : Fluence de particules ( $m^{-2}$ ).

$\phi$  : Densité de flux ( $m^{-2}.s^{-1}$ ).

$\Psi$  : Fluence énergétique ( $J.m^{-2}$ ).

$\psi$  : Débit de fluence énergétique ( $J.m^{-2}.s^{-1}$ ).

$L$  : Transfert d'énergie linéique ( $J.m^{-1}$ ).

$\tau_c$  : Durée de vie (s).

$h$  : Constante de planck (J.s).

$\nu$  : Fréquence ( $s^{-1}$ ).

$N$  : Concentration des pièges à électrons ( $cm^{-3}$ ).

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

$n$  : Concentration instantanée des électrons dans les pièges à électron ( $cm^{-3}$ ).

$m$  : Concentration instantanée des trous dans le centre de recombinaison ( $cm^{-3}$ ).

$P$  : Probabilité pour échapper un électron d'un piège ( $s^{-1}$ ).

$A_n$  : Coefficient de probabilité de re-piégeage des électrons ( $cm^3.s^{-1}$ ).

$A_m$  : Coefficient de probabilité de recombinaison des électrons ( $cm^3.s^{-1}$ ).

- $B$**  : Coefficient de probabilité de piégeage des trous dans le centre ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $n_c$**  : Concentration instantanée d'électrons libres dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ ).
- $n_v$**  : Concentration instantanée de trous libres dans la bande de valence ( $\text{cm}^{-3}$ ).
- $E$**  : Energie d'activation du piège (eV).
- $s$**  : Facteur de fréquence ( $\text{s}^{-1}$ ).
- $X$**  : Taux de création des paires "électron-trou" ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $\sigma_n$**  : Section efficace de capture d'électron ( $\text{m}^2$ ).
- $v$**  : Vitesse thermique des électrons ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $T$**  : Température (K).
- $I_{TL}$**  : Intensité de photons thermoluminescents (u.a).
- $\beta$**  : Vitesse de chauffage ( $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ ).
- $T_0$**  : Température initiale (K).
- $s''$**  : Facteur de fréquence pré-exponentiel de cinétique d'ordre général.
- $b$**  : Ordre de cinétique.
- $T_c$**  : Température de coupure (K).
- $I_c$**  : Intensité de coupure (u.a).
- $k_B$**  : Constante de Boltzmann ( $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).
- $T_m$**  : Température maximale (K).
- $I_m$**  : Intensité maximale (u.a).
- $T_1$**  : Température à mi-hauteur du front montant (K).
- $T_2$**  : Température à mi-hauteur du front descendant (K).
- $\mu_g$**  : Facteur géométrique.
- $A_i$**  : Aire sous la courbe I-TL (u.a).
- $\eta$**  : Efficacité de luminescence.
- $P_r$**  : Probabilité de transition radiative.
- $P_{nr}$**  : Probabilité de transition non radiative.
- $D$**  : Dose absorbée ( $\text{cm}^{-3}$ ).

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

Le travail de thèse présenté ici a été réalisé au sein du laboratoire de Synthèse et Catalyse (LSCT) à l'Université Ibn Khaldoun - Tiaret.

La thermoluminescence est l'émission de lumière stimulée par l'élévation de température à partir d'un matériau isolant ou semi-conducteur préalablement irradié. Le phénomène de thermoluminescence (TL) a été découvert par Sir Robert Boyle à la Royal Society de Londres le 28 octobre 1663. Il a observé l'émission de la lumière, quand il a réchauffé un diamant dans l'obscurité [Boyle.1663].

L'approche théorique de ce phénomène a été développée en 1945 par Randall & Wilkins [Randall.1945], ils ont suggéré le premier modèle mathématique qui explique l'émission lumineuse de certaines pierres.

La dosimétrie est la mesure de l'énergie déposée dans un milieu donné par les radiations ionisantes (directement ou indirectement). La dosimétrie par thermoluminescence (TLD) constitue la méthode la plus utilisée pour mesurer la dose de rayonnement absorbée en radiothérapie. Les TLDs sont des matériaux cristallins contenant des défauts ponctuels, émettent une lumière, lorsqu'ils sont chauffés. L'intensité de cette lumière est proportionnelle à la quantité d'irradiation reçue. Cette émission radiative s'appelle « thermoluminescence ».

Depuis les années 1950, la méthode de la thermoluminescence est appliquée dans le domaine de la dosimétrie médicale [Daniels.1953]. Aujourd'hui, un grand nombre de travaux de recherche ont été lancés pour découvrir de nouveaux matériaux dosimétriques. En raison de la demande croissante sur les dosimètres thermoluminescents dans la santé, les physiciens ont développé plusieurs hypothèses et approximations pour expliquer le type de distribution des défauts ponctuels dans les matériaux dosimétriques.

Dans ce travail, nous allons utiliser un modèle mathématique précédemment publié qui permet de reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ). Ce modèle est composé de quatre pièges à électron (PE) et un seul centre de recombinaison (CR). L'objectif de notre travail consiste à expliquer par modélisation les mécanismes de thermoluminescence dans  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .

Pour extraire l'ensemble de paramètres de piège (énergie d'activation, facteur de fréquence et ordre de cinétique) du  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ , nous allons utiliser la méthode de Chen [Chen.1969] et la méthode de Rasheedy [Rasheedy.1996]. Afin d'analyser la courbe de thermoluminescence (I-TL), plusieurs programmes informatiques ont été développés tels que *TLanal* et *Glowfit* [Chung.2005, Puchalska.2006]. Dans la dernière partie de ce travail, une tentative de construire des interfaces graphiques sous *Matlab* ont été effectuée pour faciliter la procédure de reproduction des courbes expérimentales de thermoluminescence.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous fournirons des rappels théoriques sur le cristal et leurs défauts et les interactions des rayonnements ionisants avec la matière.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des approches théoriques du phénomène de thermoluminescence, le modèle le plus simple de la TL ainsi que l'ensemble des méthodes utilisées pour analyser la courbe I-TL.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les propriétés structurales et thermoluminescentes de l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ ). Les méthodes de déconvolution de la courbe I-TL seront aussi présentées.

La présentation du modèle mathématique utilisé pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  puis l'interprétation de résultats obtenus fait l'objet du quatrième chapitre.

Ce manuscrit sera terminé par une conclusion générale qui synthétise les principaux apports de la thèse.

# Chapitre I

---

La luminescence dans les solides

## I.1. Introduction

Les trois dernières décennies ont vu une croissance rapide de la recherche scientifique et du développement des matériaux luminescents en raison de leurs diverses applications. Des études ont été menées dans presque toutes les branches de la luminescence, y compris la photoluminescence, la radioluminescence, l'électroluminescence, la thermoluminescence et la bioluminescence, en vue de préparer de nouveaux matériaux pour les utiliser en pratique. La luminescence est le phénomène d'émission de photons à partir d'un atome dans un état électroniquement excité. Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques propriétés physiques des solides et leurs défauts cristallins. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux phénomènes d'interaction Rayonnement / Matière.

## I.2. Types de cristaux

### I.2.1. Le cristal parfait

Un cristal idéal peut être défini comme un solide dans lequel les constituants (atomes, ions ou molécules) sont disposés d'une façon régulière selon les trois directions (x, y et z). La structure de tous les cristaux peut être décrite en termes de cadre appelé réseau, avec un groupe d'atomes attachés à chaque point de réseau. Le groupe d'atomes est appelé motif du réseau. Il est répété dans l'espace pour former la structure du cristal (Figure I-1) [Kittel.2004].

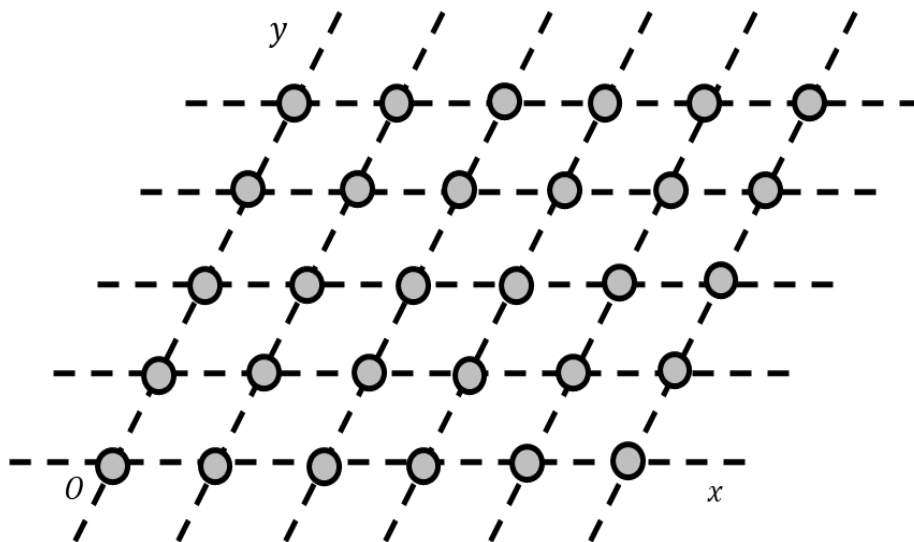


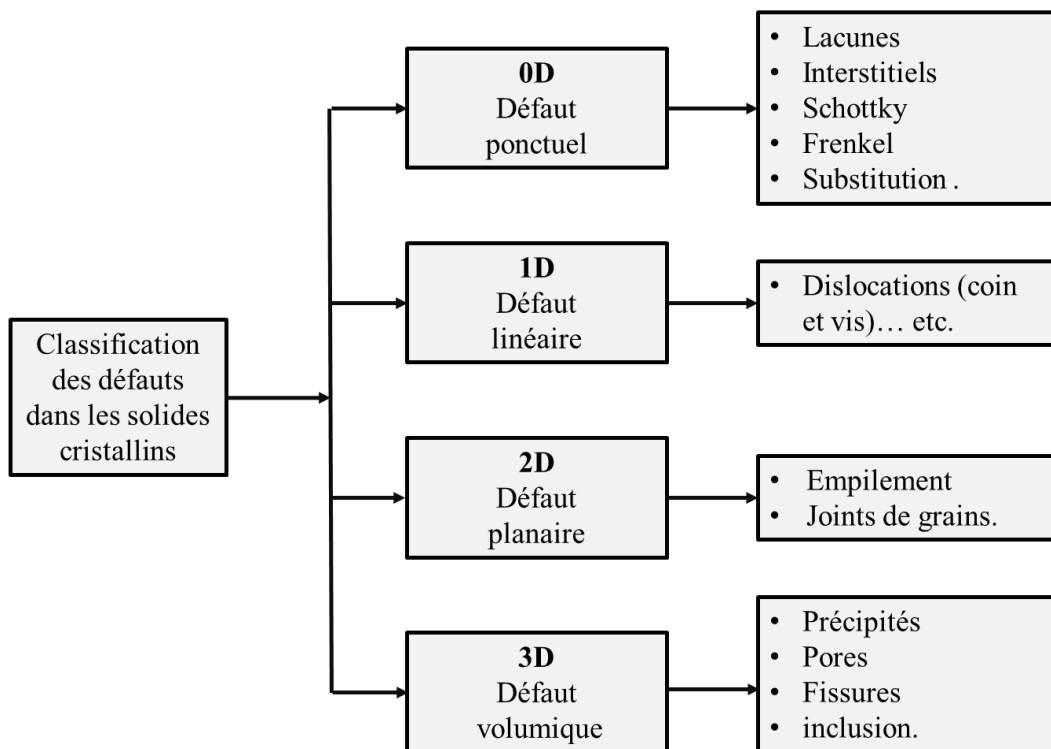
Figure I-1 : Cristal bidimensionnel.



### I.2.2. Le cristal réel

La structure des cristaux réels diffère de celle des cristaux idéaux ; les cristaux réels contiennent toujours certains défauts ou imperfections, et par conséquent, la disposition des atomes dans le volume d'un cristal est loin d'être parfaitement régulière [Lal.1998]. L'importance des défauts dépend du matériau, du type de défaut et des propriétés qui sont considérés. Certaines propriétés, telles que la densité et les constantes élastiques, sont proportionnelles à la concentration des défauts, et donc une petite concentration de défauts aura un très petit effet sur ceux-ci. Selon les dimensions de défauts, on distingue plusieurs types de défauts (Figure I-2) [Lavakumar.2017] :

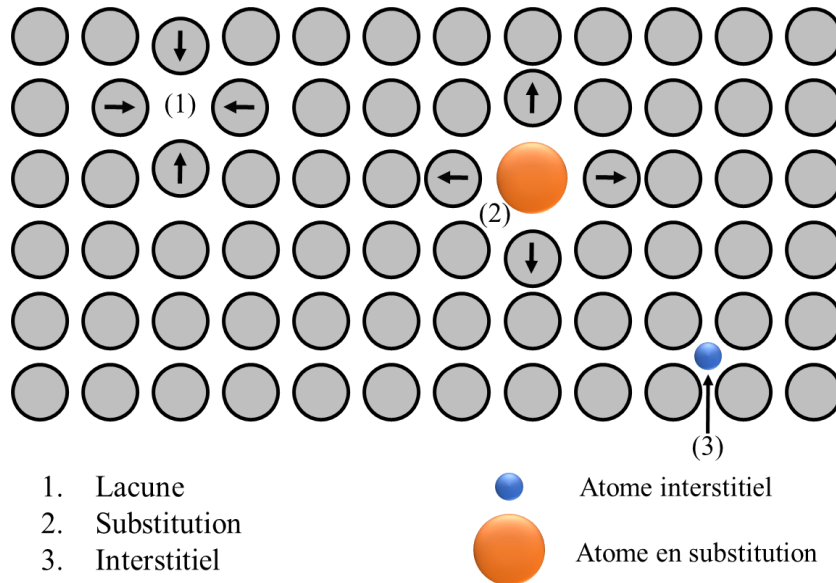
- *Les défauts ponctuels* : lacunes, atomes interstitiels, atomes d'impuretés et combinaisons de ceux-ci.
- *Les défauts linéaires* : dislocations.
- *Les défauts plans* (défauts bidimensionnels) : défauts d'empilement, joints de grains, etc.
- *Les défauts volumiques* (défauts tridimensionnels) : précipités, pores, fissures, etc.



**Figure I-2** : Classification de défauts dans les solides cristallins [Lavakumar.2017].

### I.2.3. Structures de défauts ponctuels

Lorsque, dans un réseau cristallin, un atome manque ou se trouve à un site anormal (qui est normalement vide), on dit que ce matériau présente des défauts ponctuels [Liu.2014]. Les défauts ponctuels sont également appelés défauts de zéro dimension (0D). La figure ci-dessous (Figure I-3) représente les différents types de défauts ponctuels qui peuvent être présentés dans un matériau.



**Figure I-3 :** Différents types de défauts ponctuels [Liu.2014].

#### 1. Les lacunes

Les lacunes sont des défauts ponctuels plus simples, cela fait référence à des sites vides (inoccupés) d'un réseau cristallin, ces défauts peuvent provenir soit par la cristallisation d'origine, soit de vibrations thermiques des atomes (Agitation thermique) à des températures plus élevées (Figure I-3 (1)).

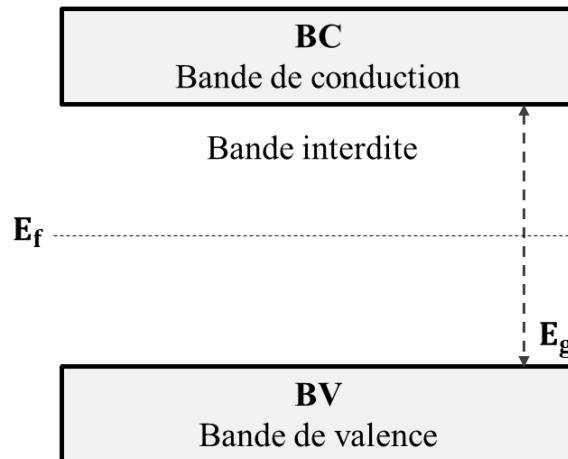
#### 2. Les substitutions

Ces types de défauts sont expliqués par le remplacement d'un atome de réseau par un atome étranger (Figure I-3 (2)).

#### 3. Les interstitielles

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 (Figure I-3 (3)).





*Figure I-5 : Diagramme de bandes d'énergie.*

### I.3.2. Niveaux d'énergie dans un cristal réel

Tous les cristaux réels ne sont pas idéaux, certains peuvent comporter des défauts (des impuretés chimiques). Cela provoque la création des nouveaux niveaux d'énergie dans la bande interdite. Les défauts introduisent un champ électrique local qui peut capturer un électron libre de la bande de conduction [Mott.1940]. Par conséquent, ces défauts introduisent une série d'états liés pour la charge autour du défaut, qui peuvent être représentés comme des niveaux d'énergie localisés dans la partie supérieure de la bande interdite juste en dessous de la bande de conduction.

La discussion est analogue pour les trous, à l'exception que dans ce cas, les niveaux d'énergie localisés apparaissent dans la partie inférieure de la bande interdite au-dessus de la bande de valence (Figure I-6).

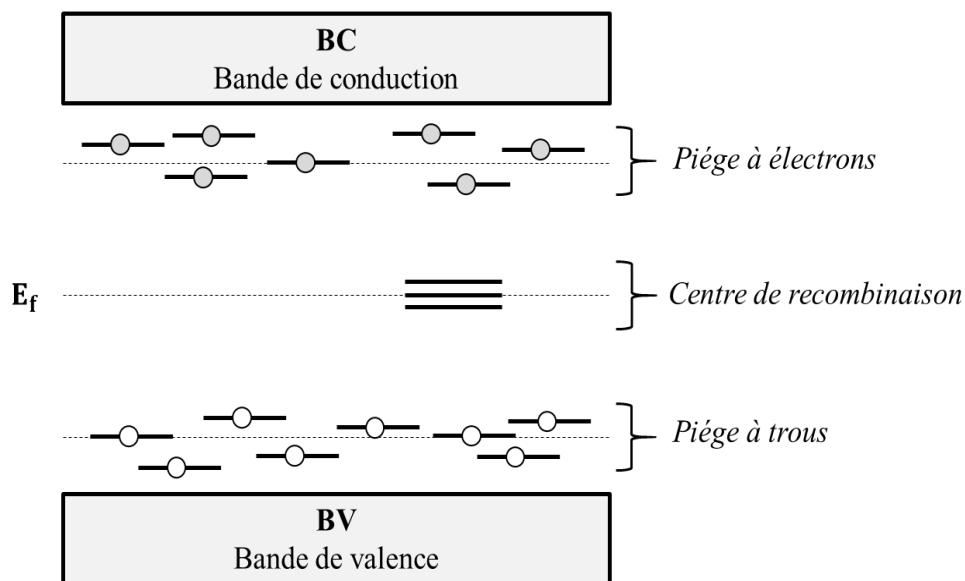
### I.3.3. Piège et centre de recombinaison

Les niveaux d'énergie localisés introduits par des défauts sont responsables au piégeage d'électrons et de trous qui autrement se recombineraient. Les défauts peuvent également être responsables de la recombinaison en capturant d'abord un trou de la bande de valence et ensuite un électron de la bande de conduction. Le défaut dans lequel ce processus a lieu est appelé un centre de recombinaison.

La figure I-6 illustre la représentation des bandes d'énergie dans un cristal isolant et des niveaux d'énergie localisés introduits par des défauts. Les niveaux de défaut proches de la bande de conduction agissent comme des pièges à électrons, tandis que les niveaux de défaut

proches de la bande de valence agissent comme des pièges à trous. Les défauts dans la région intermédiaire de la bande interdite agissent comme des centres de recombinaison.

Un centre de piégeage peut être distingué d'un centre de recombinaison en fonction de la probabilité que la charge piégée soit stimulée aux bandes délocalisées par rapport à la probabilité d'une charge de signe opposé être capturée au même endroit que la charge piégée, ce qui entraîne une recombinaison [Bube.1960]. Si dans certaines conditions de température et de stimulation optique, un électron piégé à un défaut spécifique est plus probable de s'échapper à la bande de conduction avant qu'un trou ne soit capturé par le même défaut causant la recombinaison, le défaut peut être classé comme un centre de piégeage. Si, au contraire, il est plus probable qu'un trou sera capturé par le défaut causant la recombinaison avant que l'électron puisse s'échapper, le défaut peut être classé comme un centre de recombinaison. Ainsi, les niveaux d'énergie pour les centres de recombinaison résident dans la région intermédiaire de la bande interdite. En l'absence de stimulation thermique ou optique, la concentration d'électrons et de trous piégés peut être stable pendant de longues périodes, représentant efficacement un état métastable du cristal.



**Figure I-6 :** Pièges et centres de recombinaison.

## I.4. Interaction rayonnements - matière

### I.4.1. Définitions et classification des rayonnements

Le terme rayonnement s'applique à l'émission et à la propagation d'énergie à travers le matériau. Le rayonnement est classé en deux grandes catégories, non ionisant et ionisant (Figure I-7) :

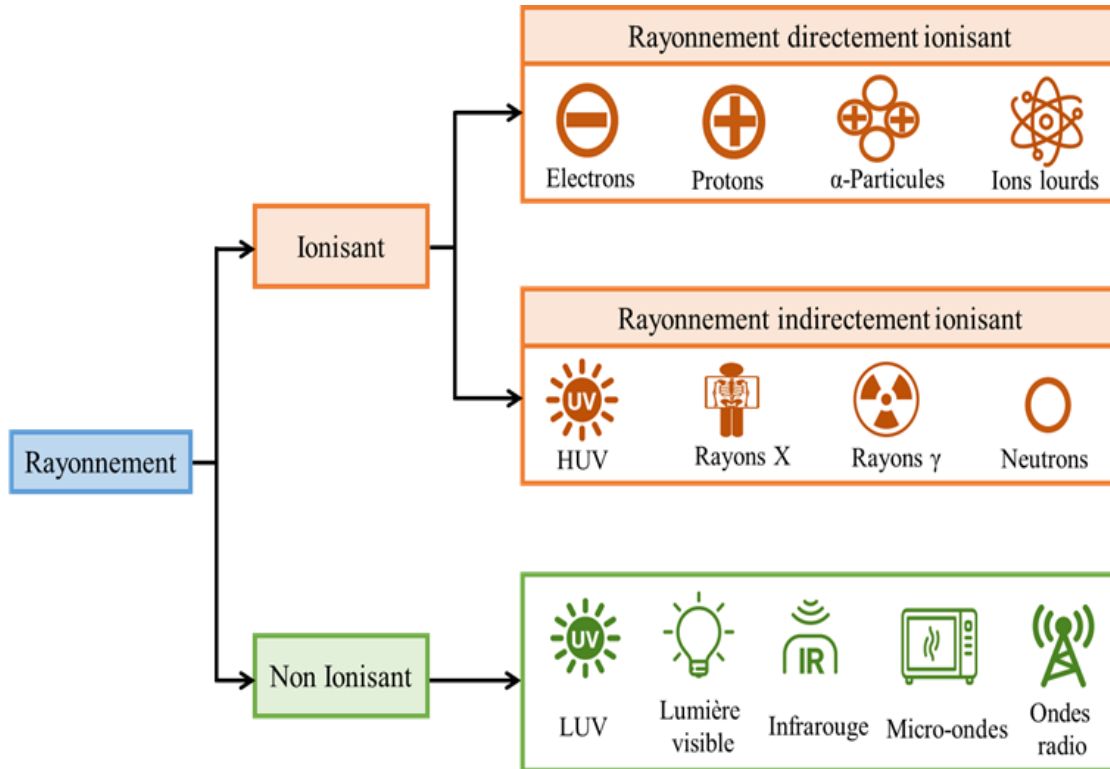


Figure. I-7 : Classification des rayonnements [Terjung.1970].

- 1- **Le rayonnement non ionisant** ne peut pas ioniser la matière parce que son énergie est inférieure à l'énergie d'ionisation des atomes.
- 2- **Le rayonnement ionisant** peut ioniser la matière directement ou indirectement parce que son énergie dépasse le potentiel d'ionisation des atomes.

Selon le mode d'ionisation, il existe deux catégories de rayonnements ionisants :

- Rayonnement directement ionisant : comprend des particules chargées (électrons, protons, particules  $\alpha$ , ions lourds) qui déposent de l'énergie dans l'absorbeur via un processus direct en une étape impliquant des interactions coulombiennes entre la particule chargée directement ionisante et les électrons orbitaux des atomes de l'absorbeur.

- Rayonnement indirectement ionisant : Comprend des particules neutres (ultraviolets à des énergies plus élevées, photons tels que les rayons X et les rayons  $\gamma$ , les neutrons). La plupart des effets d'ionisation sont dus à des ionisations secondaires.

#### I.4.2. Grandeurs et unités fondamentales

La discussion du phénomène d'interaction du rayonnement avec la matière exige la connaissance de la définition et les unités des quantités de rayonnement [ICRU.2011].

##### I.4.2.1 Fluence de particules

Si  $N$  est le nombre de particules émises, la fluence de particules  $\Phi$  est définie comme le quotient de  $dN$  divisé par  $da$ , c'est-à-dire la quantité de particules traversant une sphère élémentaire de section diamétrale  $da$  :

$$\Phi = \frac{dN}{da} \quad (\text{Eq. I. 1})$$

L'unité de fluence de particules est  $m^{-2}$ .

##### I.4.2.2. Densité de flux

La densité de flux  $\phi$  est le débit de fluence de particules. Il est défini comme le quotient de  $d\Phi$  divisé par  $dt$ , c'est-à-dire la quantité de particules traversant un élément de surface par unité de temps,  $dt$  :

$$\phi = \frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{Eq. I. 2})$$

L'unité de densité de flux est  $m^{-2} \cdot s^{-1}$ .

##### I.4.2.3. Fluence énergétique

La fluence énergétique  $\Psi$ , représente l'énergie radiante traversant un élément de surface, est définie comme le quotient de  $dE$  divisé par  $da$ :

$$\Psi = \frac{dE}{da} \quad (\text{Eq I. 3})$$

L'unité de fluence énergétique est  $J \cdot m^{-2}$ .

#### I.4.2.4. Débit de fluence énergétique

Le débit de fluence énergétique  $\psi$ , est définie comme la variation de la fluence énergétique  $d\Psi$  pendant un intervalle de temps  $dt$ .

$$\psi = \frac{d\Psi}{dt} \quad (\text{Eq I. 4})$$

L'unité de débit de fluence énergétique est  $Jm^{-2}.s^{-1}$ .

#### I.4.2.5. Transfert d'énergie linéique (TEL)

Énergie moyenne déposée localement au milieu absorbant par une particule d'énergie spécifiée qui traverse une distance donnée dans le milieu. Le TEL s'exprime en  $(J.m^{-1})$ .

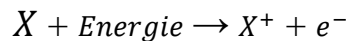
$$L = \frac{dE_L}{dl} \quad (\text{Eq I. 5})$$

### I.4.3. Phénomènes d'ionisation et d'excitation

Les deux phénomènes principaux liés aux interactions de rayonnement avec la matière sont [Jimonet.2007] :

#### I.4.3.1. Ionisation

La situation dans laquelle suffisamment d'énergie est transmise à un électron pour le libérer d'un atome ou d'une molécule. L'ionisation d'un atome neutre produit la formation d'un cation (Figure I-8 (a)). L'énergie nécessaire à l'ionisation est appelée potentiel d'ionisation, qui est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de l'atome neutre. Si  $X$  est tout atome ou molécule capable d'être ionisé,  $X^+$  est cet atome ou cette molécule avec un électron enlevé (ion positif) et  $e^-$  est l'électron libéré, la relation entre eux est donnée comme suit :

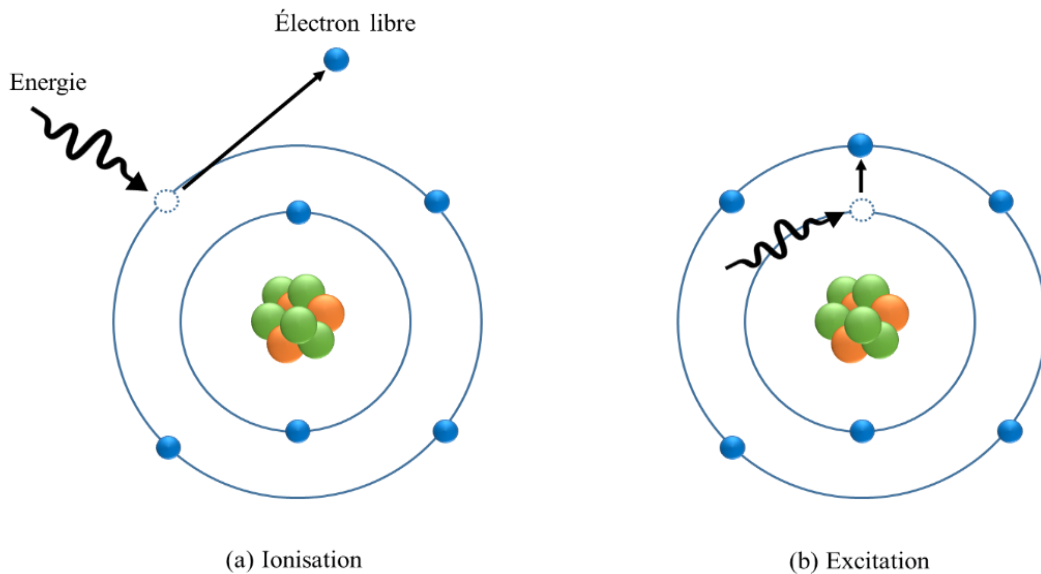


Ces processus sont à la base de notre compréhension de la plupart des interactions de rayonnement importantes, qui sont pertinentes pour la protection contre les radiations, les effets biologiques, le fonctionnement des instruments de détection de rayonnement et de nombreux autres processus.



### I.4.3.2. Excitation

Lorsqu'un atome est excité, l'énergie de l'électron change et devient plus élevée, mais après une très courte période de temps, cet électron revient de l'état excité à l'état fondamental avec émission de rayonnement électromagnétique (REM). Après excitation, l'électron excité retournera à son état fondamental, et un photon sera libéré, dont l'énergie représente la différence des niveaux d'énergie des deux orbites. En excitation, la charge présente sur l'atome ne change pas lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau d'énergie inférieur, parce que l'électron ne quitte pas l'atome (Figure I-8 (b)).



*Figure. I-8 : Phénomènes d'ionisation (a) et d'excitation (b).*

## I.5. La luminescence

### I.5.1. Le phénomène de luminescence

La luminescence est l'émission de lumière par certains solides après exposition à une radiation. La lumière émise a une longueur d'onde plus longue que celle des radiations incidentes (loi de Stokes). De plus, la longueur d'onde de la lumière émise est une caractéristique du matériau luminescent [Garlick, 1945]. L'émission de lumière a lieu à un temps caractéristique  $\tau_c$  après l'absorption du rayonnement et ce paramètre permet de sous-classer le processus de luminescence en fluorescence et phosphorescence.

### I.5.1.1. La fluorescence

La fluorescence est un phénomène de luminescence qui se produisant lors de l'excitation. La lumière est émise à un temps inférieur à  $\tau_c = 10^{-8}s$  après l'absorption du rayonnement. Cela signifie que la fluorescence est un processus luminescent qui ne persiste que tant que l'excitation se poursuit [Mckeever.1985]. Le temps de décroissance de la fluorescence est indépendant de la température, il est déterminé par la probabilité de transition du passage d'un niveau excité  $E_e$  à l'état fondamental  $E_0$ . Le processus est illustré dans la figure I-9.

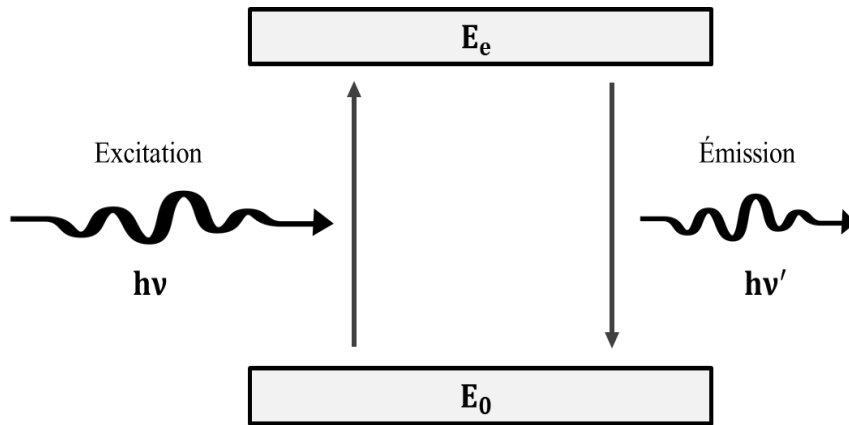


Figure I-9 : Phénomène de fluorescence.

### I.5.1.2. La phosphorescence

La phosphorescence a lieu pendant un temps supérieur à  $10^{-8}s$  et elle est également observable après élimination de la source d'excitation. Le temps de décroissance de la phosphorescence dépend de la température (Figure I-10) [Furetta.1998].

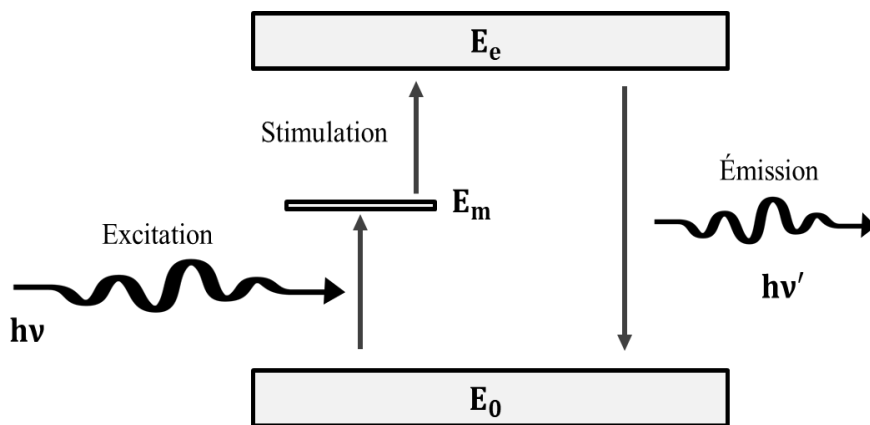


Figure I-10 : Phénomène de phosphorescence.

### **I.5.2. Types de luminescence**

Il existe une variété de phénomène de luminescence [Vij.1998], chacune nommée en fonction de la source d'énergie excitatrice, alors on distingue : *La chimiluminescence, la bioluminescence, la triboluminescence, la cathodoluminescence, l'électroluminescence, la photoluminescence, la radioluminescence, la sonoluminescence et la thermoluminescence.*

#### **I.5.2.1. La thermoluminescence (TL)**

La luminescence thermiquement stimulée (TSL) ou plus spécifiquement la thermoluminescence (TL) est le phénomène d'émission de lumière à partir d'un solide qui a été précédemment exposé à un rayonnement ionisant. Lorsqu'un solide est irradié, des électrons et des trous sont produits. Les défauts du solide se traduisent par la présence de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du solide. Lors de l'irradiation, l'électron et les trous peuvent être piégés dans ces sites de défauts. Lorsque le solide est chauffé, ces électrons / trous piégés reçoivent suffisamment d'énergie thermique pour s'échapper du piège vers la bande de conduction (ou bande de valence). De là, ils peuvent être à nouveau piégés ou se recombiner avec des trous / électrons piégés. Les processus de recombinaison entre électrons et trous se traduisent par une émission radiative (recombinaison radiative) [Chen.1981].

Ces processus de luminescence peuvent être utilisés pour étudier les défauts dans les solides ou en domaine dosimétrie pour mesurer la dose de rayonnement ionisant.

### **I.6. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différents aspects de mécanismes de luminescence dans les matériaux et particulièrement dans des cristaux réels qui contiennent des défauts ponctuels, les résultats d'interaction photon / matière ont été aussi expliqués dans ce chapitre.

# Chapitre II

---

Approche théorique de  
la thermoluminescence

## II.1. Introduction

La thermoluminescence (TL) est l'émission de lumière d'un isolant ou d'un semi-conducteur (préalablement irradié) lorsqu'il est chauffé. Dans ce chapitre, des généralités sur les processus et les modèles mathématiques qui décrivent ce phénomène seront présentés. Les différentes méthodes d'analyse qui nous ont permis d'extraire les paramètres de pièges (la profondeur du piège  $E$ , le facteur de fréquence  $s$  et l'ordre de cinétique  $b$ ) seront aussi expliqués.

## II.2. La thermoluminescence (TL)

### II.2.1. Histoire de la thermoluminescence

Le phénomène de thermoluminescence (TL) a été découvert par Sir Robert Boyle [Boyle.1663] à la Royal Society de Londres le 28 octobre 1663, il rapporté l'observation d'une lumière quand il a réchauffé un diamant dans l'obscurité. Même résultat concernant le  $\text{CaF}_2$  ont été observé par plusieurs auteurs Oldenberg et al. [Oldenberg.1705] et Seeley et al. [Seeley.1975].

Avec le développement de la théorie des bandes énergétiques des solides, la thermoluminescence des matériaux cristallins pourrait être expliquée à partir des équations cinétiques. Les transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie étaient responsables de l'émission thermoluminescence. Le premier modèle théorique du phénomène de thermoluminescence a été développé en 1945 par Randall & Wilkins [Randall.1945], ils ont suggéré le modèle de la cinétique du premier ordre, tandis que plus tard en 1948, Garlick & Gibson [Garlick.1948] a développé le modèle de la cinétique du deuxième ordre. Le modèle de la cinétique d'ordre générale a été proposé en 1960 par Halperin et Braner [Halperin.1960].

### II.2.2. Principe de la thermoluminescence

La thermoluminescence ou plus spécifiquement la luminescence stimulée thermiquement est une émission de lumière stimulée par la température à partir de matériaux isolants ou semi-conducteurs (préalablement irradiés) ; la variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température représente la courbe I-TL. Une courbe I-TL peut avoir un ou plusieurs maximums ( $T_{max}$ ), appelés pics, chacun correspondant à un niveau piège à électron [McKeever.1997, Furetta.1998].

### II.2.3. Le modèle le plus simple de la TL (OTOR)

Le modèle le plus simple de la thermoluminescence (TL) est illustré dans la figure ci-dessous (Figure II-1). Ce dernier contient un seul piège à électron et un seul centre de recombinaison (OTOR). Le piège est responsable à la capture des électrons alors que le centre de recombinaison capture les trous. Ce modèle montre le trajet du transport des électrons (ou des trous) suivant les deux étapes (irradiation et chauffage) [Chen.2011] :

- **Phase d'irradiation**

Dans cette étape, l'absorption d'énergie incidente se traduit par la transition des électrons de la bande de valence avec  $h\nu > E_g$ , ce qui provoque la génération de paires électrons–trous. (Transition 1). Ils peuvent être soit piégés au niveau de pièges à électrons (Transition 2), soit être recombinaison radiativement dans la bande de valence (Fluorescence) (Transition 3), soit être capturés dans des centres luminescents pour donner lieu à un phénomène de radioluminescence (Transition 4).

- **Phase de chauffage**

Pendant le chauffage, les électrons piégés (ou trous) peuvent être libérés thermiquement vers la bande de conduction (valence) et ensuite ils se recombinaison avec les trous qui se trouve dans le centre de recombinaison, si cette recombinaison est radiative, on dit qu'il y a une émission de photon TL (Transition 5). Alternativement, si les électrons libres (ou les trous) dans la bande de conduction (ou de valence) retombent dans un piège vide. Ceci est appelé re-piégeage (Transition 6).

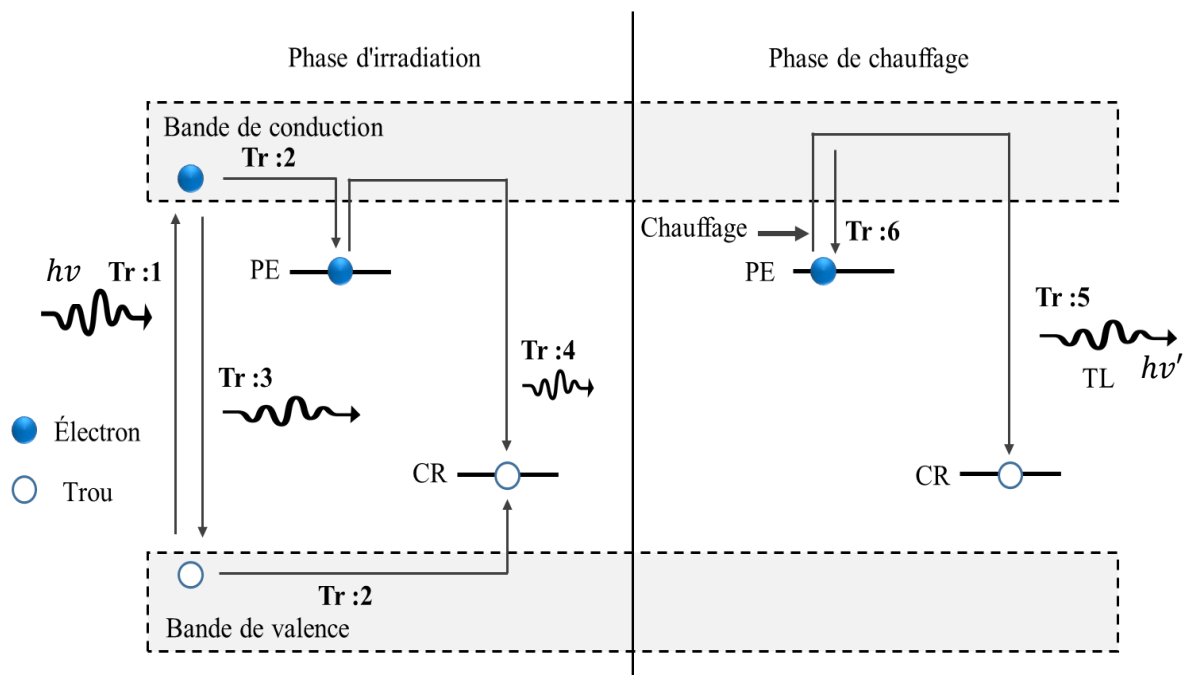


Figure II-1 : Principe de la thermoluminescence [Randall.1945].

### II.2.4. Equations différentielles du modèle (OTOR)

Dans un modèle simple de thermoluminescence, il existe deux niveaux d'énergie, l'un situé sous le bas de la bande de conduction appelé piège à électrons (PE) et l'autre situé au-dessus du haut de la bande de valence appelé centre de recombinaison (CR), (voir Figure II-2).

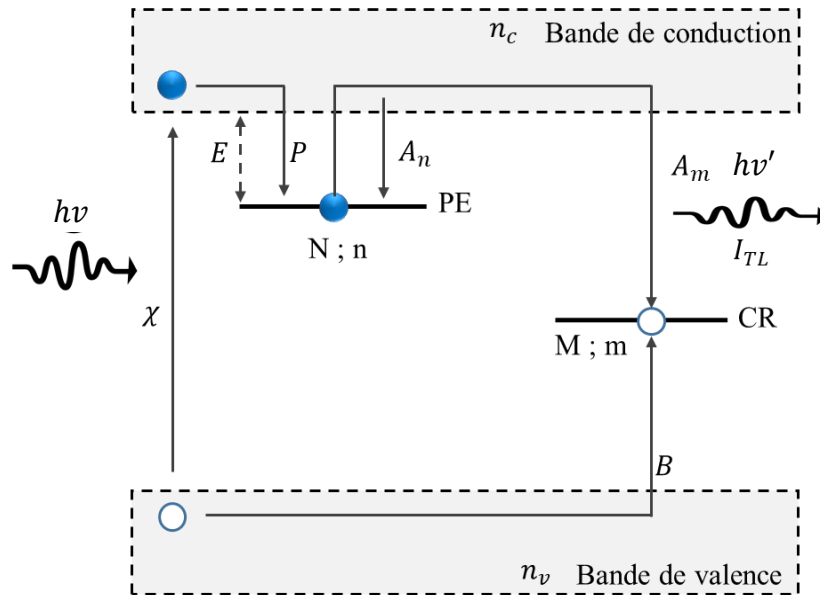


Figure II-2 : Diagramme de bandes d'énergie du modèle OTOR [Randall.1945].

Les paramètres utilisés pour la description du modèle OTOR sont listés dans le tableau II-1

Paramètre	Unité	Description
$N$	$cm^{-3}$	La concentration des pièges à électrons.
$M$	$cm^{-3}$	La concentration des centres de recombinaison.
$n$	$cm^{-3}$	La concentration instantanée des électrons dans les pièges à électron.
$m$	$cm^{-3}$	La concentration instantanée des trous dans le centre de recombinaison.
$P$	$s^{-1}$	La probabilité pour échapper un électron d'un piège.
$A_n$	$cm^3 s^{-1}$	Le coefficient de probabilité de re-piégeage des électrons.
$A_m$	$cm^3 s^{-1}$	Le coefficient de probabilité de recombinaison des électrons.
$B$	$cm^3 s^{-1}$	Le coefficient de probabilité de piégeage des trous dans le centre.
$n_c$	$cm^{-3}$	La concentration instantanée d'électrons libres dans la bande de conduction.
$n_v$	$cm^{-3}$	La concentration instantanée de trous libres dans la bande de valence.
$E$	$eV$	L'énergie d'activation du piège (La profondeur du piège).
$s$	$s^{-1}$	Le facteur de fréquence.
$X$	$cm^{-3} s^{-1}$	Le taux de création des paires "électron-trou".

Tableau II-1 : Paramètres utilisés pour expliquer le modèle OTOR.

Les équations différentielles décrivent quantitativement les transitions des porteurs de charges pendant l'étape d'irradiation et de chauffage sont [Adirovitch.1956, Haering.1960] :

$$\frac{dn}{dt} = A_n(N - n)n_c - np \quad (\text{Eq. II. 1})$$

$$\frac{dm}{dt} = B(M - m)n_v - A_m mn_c \quad (\text{Eq. II. 2})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - A_n(N - n)n_c - A_m mn_c \quad (\text{Eq. II. 3})$$

L'équation (Eq.II.1) représente le taux de variation de la concentration des électrons  $n$  dans les pièges à électrons  $N$ . Le premier terme de cette équation représente le phénomène de re-piégeage, tandis que le deuxième terme représente le phénomène de dépiégeage (ou le phénomène de vidage thermique des pièges), où  $P$  est la probabilité par unité de temps pour échapper un électron de n'importe quel piège, cette probabilité est donnée par :

$$p = s. \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II. 4})$$

Où,  $E$  est l'énergie d'activation,  $T$  est la température,  $k$  est la constante de Boltzmann.

Le coefficient  $A_n$  (représente la probabilité de re-piégeage) dépendant de la section efficace de capture d'électron  $\sigma_n$  par la relation suivante :

$$A_n = \sigma_n v \quad (\text{Eq. II. 5})$$

Où,  $v$  est la vitesse thermique des électrons libres dans la bande de conduction [McKeever.1998].

La deuxième équation (Eq. II.2) explique la variation de la concentration des trous  $m$  dans les centres de recombinaison. Dans cette équation le coefficient  $A_m$  représente la probabilité de recombinaison.

L'équation (Eq.II.3) représente la variation de la concentration des électrons libres dans la bande de conduction  $n_c$  durant l'étape d'irradiation.

L'équation (Eq.II.6) qui explique le phénomène de neutralité électrique de charges est donnée par :

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} - \frac{dm}{dt} \quad (\text{Eq. II. 6})$$



L'intensité de photons thermoluminescents  $I_{TL}(t)$  est proportionnelle au taux de recombinaison des électrons avec les trous qui se trouve dans les centres de recombinaison. Dans ce cas l'intensité de thermoluminescence peut s'écrire :

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \quad (\text{Eq. II. 7})$$

Il n'existe pas de solution analytique générale pour le système d'équations différentielles (Eq.II.1), (Eq.II.2), (Eq.II.3), (Eq.II.6) et (Eq.II.7), mais une solution approximative peut être obtenue en faisant quelques hypothèses simplificatrices.

Si nous prenons une fonction de chauffage qui varie linéairement avec le temps  $T = T_0 + \beta \cdot t$ , où  $\beta$  est la vitesse de chauffage (elle est considérée constante durant cette étape), et en tenant compte du fait que l'irradiation est terminée ( $X = 0$ ) et de l'hypothèse que tous les trous ont été capturés ( $n_v = 0$ ), alors l'intensité I-TL sera :

$$I(t) = A_m m n_c \quad (\text{Eq. II. 8})$$

En tenant compte ( $n_v = 0$ ), l'équation de neutralité devient :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq. II. 9})$$

Halperin et Braner ont formulé les hypothèses simplificatrices suivantes qui sont devenues plus tard connues sous le nom d'hypothèses de quasi-équilibre [Halperin.1960] :

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right|, \left| \frac{dm}{dt} \right| ; n_c \ll n, m \quad (\text{Eq. II. 10})$$

L'équation (Eq.II.10) implique que le taux de variation de la concentration des électrons libres dans la bande de conduction est bien inférieur au taux de variation de la concentration des porteurs piégés, alors l'intensité I-TL est donnée par :

$$I(t) = \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq. II. 11})$$

$$\frac{dn}{dt} = \left( \frac{A_m \cdot m \cdot s \cdot n}{A_m \cdot m + A_n (N - n)} \right) \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \quad (\text{Eq. II. 12})$$

### II.2.4.1. Cinétique du premier ordre (Modèle de Randall et Wilkins)

Dans ce type de cinétique, Randall et Wilkins ont supposé que le coefficient de re-piégeage est négligeable pendant le chauffage de l'échantillon, c'est-à-dire qu'ils ont supposé  $n \approx m$ ,  $dn/dt \approx dm/dt$  et  $A_m \cdot m \gg A_n(N - n)$  [Randall.1945]. Selon cette hypothèse l'équation (Eq. II.12) peut s'écrire :

$$\frac{dn}{dt} = -s \cdot n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II. 13})$$

Supposons que l'échantillon soit réchauffé avec une vitesse de chauffage linéaire de sorte que  $dT/dt = \beta$ . L'équation (Eq.II.13) peut alors être écrit comme :

$$\frac{dn}{n} = -\left(\frac{s}{\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot dT \quad (\text{Eq. II. 14})$$

En intégrant (Eq.II.14), nous obtenons la valeur de  $n$  à n'importe quelle température  $T$  pendant le chauffage, à savoir

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) \cdot dT'\right) \quad (\text{Eq. II. 15})$$

Où  $n_0$  est le nombre initial de charges piégées et  $T_0$  est la température au début du cycle de chauffage. En substituant cette expression à  $n$  dans (Eq.II.13), nous obtenons l'expression de l'intensité I-TL, en fonction de la température  $T$ :

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\int_{T_0}^T \left(\frac{s}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (\text{Eq. II. 16})$$

C'est l'expression qui explique la cinétique du premier ordre.

### II.2.4.2. Cinétique du deuxième ordre (Modèle de Garlick et Gibson)

Garlick et Gibson ont considéré la possibilité que le re-piégeage est important  $A_m \cdot m \ll A_n(N - n)$ . De plus, ils supposent que le piège est loin de la saturation, c'est-à-dire  $N > n$  et  $n = m$  [Garlick.1948]. Avec ces hypothèses ; l'équation ci-dessus (Eq.II.12) devient

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{A_m s \cdot n^2}{NA_n} \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II. 17})$$

Nous voyons maintenant que  $dn/dt$  est proportionnel à  $n^2$ , ce qui signifie une réaction de deuxième ordre, alors on obtient :

$$\frac{dn}{dt} = -s' \cdot n^2 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad ; \quad \text{avec } s' = \frac{s}{N} \quad (\text{Eq. II. 18})$$

En supposant que le chauffage varie linéairement avec le temps, l'intégration de l'équation précédente (Eq. II.18) donne :

$$I(T) = n_0^2 \cdot s' \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + \frac{n_0 \cdot s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2} \quad (\text{Eq. II. 19})$$

Il s'agit de l'équation de Garlick – Gibson [Garlick.1948] pour la cinétique du deuxième ordre.

### II.2.4.3. Cinétique d'ordre général (Modèle de May et Partridge)

May et Partridge ont considéré un cas général dans lequel la cinétique n'est ni du premier ordre ni du deuxième ordre, ils ont proposé une cinétique d'ordre général [Chen.2011].

$$I(T) = n_0 \cdot s'' \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \cdot \left[1 + (b-1) \cdot \left(\frac{s''}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-b/(b-1)} \quad (\text{Eq. II. 20})$$

Où  $s'' = s' n_0^{b-1}$  est un paramètre empirique appelé facteur de fréquence pré-exponentiel de cinétique d'ordre général  $b$ . La figure ci-dessous (Figure II-3), illustre une représentation graphique des trois cinétiques.

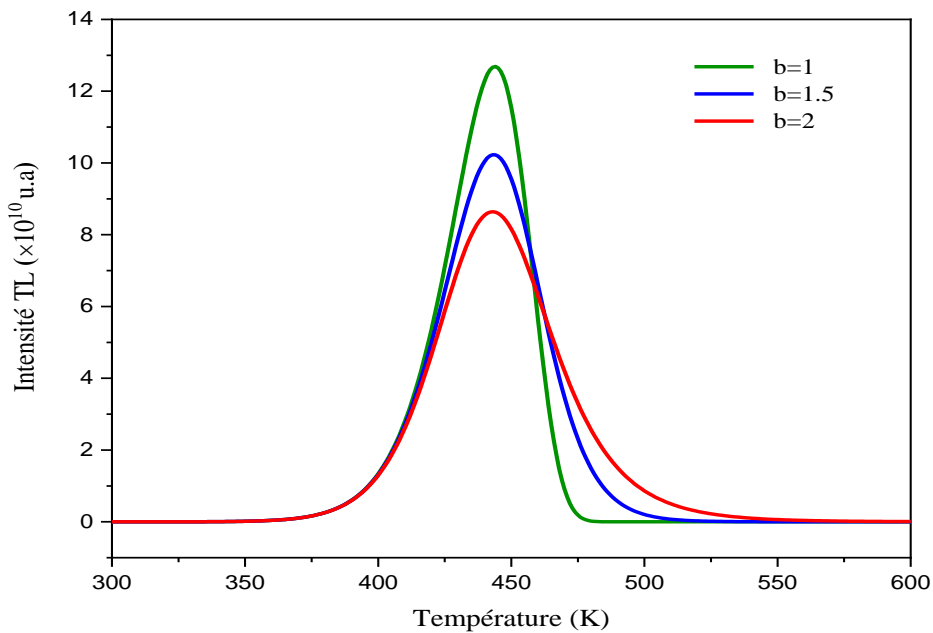


Figure II-3 : Représentation des différents cinétiques.

### II.3. Méthodes d'analyses des courbes I-TL

Les courbes de thermoluminescence (courbes I-TL) sont analysées afin d'extraire des paramètres pouvant être utilisés pour décrire les mécanismes de thermoluminescence dans le matériau étudié. Ces paramètres sont : la profondeur du piège  $E$ , le facteur de fréquence  $s$  et l'ordre de cinétique  $b$ . Il existe plusieurs méthodes pour analyser les courbes I-TL, mais toutes présentent également des avantages, des inconvénients et des limites. Certaines techniques couramment utilisées sont discutées ici.

#### II.3.1. Méthode de la montée initiale

La méthode de la montée initiale peut être utilisée pour analyser n'importe quel pic de thermoluminescence quel que soit son ordre de cinétique. Elle est basée sur l'analyse de la région à basse température du pic I-TL. Cette méthode a été suggérée pour la première fois par Garlick et Gibson [Garlick.1948].

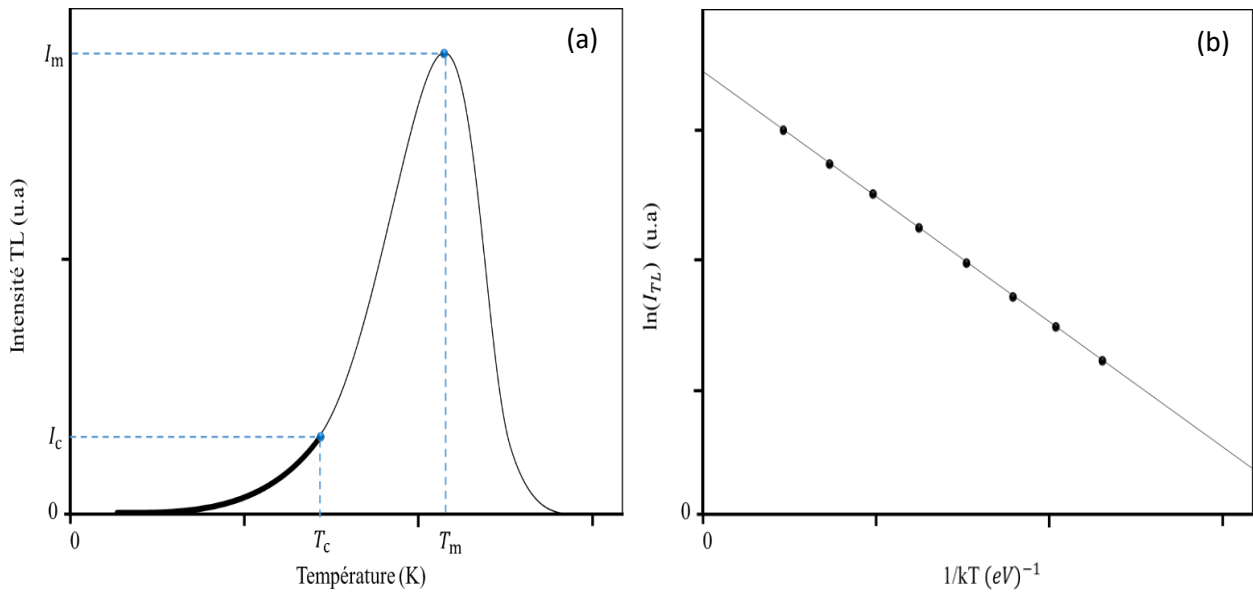
Cette méthode est basée sur l'hypothèse que la concentration des électrons piégés dans la région à basse température du pic I-TL est approximativement constante, c'est-à-dire  $n \approx n_0$ . En fait, à mesure que la température augmente, la première exponentielle de l'équation (Eq. II.16) augmente, allant que la valeur du second terme reste proche de l'unité. Cela reste vrai pour des températures jusqu'à une température de coupure  $T_c$ , correspondant à une intensité  $I_c$  inférieure à 15% de l'intensité TL maximale  $I_m$  [Pagonis.2006].

Une augmentation supplémentaire de la température ( $T > T_c$ ) fait diminuer le second terme de l'Eq. II.16, les deux termes de l'Eq. II.16 se traduit par la forme de pic de la courbe de TL. Ainsi, dans la région à basse température du pic, l'intensité  $I_{TL}(T)$ , devient proportionnelle au facteur de Boltzmann, c'est-à-dire :

$$I(T) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II. 21})$$

Le tracé de  $\ln(I)$  en fonction  $1/kT$  devrait donner une ligne droite. A partir de la pente de la droite, l'énergie d'activation, ( $E$ ) est évaluée sans aucune connaissance du facteur de fréquence  $s$ .

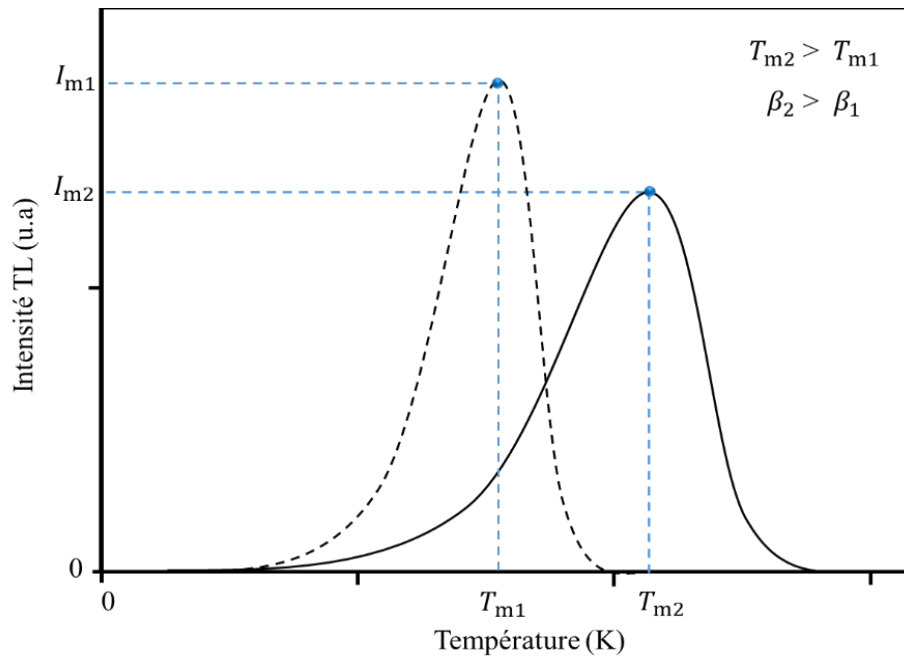
Un exemple du tracé de la montée initial est illustré dans la figure ci-dessous (Figure II.4).



**Figure II-4 :** La partie de la montée initiale d'une courbe  $I$ - TL (a) et  $\ln(I)$  en fonction de  $1/kT$  pour trouver  $E$  (b).

### II.3.2. Méthode de la variation de la vitesse de chauffage

Lorsque la vitesse de chauffage linéaire est changée, la température maximale ( $T_m$ ) du pic changée également, des vitesses de chauffage plus rapides produisent un changement de température vers des valeurs plus élevées de  $T_m$ . Cet effet est représenté dans la (Figure II-5).



**Figure II-5 :** Variation de température  $T_m$  en fonction de la vitesse de chauffage.

Bohum [Bohun.1954], Porfianovitch [Porfianovitch.1954] et Booth [Booth.1954] ont proposé une méthode pour calculer la profondeur de piège  $E$ , cette méthode est basée sur deux valeurs différentes de la vitesse de chauffage. Pour la cinétique du premier ordre, l'équation donnant le maximum d'un pic I-TL peut être évaluée en fixant la dérivée d'équation (Eq.II.16) à zéro. Cela donne l'équation suivante :

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s. \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{Eq. II. 22})$$

Considérant la condition maximale et en utilisant deux vitesses de chauffage différentes, on obtient :

$$E = k \frac{T_{m1} \times T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \left[ \frac{\beta_1}{\beta_2} \left( \frac{T_{m2}}{T_{m1}} \right)^2 \right] \quad (\text{Eq. II. 23})$$

Si  $T_m$  peut être mesuré avec une précision de 1K, cette méthode donne la valeur de l'énergie  $E$  avec une précision de 5%.

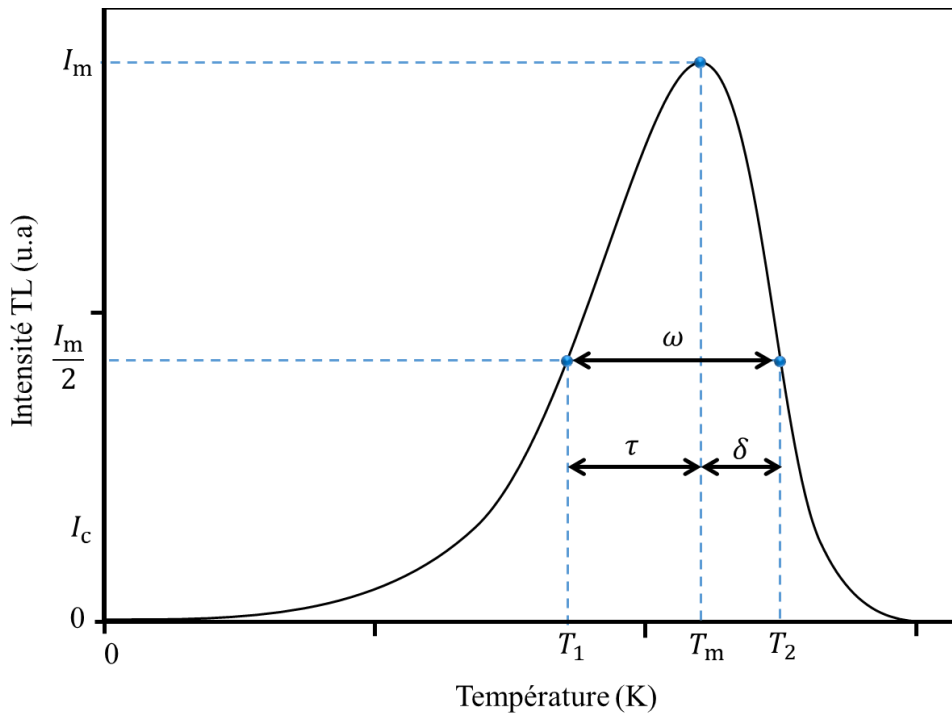
### II.3.3. Méthode de Chen

Elle est considérée la méthode la plus populaire pour analyser une courbe I-TL afin de déterminer l'ensemble de paramètres de piège ( $E$ ,  $s$  et  $b$ ), cette dernière est basée sur la forme géométrique du pic I-TL. Les pics I-TL pour une cinétique du deuxième ordre sont caractérisés par une forme presque symétrique, tandis que les pics du premier ordre sont asymétriques [Chen.1969].

La méthode de Chen est basée sur trois points du pic I-TL qui sont : 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 ( $T_m$ ) [Chen.1969].

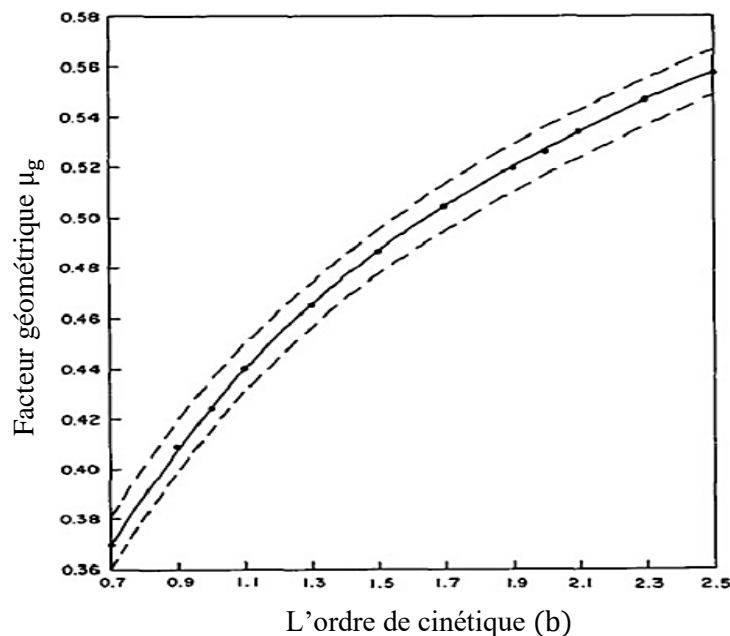
Les paramètres  $\tau$ ,  $\delta$  et  $\omega$  sont définis comme  $\tau = T_m - T_1$ ,  $\delta = T_2 - T_m$ , et  $\omega = T_2 - T_1$ . Ces trois paramètres sont illustrés sur la figure ci-dessous (Figure II-6).

La symétrie du pic est établie par la valeur du facteur géométrique  $\mu_g$ , où  $\mu_g = \delta / \omega$ . En utilisant les différents paramètres géométriques cités ci-dessus, la méthode de Chen [Chen.1969] peut être utilisée pour évaluer l'ordre de cinétique  $b$ .



**Figure II-6 :** Grandeurs géométriques  $\tau$ ,  $\delta$  et  $\omega$  [Chen.1969].

Chen a proposé un courbe de  $\mu_g$  pour des valeurs de l'ordre de cinétique  $b$  comprises entre 0,7 et 2,5 comme le montre la Figure II-7 [Chen.1969].



**Figure II-7 :** Facteur géométrique  $\mu_g$  en fonction de l'ordre de cinétique  $b$  [Chen.1969].

Chen a également dérivé une équation d'ordre général pour l'évaluation de l'énergie d'activation  $E$  du piège correspond à un pic donné. Sa méthode est utile pour une large gamme d'énergies comprises entre 0.1 eV et 2.0 eV [Chen.1969].

La valeur de l'énergie d'activation  $E_\alpha$  est donnée par l'expression suivante :

$$E_\alpha = c_\alpha \left( \frac{kT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (\text{Eq. II. 24})$$

Où  $\alpha$  représente  $\tau$ ,  $\delta$  et  $\omega$ . Les valeurs de  $c_\alpha$  et  $b_\alpha$  sont résumées dans le tableau II-2 comme suit :

$\alpha$	$c_\alpha$	$b_\alpha$
$\tau$	$1.51 + 3.0(\mu_g - 0.42)$	$1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$
$\delta$	$0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42)$	0
$\omega$	$2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42)$	1

**Tableau. II-2 :** Valeurs des coefficients  $c_\alpha$  et  $b_\alpha$  [Chen.1969].

Une fois que l'énergie d'activation obtenue, on peut calculer le facteur de fréquence en utilisant l'équation suivante [Chen.1969] :

$$s = \left( \frac{\beta E}{kT_m^2} \right) \exp \left( \frac{E}{kT_m} \right) \left[ 1 + (b - 1) \frac{2kT_m}{E} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. II. 25})$$

### II.3.3. Méthode de Rasheedy

Rasheedy a développé une nouvelle méthode pour obtenir les paramètres de piège à partir de l'aire sous la courbe I-TL donnée [Rasheedy.1996]. Ce modèle est basé sur la méthode de Moharil [Moharil.1982], qui suppose que la courbe consiste un seul pic I-TL, la concentration des pièges  $n_0$ , est proportionnelle à l'aire  $A$  sous la courbe I-TL. Moharil a montré que si  $A_i$  l'aire sous la courbe I-TL à n'importe quelle température  $T_i$  et  $A_f$  l'aire sous la courbe I-TL à température final  $T_f$  (Figure II-8). La concentration des électrons piégés a température  $T_i$  pendant le chauffage, est proportionnelle à la différence entre les aires  $A_i$  et  $A_f$ .

À partir du premier terme de l'équation (Eq.II.20), Rasheedy a proposé trois équations s'appliquant à trois températures du courbe I-TL  $T_1$ ,  $T_m$  et  $T_2$  [Rasheedy.1996].

$$I_1 = \frac{(A_1)^b}{N^{b-1}} \cdot s \cdot \exp \left( -\frac{E}{kT_1} \right) \quad (\text{Eq. II. 26})$$

$$I_m = \frac{(A_m)^b}{N^{b-1}} \cdot s \cdot \exp \left( -\frac{E}{kT_m} \right) \quad (\text{Eq. II. 27})$$

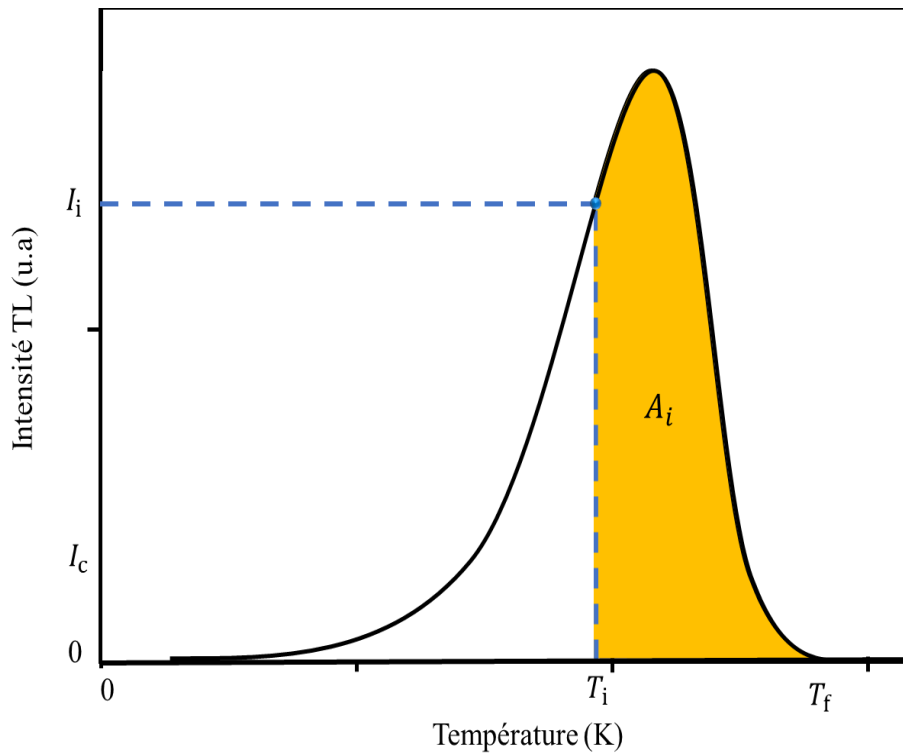
$$I_2 = \frac{(A_2)^b}{N^{b-1}} \cdot s \cdot \exp \left( -\frac{E}{kT_2} \right) \quad (\text{Eq. II. 28})$$



Où  $A_1$  est l'aire sous la courbe I-TL à mi-hauteur du front montant  $T_1$ ,  $A_m$  est l'aire sous la courbe I-TL à la température du maximum  $T_m$  et  $A_2$  est l'aire sous la courbe I-TL à mi-hauteur du front descendant  $T_2$ .

À partir de chevauchement les trois équations précédentes, on obtient l'énergie d'activation  $E$  sous la forme :

$$E = \left[ \ln(2) - b \cdot \ln \left( \frac{A_m}{A_1} \right) \right] \left( \frac{kT_m T_1}{T_m - T_1} \right) \quad (\text{Eq. II. 29})$$



**Figure II-8 :** Modèle proposé par Rasheedy. [Rasheedy.1996].

#### II.4. L'efficacité de luminescence

Dans le cas d'une transition directe, les électrons excités perdent leur énergie, ils dissipent cette énergie en émettant des photons. Ainsi, les transitions directes sont radiatives. En revanche, l'énergie dissipée en transition indirecte est bien inférieure à l'énergie de la bande interdite et peut ainsi être dissipée soit de manière radiative par émission de photons, soit de manière non radiative par émission de phonons ou à la fois radiative et non radiative [Pagonis.2010].

Le fait qu'un matériau présente ou non une luminescence dépend de la probabilité relative de recombinaison radiative et non radiative entre électrons et trous. En général, l'efficacité de luminescence  $\eta$  d'un matériau est liée à la probabilité de transition radiative  $P_r$  et à la probabilité de transition non radiative  $P_{nr}$  par la relation :

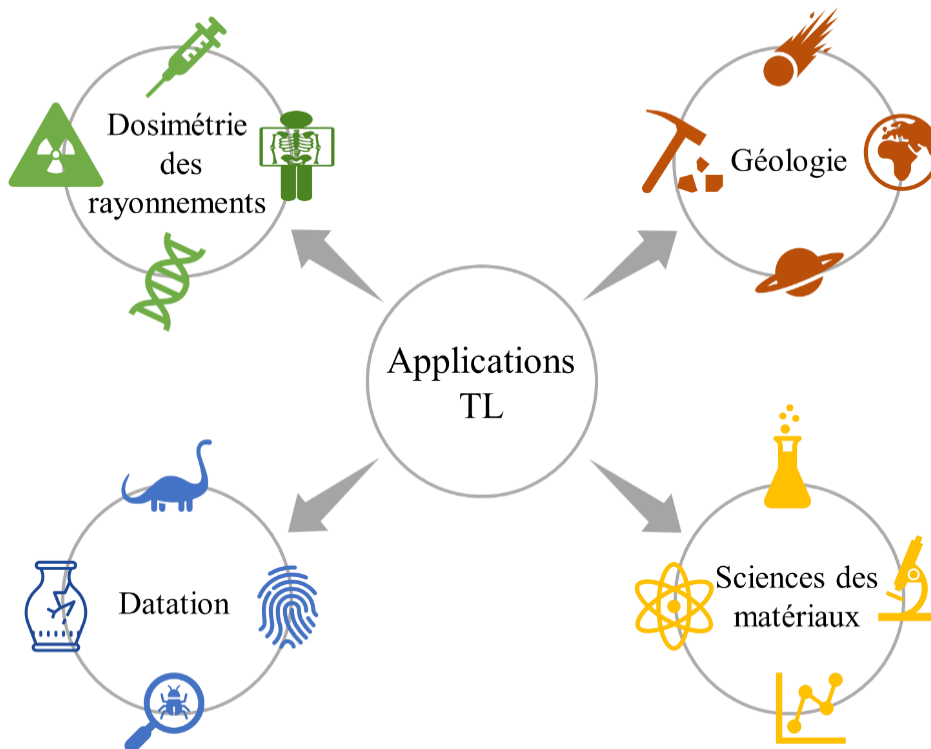
$$\eta = \frac{P_r}{(P_r + P_{nr})} \quad (\text{Eq. II. 30})$$

## II.5. Applications de la thermoluminescence

Parmi les applications des matériaux thermoluminescents dans l'industrie on distingue :

- La dosimétrie des rayonnements [Cameron.1968].
- La datation [Aitken.1985].
- La géologie [Sankaran.1983].
- La science des matériaux (étude des défauts ponctuels dans les solides) [Townsend.1973].

La figure ci-dessous (Figure II-9) illustre les divers domaines d'application des matériaux thermoluminescents :



*Figure II-9 : Applications des matériaux thermoluminescents.*

### II.5.1. La dosimétrie par thermoluminescence (TLD)

La dosimétrie par thermoluminescence (TLD) est basée sur la capacité de cristaux à stocker une partie de l'énergie déposée par les rayonnements ionisants. L'énergie stockée est proportionnelle à la dose de rayonnement. L'enregistrement de la lumière émise par les matériaux thermoluminescents fournit une mesure de la dose. Les dosimètres qui exploitent ce phénomène sont appelés dosimètres thermoluminescents ou TLD.

L'application de la thermoluminescence dans le domaine de la dosimétrie médicale a beaucoup progressé depuis les travaux initiaux de Daniels et al. [Daniels.1953]. La dosimétrie médicale comprend deux catégories ; radiologie diagnostique et radiothérapie. Plusieurs matériaux thermoluminescents ont été couramment utilisés dans de nombreuses applications dosimétriques [Kron.1999].

Dans cette partie nous allons présenter quelques propriétés caractéristiques des matériaux utilisés dans le domaine de la dosimétrie par thermoluminescence (TLD).

### II.5.2. Caractéristiques générales des matériaux dosimétriques

Le phénomène de thermoluminescence (TL) peut être observé dans de nombreux matériaux. Cependant, seuls quelques matériaux présentent les propriétés requises pour la dosimétrie. Ces exigences dépendent de l'application dosimétrique. Dans cette section, certaines caractéristiques principales des matériaux thermoluminescents seront présentées.

#### II.5.2.1. Courbe dose-réponse

L'intensité de thermoluminescence (TL) est une fonction  $F$  de la dose absorbée  $D$ . Idéalement,  $F(D)$  montre une excellente réponse si la variation de l'intensité TL en fonction de la dose absorbée soit linéaire sur une large plage de doses (au moins sur la plage d'intérêt de l'application) [Sankaran.1982].

#### II.5.2.2. Quelques exemples de matériaux dosimétriques

Certains minéraux naturels comme le  $\text{CaF}_2$  sont considérés comme les dosimètres les plus efficaces. Des essais sur le terrain utilisant des pastilles de  $\text{LiF}$  ont été effectués en 1952 en les plaçant dans différentes stations de surveillance des radiations des explosions de bombes atomiques. Plus tard, plusieurs nouveaux matériaux comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Daniels.1954] et  $\text{CaSO}_4 : \text{Mn}$  [Kossel.1954] ont été utilisés pour des applications dosimétriques.

Les différents types de matériaux dosimétriques sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau II-3)

Matériaux	Exemples
Borates	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [Santiago.2001], LiSrBO <sub>3</sub> [Jiang.2010], BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> [Yazici.2006].
Sulfates	CaSO <sub>4</sub> :Dy/Tm [Yamashita.1971], SrSO <sub>4</sub> :Tb [Dixon.1974], BaSO <sub>4</sub> :Eu [Gonzalez.2007].
Fluorures	LiF:Mg,Cu,P [Nakajima.1978], LiF:Mg,Ti [Fairchild.1978], CaF <sub>2</sub> :Dy [Binder.1968], CaF <sub>2</sub> :Tm [Burgkhardt.1977], MgF <sub>2</sub> [Nagpal.1981].
Oxydes	BeO [Tochilin.1969, Crase.1975], Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Si,Ti [Mehta.1976], Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :C [Akselrod.1990].
Silicates	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Tb [Nakajima.1972].

*Tableau II-3 : Différents types de matériaux dosimétriques.*

## II.6. Conclusion

À la fin de ce chapitre, nous concluons que la nature du matériau joue un rôle très intéressant pour produire un photon thermoluminescent ; c'est-à-dire le matériau doit être un isolant ou un semi-conducteur à grand gap. Les caractéristiques dosimétriques des matériaux thermoluminescents dépendent principalement des paramètres de pièges (énergie d'activation  $E$  (eV), ordre de cinétique  $b$  et facteur de fréquence  $s$  (s<sup>-1</sup>)).

Nous avons ainsi présenté les méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer l'ensemble des paramètres de pièges.

# Chapitre III

---

Propriétés thermoluminescents  
du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$

### III.1. Introduction

L'objectif principal de notre travail consiste à expliquer les mécanismes de thermo-luminescence (TL) dans l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ) par l'application d'un modèle théorique qui contient un nombre bien défini de pièges à électrons et centres de recombinaison. Dans ce chapitre nous allons présenter quelques propriétés physiques de ce matériau dosimétrique choisi.

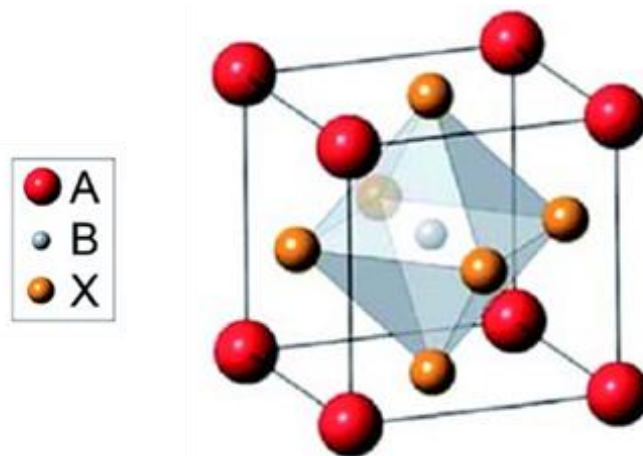
### III.2. L'aluminate de lanthane

L'aluminate de lanthane est un composé céramique qui a une structure cristalline de type pérovskite. Les matériaux ayant ces propriétés trouvent une utilisation dans plusieurs domaines technologiques en raison de leurs propriétés physico-chimiques spéciales [Kaur.2014, Chen.2004, Xiong.2008].

#### III.2.1. Structure du cristal pérovskite

Les cristaux de type pérovskite ont des applications pratiques étendues et sont des modèles commodes pour étudier les propriétés optiques des ions d'impuretés métalliques de terres rares.

La pérovskite minérale a été découverte et nommée par Gustav Rose en 1839 à partir d'échantillons obtenus dans les montagnes de l'Oural. Le terme pérovskite était à l'origine réservé au minéral  $\text{CaTiO}_3$ . La structure pérovskite comporte la stoechiométrie générale  $\text{ABX}_3$ , où « **A** » et « **B** » sont des cations et « **X** » est un anion. La structure de pérovskite cubique idéale représentée sur la figure III-1 comprend le centre du corps occupé par le cation **A** avec le cation **B** situé aux coins de la maille élémentaire et les anions **X** situés à mi-chemin le long de chaque bord de la maille élémentaire [Luo.2015].



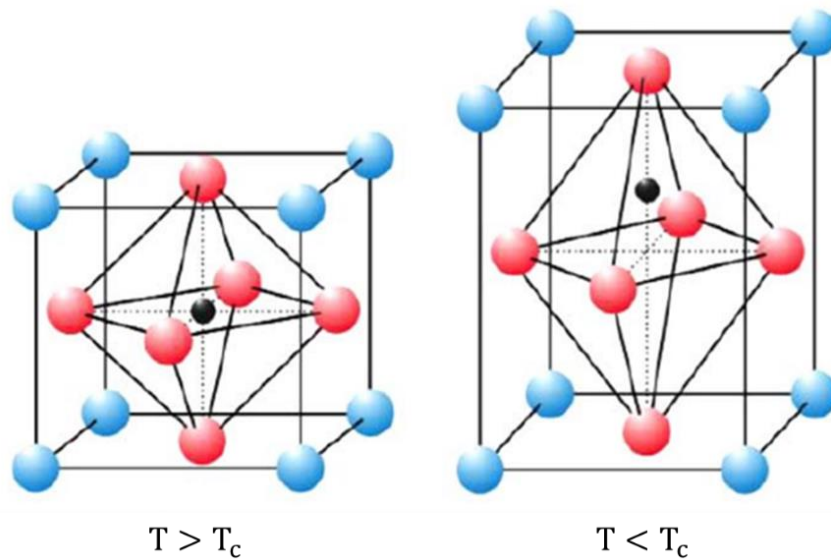
*Figure III-1 : Représentation schématique de la structure cristalline d'une pérovskite [Luo.2015].*

### III.2.2. Propriétés cristallographiques du $\text{LaAlO}_3$

L'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ) a une structure rhomboédrique à température ambiante, de groupe d'espace  $R\bar{3}c$ . La figure III-2 montre la structure du composé  $\text{LaAlO}_3$ .  $\text{La}^{3+}$  est un cation placé au site **A** qui est représenté par une boule bleue.  $\text{Al}^{3+}$  est également un cation qui est placé au site **B**, il est représenté par une boule noire [Steele.2016].

Ces deux cations établissent une liaison covalente avec l'oxygène. L'image de gauche donne la structure cubique de  $\text{LaAlO}_3$  qui montre la structure idéale de pérovskite. Mais dans les composés  $\text{LaAlO}_3$  réel sont pseudo-cubique ou ils peuvent former des phases avec des structures rhomboédriques, tétragonale ou orthorhombique.

La pérovskite  $\text{LaAlO}_3$  montre une transition d'une structure rhomboédrique à une structure pseudo cubique à une température critique  $T_c = 500\text{ °C}$  [Steele.2016].



**Figure III-2 :** Représentation de la structure cristallographique du  $\text{LaAlO}_3$  [Steele.2016].

### III.2.3. Propriétés physiques du LaAlO<sub>3</sub>

Le tableau ci-dessous (Tableau III-1) récapitule quelques propriétés physiques du LaAlO<sub>3</sub>

Formule chimique	LaAlO <sub>3</sub>
Structure cristalline	Rhomboédrique à T= 25°C a = 0.5357 nm Cubique à T > T <sub>c</sub> a = 0.379 nm
Densité	6.52 g.cm <sup>-3</sup>
Point de fusion	2180°C
Constante diélectrique	24.5
Indice de réfraction	n = 2.0
Coefficient d'absorption	0.55 mm <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	10 W/m K (100°C)
Dilatation thermique	9.2×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

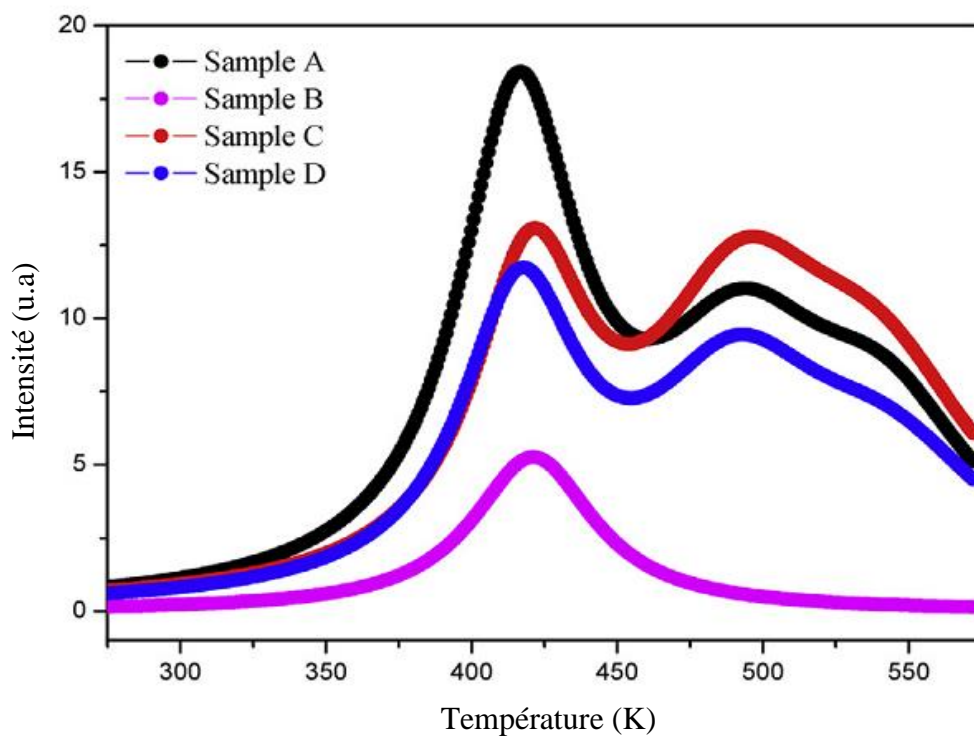
*Tableau III-1 : Quelques propriétés physiques du LaAlO<sub>3</sub> [Liu.2009] [Yang.1990].*

### III.3. Propriétés thermoluminescence du LaAlO<sub>3</sub>:C

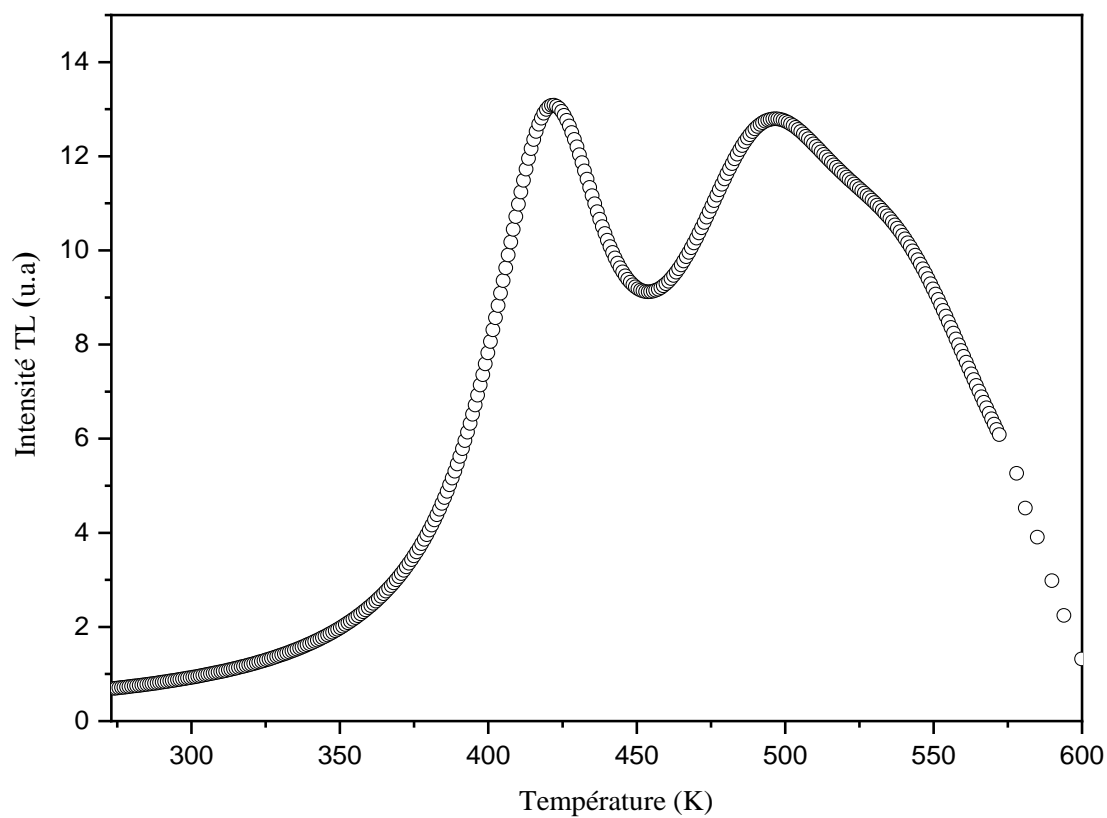
La courbe de thermoluminescence du LaAlO<sub>3</sub> pur et dopé carbone est représentée dans la figure ci-dessous (Figure. III-3). On vous informe ici que ces résultats expérimentaux ont été précédemment publiés par N. Alves et al [Alves.2018]. La matrice LaAlO<sub>3</sub> a été synthétisée par la méthode de réaction à l'état solide puis irradiée par une source UV dans une plage allant de 0,042 au 1,26 mJ/cm<sup>2</sup> [Alves.2018].

Pour effectuer notre travail de modélisation, nous avons choisi une seule courbe de thermoluminescence (voir la figure III-4), alors pour cette raison notre choix est opté sur le LaAlO<sub>3</sub>:C (0.1%) (l'échantillon C) car elle montre une très bonne réponse (excellente linéarité) [Alves.2018].





**Figure III-3 :** Courbes de thermoluminescence du  $\text{LaAlO}_3$  pur et dopé avec le carbone [Alves.2018].



**Figure III-4 :** Courbe de thermoluminescence du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  (0.1%) [Alves.2018].

### III.4. Analyse de la courbe I-TL du LaAlO<sub>3</sub>:C

#### III.4.1. Déconvolution de la courbe I-TL

Les courbes de thermoluminescence sont dans la plupart des cas des courbes complexes constituées de nombreux pics chevauchés. La méthode de déconvolution nous a permis d'obtenir des pics singuliers. Elle est développée par Kitis et al [Kitis.1998, Kitis.2000]. Ils ont proposé trois équations mathématiques pour les trois ordres de cinétiques :

- Pour la cinétique du premier ordre :

$$I(T) = I_m \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) (1 - \Delta) - \Delta_m \right] \quad (\text{Eq. III. 1})$$

- Pour la cinétique du deuxième ordre :

$$I(T) = 4I_m \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \left[ \frac{T^2}{T_m^2} (1 - \Delta) \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + 1 + \Delta_m \right]^{-2} \quad (\text{Eq. III. 2})$$

- Pour la cinétique d'ordre générale :

$$I(T) = 4I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) \left[ (b - 1)(1 - \Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} \right) + Z_m \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (\text{Eq. III. 3})$$

Avec  $\Delta = 2kT/E$ ,  $\Delta_m = 2kT_m/E$  and  $Z_m = 1 + (b - 1)\Delta_m$ .

Dans les expressions ci-dessus,  $E$  est l'énergie d'activation (eV),  $T$  est la température (K),  $k$  est la constante de Boltzmann (eV/K),  $I_m$  est l'intensité maximale du pic I-TL (u.a),  $T_m$  est la température au maximum du pic (K),  $b$  est l'ordre de cinétique.

La qualité de l'ajustement et donc la fiabilité des valeurs des paramètres peuvent être déterminées en utilisant la valeur de la figure de mérite (FOM) [Horowitz.1995].

La FOM est calculé comme suit :

$$FOM[\%] = \frac{\sum |Y_{exp} - Y_{fit}|}{\sum Y_{exp}} \times 100 \quad (\text{Eq. III. 4})$$

Où,  $Y_{exp}$  est la courbe I-TL expérimentale,  $Y_{fit}$  est la courbe I-TL calculée. Les ajustements sont considérés comme acceptables lorsque la valeur de la FOM est inférieure à 2%.

### III.4.1.1. Organigramme de la procédure de déconvolution

Nous avons utilisé la méthode de déconvolution CGCD (computerized glow-curves deconvolution) [Horowitz.1995] pour déterminer les pics individuels dans la courbe expérimentale (I-TL) du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ . La validation des résultats se fait par la confrontation des paramètres théoriques en particulier  $E_i$ ,  $T_{m,i}$ , et  $b_i$  à ceux obtenus expérimentalement. Nous procédons de la façon illustrée dans l'organigramme de la figure III-5.

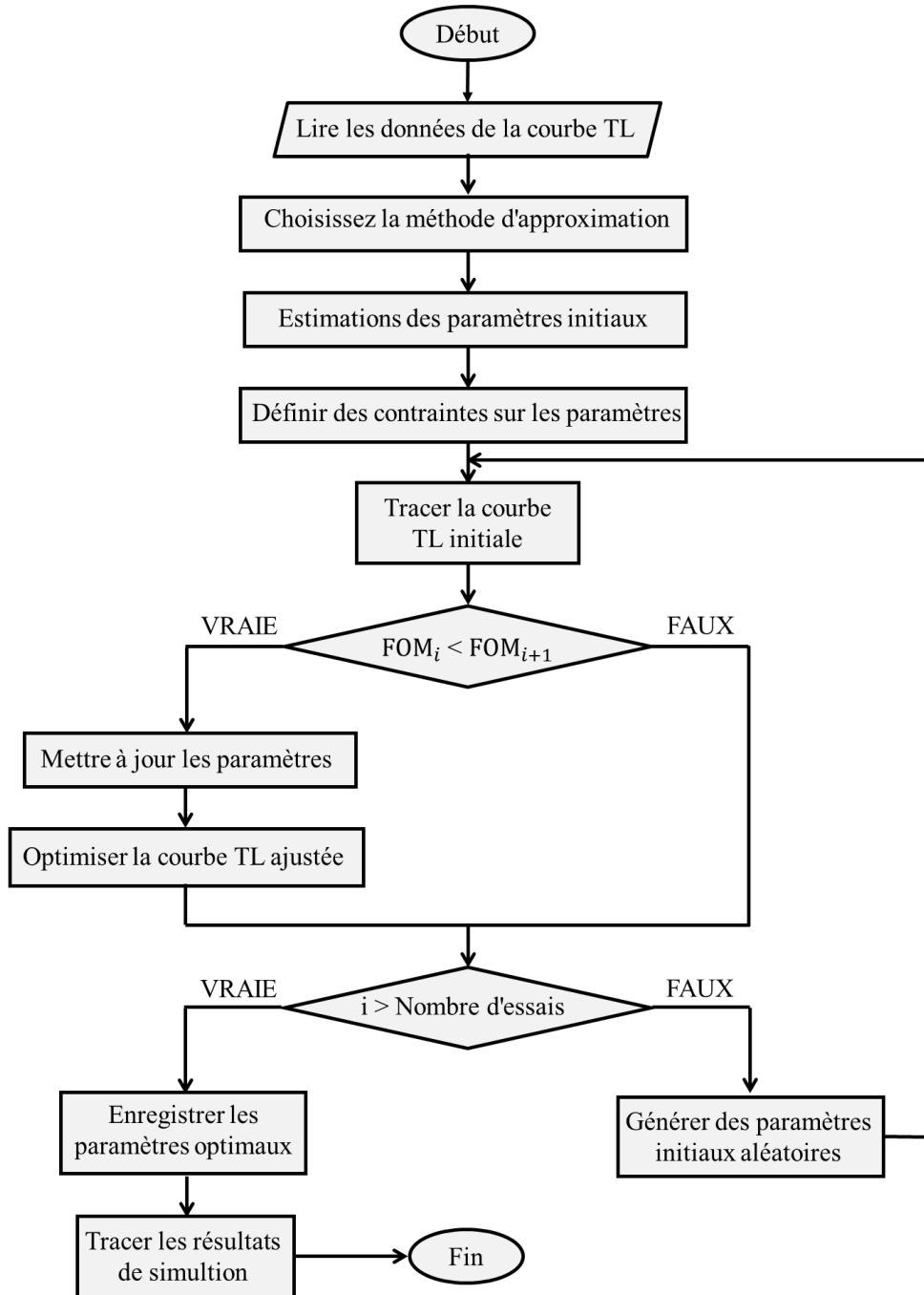
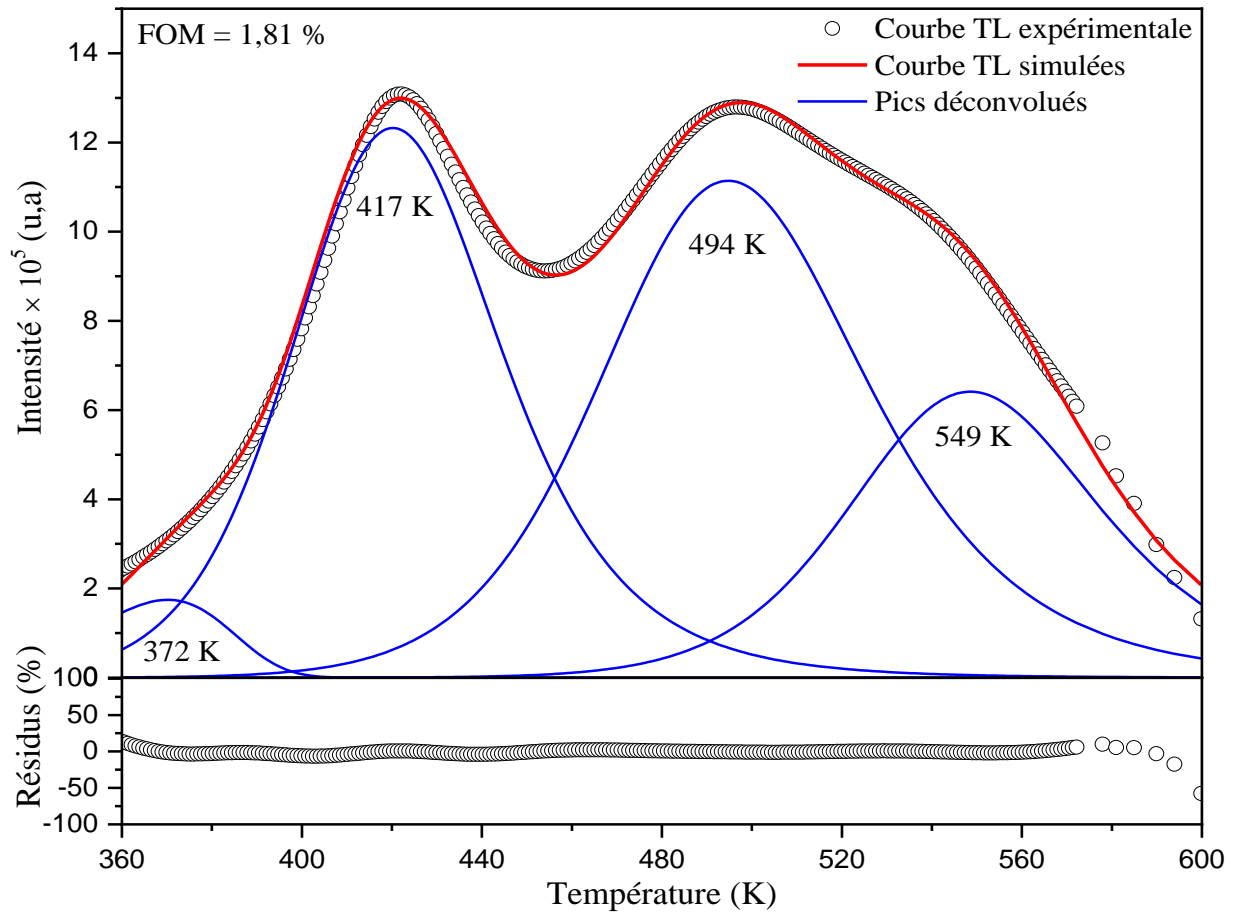


Figure III-5 : Organigramme de la procédure de déconvolution.

La courbe I-TL globale est déconvoluée en utilisant notre interface *TLFit* (voir l'annexe) à l'aide de l'équation d'ordre général [Kitis.2000]. L'énergie d'activation  $E$ , la température  $T_m$  et l'ordre de cinétique  $b$  sont des variables indépendantes qui sont déterminées après avoir le meilleur ajustement. Pour chaque pic, la qualité de l'ajustement est testée par la valeur du (FOM).

La figure III-6 montre la déconvolution de la courbe I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ . Cette étape montre l'apparition de quatre pics isolés qui sont situés aux 370, 419, 494 et 548 K. Ces maximums confirment la présence de quatre pièges à électron dans la bande interdite du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ . La valeur du FOM a été très acceptable (1.81 %).



**Figure III-6 :** Déconvolution de la courbe I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  par l'interface *TLFit*.

L'ensemble de paramètres de pièges du quatre pics sont listés dans le tableau (Tableau III-2).

Pics	$T_{max}$ (K)	$I_{max}$ (u.a)	$E$ (eV)	$b$	Surface (u.a)
1	372	$1.74 \times 10^5$	0,726	1.01	$5.06 \times 10^6$
2	417	$1.23 \times 10^6$	0,909	2	$7.64 \times 10^7$
3	494	$1.11 \times 10^6$	0,983	2	$8.75 \times 10^7$
4	549	$6.41 \times 10^5$	1,361	2	$4.38 \times 10^7$

**Tableau III-2 :** Paramètres de pièges des pics I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .

### III.4.2. Extraction des paramètres de piège

Nous avons développé un autre interface graphique appelée *TLAnalysis* pour faciliter le processus d'extraction des paramètres de piégeage (voir l'Annex). D'autres méthodes d'analyse ont été utilisées dans ce travail pour évaluer les paramètres de piège tels que la méthode de Chen (the Peak Shape Method) [Chen.1969] (voir le tableau III-3) et la méthode de Rasheedy [Moharil.1982, Rasheedy.1996] (voir le tableau III-4).

Pics n°	$T_{max}$ (K)	$\mu_g$	$b$	Energie d'activation E (eV)				$s$ ( $s^{-1}$ )	Surface (u.a)
				$E_\tau$	$E_\delta$	$E_\omega$	$E_{moy}$		
1	369.9	0.433	1.05	0.748	0.771	0.764	0.761	$1.52 \times 10^9$	$7.11 \times 10^6$
2	420.4	0.517	1.85	0.891	0.904	0.901	0.898	$3.28 \times 10^9$	$7.64 \times 10^7$
3	495	0.519	1.88	0.961	0.985	0.977	0.975	$3.60 \times 10^8$	$8.71 \times 10^7$
4	548.1	0.525	1.97	1.329	1.312	1.326	1.323	$6.93 \times 10^{10}$	$4.35 \times 10^7$

**Tableau III-3 :** Paramètres de pièges obtenus par la méthode de Chen.

Pics n°	$T_{max}$ (K)	$b$	Surfaces sous les trois points			$E$ (eV)	$s$ ( $s^{-1}$ )	Surface (u.a)
			$A_1$	$A_m$	$A_2$			
1	369.9	1.01	$5.83 \times 10^6$	$2.89 \times 10^6$	$5.61 \times 10^5$	0.726	$4.81 \times 10^8$	$7.11 \times 10^6$
2	420.4	1.99	$6.68 \times 10^7$	$4.06 \times 10^7$	$1.30 \times 10^7$	0.908	$4.25 \times 10^9$	$7.64 \times 10^7$
3	495	1.87	$7.62 \times 10^7$	$4.60 \times 10^7$	$1.4 \times 10^7$	0.951	$2.05 \times 10^8$	$8.71 \times 10^7$
4	548.1	1.21	$3.75 \times 10^7$	$2.16 \times 10^7$	$4.04 \times 10^6$	1.071	$2.82 \times 10^8$	$4.35 \times 10^7$

**Tableau III-4 :** Paramètres de pièges obtenus par la méthode de Rasheedy.

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés thermoluminescents du  $\text{LaAlO}_3$  dopé carbone. Afin d'analyser la courbe I-TL expérimentale du  $\text{LaAlO}_3 : \text{C}$ , une interface graphique (*TLFit*) a été élaborée sous Matlab pour déconvoluer la courbe I-TL globale en des pics singuliers

Deux méthodes d'extraction de paramètres de piège (méthode de Chen et méthode de Rasheedy) ont été utilisées dans ce travail. Pour parvenir à ce but, nous avons également développé une autre interface graphique en Matlab (*TAnalysis*).

# Chapitre IV

---

Résultats et discussion

## IV.1. Introduction

L'analyse de la courbe de thermoluminescence (I-TL) pour un matériau dosimétrique reste la seule moyenne utilisée pour la détermination de la dose de rayonnement absorbée par ce dernier. Cette analyse nécessite une forte connaissance aux paramètres de piège tels que : l'énergie d'activation ( $E$ ), le facteur de fréquence ( $s$ ) et l'ordre de cinétique ( $b$ ).

Dans ce chapitre, nous allons présenter un modèle théorique qui nous a permis de modéliser le phénomène de thermoluminescence dans l'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ) dopé par le carbone (C). Ce modèle a permis aussi de reproduire la courbe expérimentale, et d'expliquer les mécanismes de thermoluminescence dans ce type de matériaux. Le modèle proposé ici est constitué de quatre pièges à électron (PE) et un seul centre de recombinaison (CR).

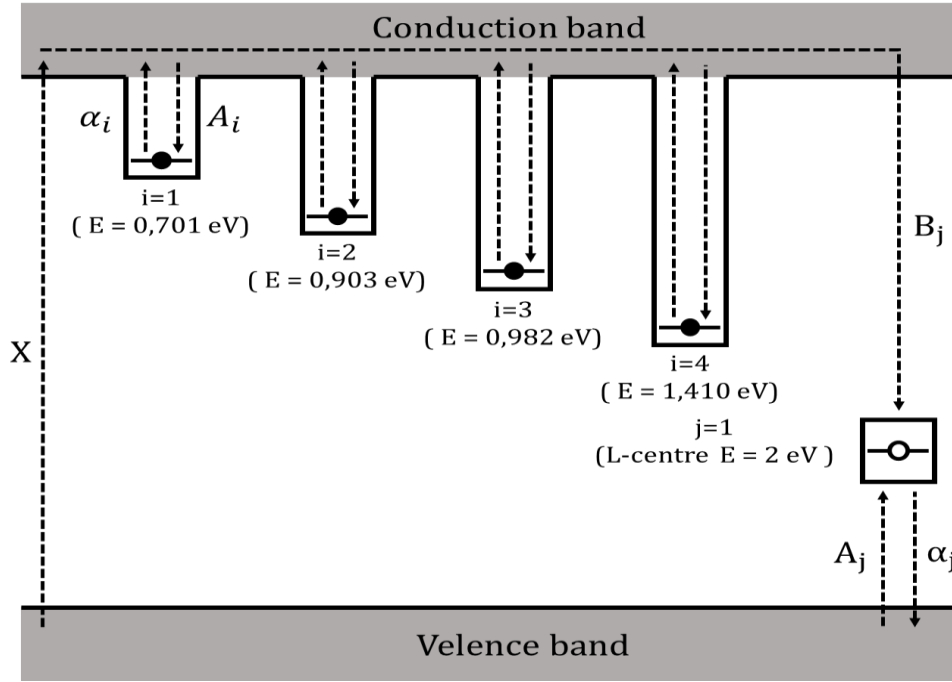
## IV.2. Modélisation numérique

### IV.2.1. Le modèle proposé

Un modèle physique est un cadre d'idées et de concepts à partir duquel nous interprétons nos observations et résultats expérimentaux. Un grand nombre de modèles théoriques ont été utilisés pour étudier et expliquer les mécanismes de thermoluminescence (TL) dans différents matériaux, tels que l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) [Kadari.2010], le double fluorure de potassium ( $\text{K}_2\text{YF}_5$ ) [Kadari.2013, Kadari.2015], le double fluorure de gadolinium ( $\text{K}_2\text{GdF}_5$ ) [Kadari.2016], le quartz [Kadari - Kadri.2015], le dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) [Mostefa.2016], l'oxyde d'aluminium de lanthane ( $\text{LaAl}_2\text{O}_3$ ) [Kadari - Kadri.2016] et le vitrocéramiques ( $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ) [Kadari - Pascu.2016].

En ce qui concerne notre matrice  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  ; les mécanismes de thermoluminescence seront simulés par un modèle qui a été précédemment utilisé par plusieurs auteurs [Kadari.2010]. Ce modèle est composé de quatre pièges à électrons (PE) et un seul centre de recombinaison (CR). Ces pièges à électrons correspondent aux pics I-TL situés à 372 K, 417 K, 494 K et 549 K respectivement. La figure ci-dessous (Figure IV-1) montre le diagramme de bandes d'énergie du modèle proposé.





**Figure IV-1 :** Diagramme de bandes d'énergie du modèle proposé (les flèches indiquent les transitions possibles).

### IV.2.2. L'ensemble des équations différentielles mise en jeu

Les équations différentielles citées ci-dessous décrivent quantitativement les transitions des porteurs de charges (électrons et trous), qui se produisent lors de l'excitation du matériau par un rayonnement ionisant (c'est ce qu'on appelle l'étape d'excitation) ; cette étape est modélisée par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c(N_i - n_i)A_i - n_i s_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad \text{pour } i = 1, \dots, 4 \quad (\text{Eq. IV. 1})$$

$$\frac{dm_j}{dt} = n_v(M_j - m_j)A_j - m_j s_j \exp\left(\frac{-E_j}{k_B T}\right) - n_c m_j B_j \quad j = 1 \quad (\text{Eq. IV. 2})$$

$$\frac{dn_c}{dt} = X - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{dn_i}{dt}\right) - n_c m_j B_j \quad (\text{Eq. IV. 3})$$

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

Avec :

$k_B$  ( $eVK^{-1}$ ) : la constante de Boltzmann.

$m_j$  ( $cm^{-3}$ ) : la concentration des trous dans les centres de recombinaison.

$M_j$  ( $cm^{-3}$ ) : la concentration des centres de recombinaison.

$n_i$  ( $cm^{-3}$ ) : la concentration d'électrons dans les pièges.

$N_i$  ( $cm^{-3}$ ) : la concentration de pièges,

$s_j$  ( $s^{-1}$ ) : le facteur de fréquences.

$E_i$  ( $eV$ ) : l'énergie d'activation du piège (profondeur de piège).

La concentration d'électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence sont données respectivement par  $n_c$  ( $cm^{-3}$ ) et  $n_v$  ( $cm^{-3}$ ). Le taux de génération de paires électron-trou est donné par le facteur  $X$  ( $cm^{-3}s^{-1}$ ), ce facteur est proportionnel à la dose d'irradiation ( $D$ ).

L'intensité de thermoluminescence (I-TL) est associée à la recombinaison électron – trou dans le centre de recombinaison (centre L sur la figure IV-1), elle est donnée par l'expression suivante :

$$I(T) = n_c m_j B_j \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Avec  $B_j$  est la probabilité de recombinaison des électrons dans le centre j. La vitesse de chauffage utilisée dans notre modélisation été de l'ordre de  $10 \text{ K.s}^{-1}$ .

La résolution analytique du système d'équations différentielles (Eqs. IV.1–IV.5) est impossible, alors pour cette raison nous avons procédé à la résolution numérique.

### IV.2.3. Méthode de résolution (Runge – Kutta 4<sup>ème</sup> ordre)

Les équations différentielles, en particulier les problèmes de valeur initiale, sont un élément essentiel de la modélisation mathématique. Cependant, comme la plupart des équations différentielles issues de la physique, de l'ingénierie et d'autres domaines d'application n'ont pas de solutions analytiques, alors pour cette raison on fait appel à des méthodes numériques.

Dans notre travail, nous avons choisi la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [Runge.1895].  
Considérons le système de  $N$  équations différentielles du premier ordre :

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

La formule classique de Runge-Kutta d'ordre 4 est définie par :

$$k_1 = hf(x_n, y_n) \quad (\text{Eq. IV. 7. a})$$

$$k_2 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_1}{2}\right) \quad (\text{Eq. IV. 7. b})$$

$$k_3 = hf\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{k_2}{2}\right) \quad (\text{Eq. IV. 7. c})$$

$$k_4 = hf(x_n + h, y_n + k_3) \quad (\text{Eq. IV. 7. d})$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} + O(h^5) \quad (\text{Eq. IV. 7. f})$$

Dans notre modèle :

$$y(x) \rightarrow n(T)$$

$$x \rightarrow T$$

#### IV.2.4. Organigramme de la procédure de reproduction

La figure ci-dessous (Figure IV-2) illustre les étapes de calcul suivies en appliquant le modèle cité ci-dessus. La reproduction de la courbe de thermoluminescence expérimentale du  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  sera effectuée par la façon suivante:

- Initialisation des paramètres de pièges (énergie d'activation ( $E$ ), ordre de cinétique ( $b$ ) et facteur de fréquence ( $s$ )) extraites de l'analyse de la courbe I-TL expérimentale (voir le tableau IV-1).
- Estimation du nombre de pièges à électrons (i) et de centres de recombinaison (j).
- Résolution numérique des systèmes d'équations différentielles (Eqs. IV.1–IV.5) par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 [Runge.1895].
- La dernière étape consiste à tracer la variation de l'intensité TL en fonction de la température (courbe I-TL).

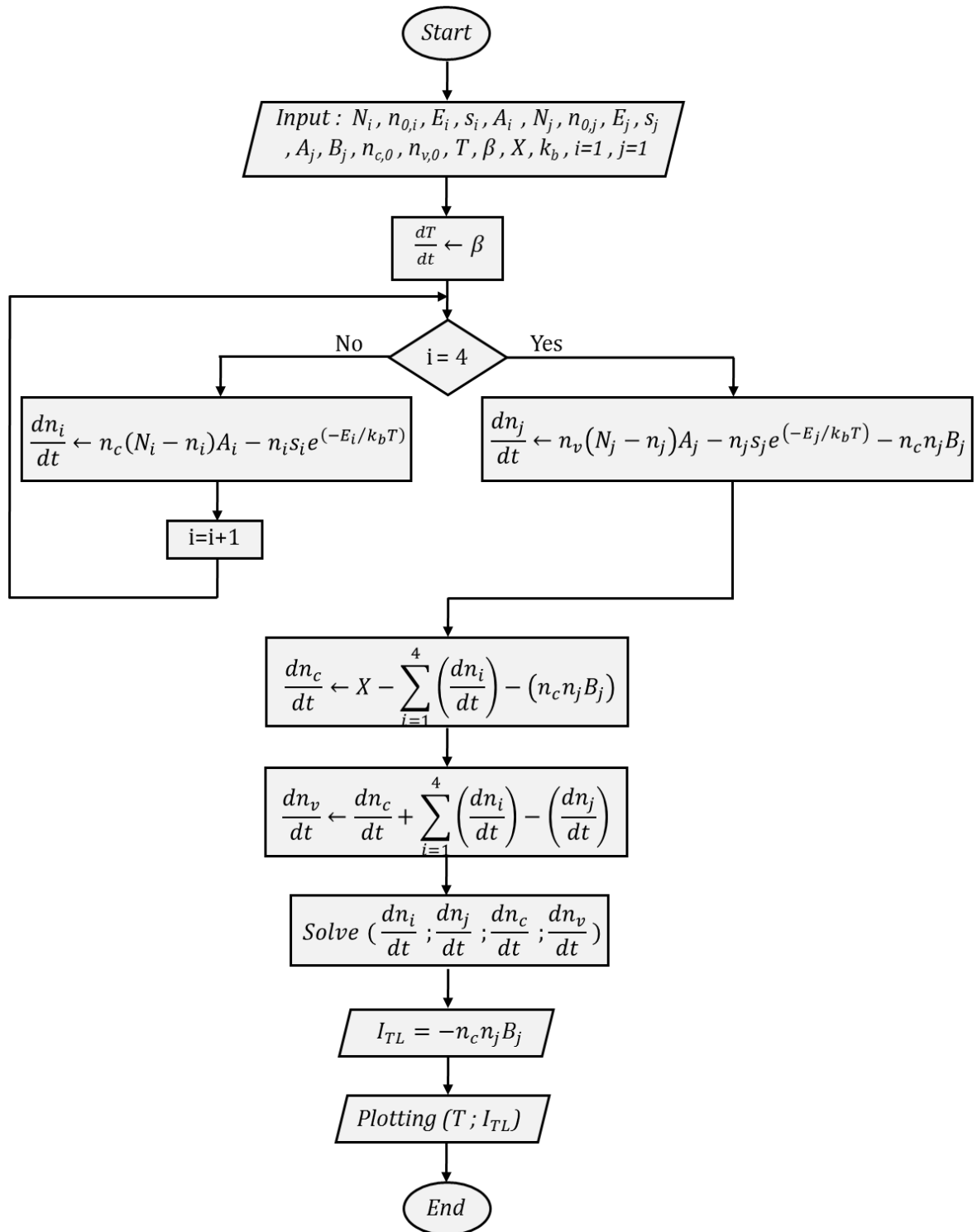


Figure IV-2 : Organigramme de la procédure de reproduction de la courbe I-TL.

Les grandeurs physiques et les paramètres figurés dans l'organigramme cité ci-dessus sont listés dans le tableau IV-1.

Paramètre	Description
i	Pièges à électron PE
j	Centres de recombinaison CR
$N_i$	Concentrations des pièges à électrons dans niveau i ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$N_j$	Concentrations des centres de recombinaison dans niveau j ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_{0,i}$	Concentration initiale des électrons dans le piège i ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_i$	Concentration instantanée des électrons dans le piège i ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_{0,j}$	Concentration initiale des trous dans le centre j ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_j$	Concentration instantanée des trous dans le centre j ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$E_i$	Energie d'activation du piège à électron i (eV)
$E_j$	Energie d'activation du centre de recombinaison j (eV)
$s_i$	Facteur de fréquence du piège à électron i ( $\text{s}^{-1}$ )
$s_j$	Facteur de fréquence du centre de recombinaison j ( $\text{s}^{-1}$ )
$n_{c,0}$	Concentration initiale des électrons dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_c$	Concentration instantanée des électrons dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_{v,0}$	Concentration initiale des trous dans la bande de valence ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$n_v$	Concentration instantanée des électrons dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ ).
$A_i$	Probabilités de re-piégeage des électrons libres en BC vers les PE's i ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )
$A_j$	Probabilités de re-piégeage des trous libres en BV au CR j ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ),
$B_j$	Coefficient de probabilité de recombinaison des électrons ( $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ )
$\beta$	Vitesse de chauffage (K/s).
k	Constante de Boltzmann ( $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$ ).
T	Température (K).
t	Temps
X	Taux de génération es paires électron-trous ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )
$I_{TL}$	Intensité de TL (u.a)

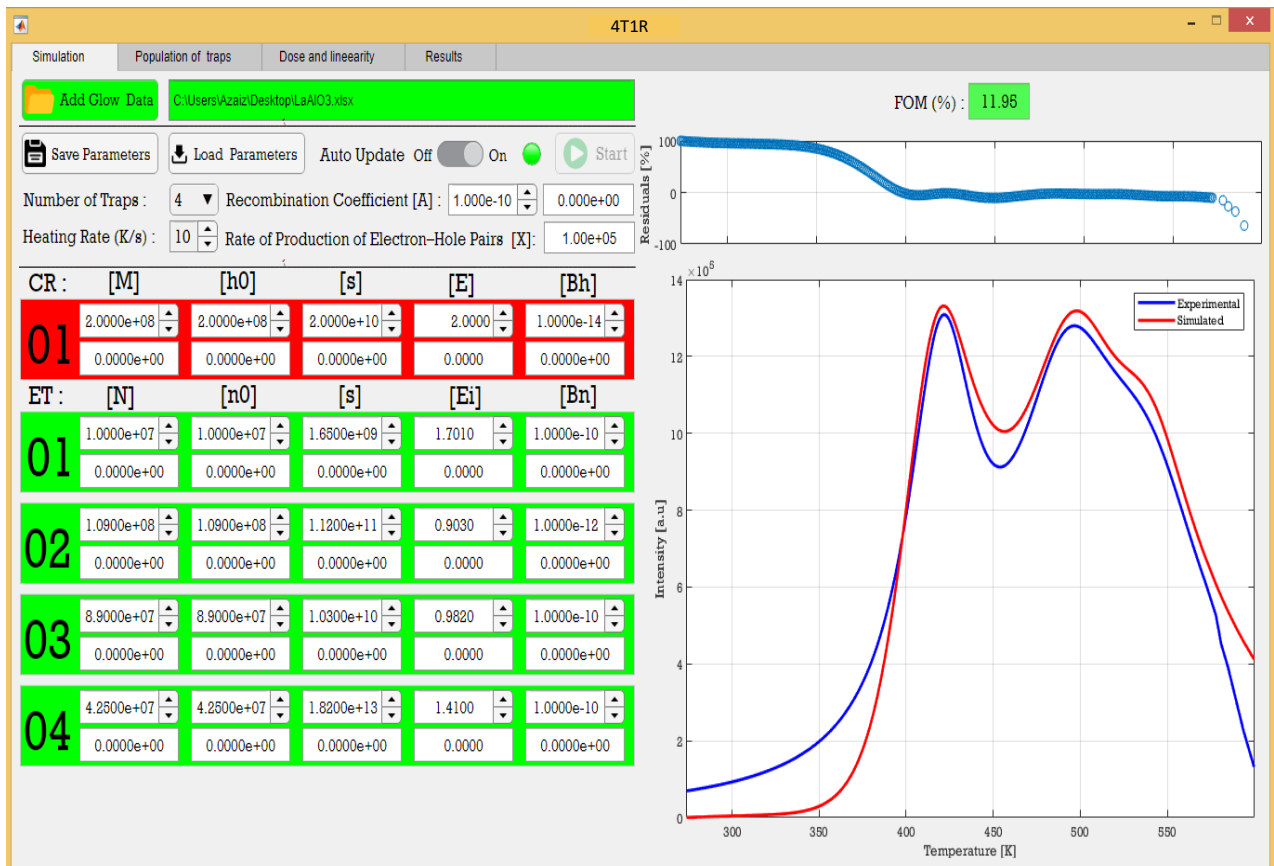
**Tableau IV-1 :** Grandeurs physiques et paramètres utilisés dans notre modélisation.

### IV.3. Exécution d'une interface en Matlab

Afin de faciliter et contrôler le processus de modélisation, nous avons développé l'interface *4TIR* dans un environnement intégré *App Designer* sous *Matlab*, cet environnement permet de créer des applications de qualité professionnelle.

Le modèle que nous avons choisi dans notre travail contient quatre pièges à électron et un seul centre de recombinaison.

La figure ci-dessous, illustre l'interface *4TIR* dont le but est de reproduire la courbe expérimentale de thermoluminescence du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  (Figure IV-3)



**Figure IV-3 :** Interface développée pour reproduire la courbe I-TL expérimentale du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .

#### IV.4. Résultats numériques et discussion

L'ensemble de résultats présentés dans ce chapitre a été obtenu après l'exécution de l'interface **4T1R** sur le compilateur Matlab qui a été installé dans un système d'exploitation Windows. Notre modèle est porté sur une interface graphique qui aide l'utilisateur à effectuer la simulation dans une courte durée (ne dépasse pas 30 second). Le solveur Matlab ode15s a été utilisé pour résoudre numériquement les équations différentielles (Eq.IV.1 – Eq.IV.5).

##### IV.4.1. Paramètres des pièges insérés dans l'interface 4T1R

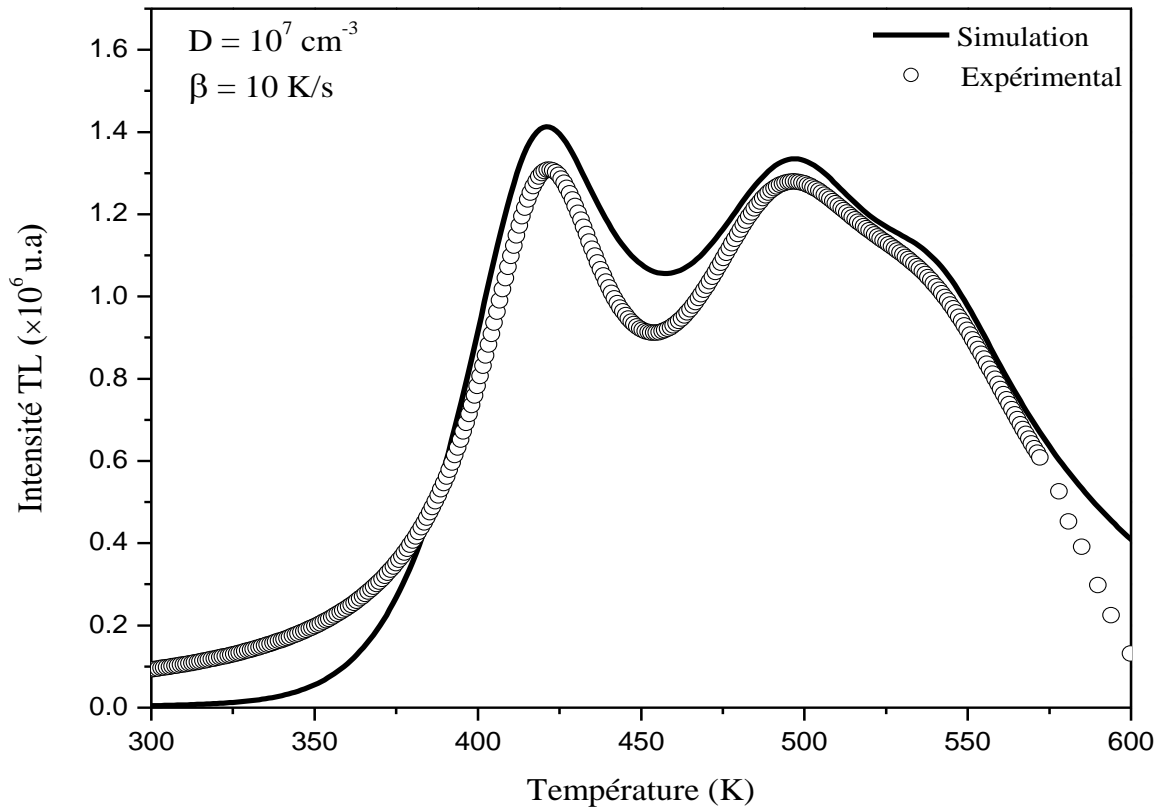
Les ensembles de paramètres de pièges utilisés pour exécuter notre interface sont récapitulés dans le tableau IV-2. La vitesse de chauffage été de l'ordre de  $10 \text{ K.s}^{-1}$ . Le coefficient de génération des paires électron-trou été de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ .

Les niveaux	$E_i$ (eV)	$s_i$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$N_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$A_i$ ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )	$B_j$ ( $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )
1 (PE)	$0.701 \pm 0.01$	$1.651 \times 10^{09} \pm 0.02$	$1.52 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	0
2 (PE)	$0.903 \pm 0.03$	$1.120 \times 10^{11} \pm 0.02$	$1.09 \times 10^8$	$1.00 \times 10^{-12}$	0
3 (PE)	$0.982 \pm 0.02$	$1.034 \times 10^{10} \pm 0.02$	$8.90 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	0
4 (PE)	$1.410 \pm 0.07$	$1.817 \times 10^{13} \pm 0.02$	$4.25 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	0
5 (CR)	$2.003 \pm 0.01$	$2.006 \times 10^{13} \pm 0.01$	$2.00 \times 10^8$	$1.00 \times 10^{-14}$	$1.00 \times 10^{-10}$

**Tableau IV-2 :** Ensembles de paramètres de pièges utilisés pour exécuter notre interface **4T1R**.

##### IV.4.2. Reproduction de la courbe expérimentale de TL

La courbe de thermoluminescence obtenue par notre modèle cité ci-dessus et la courbe I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  obtenue expérimentalement après une exposition à des doses UV allant du  $0,042 \text{ mJ/cm}^2$  au  $1,26 \text{ mJ/cm}^2$  sont représentés dans la figure IV-4. Nous rappelons ici que les courbes I-TL calculées ont été obtenues en résolvant l'ensemble des équations différentielles (Eqs. IV.1 – Eq.IV.5). Les paramètres de piège utilisés pour exécuter notre programme proposé dans ce travail sont listés dans le tableau ci-dessus (Tableau IV-2). Il est clair que ces paramètres sont très similaires à ceux extraits des pics de I-TL expérimentales, ce qui confirme la validité du modèle utilisé dans cette étude. Un très bon accord entre l'expérimental et la modélisation a été observé.



**Figure IV-4 :** Superposition des courbes I-TL expérimentale et calculée pour la LaAlO<sub>3</sub>: C.

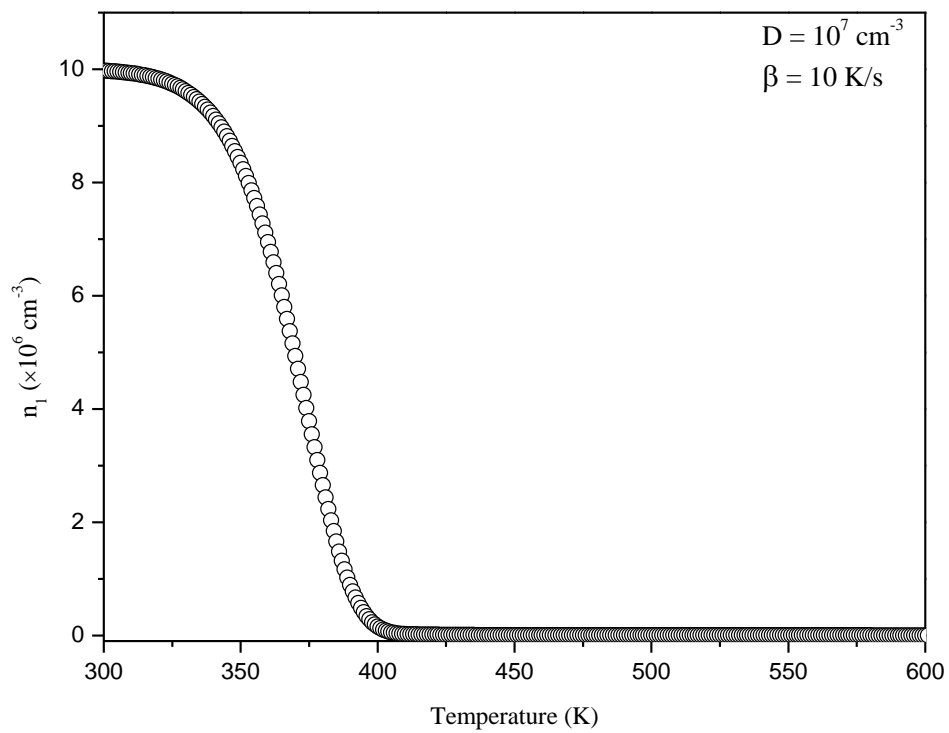
#### IV.4.3. Phénomène du vidage thermique des pièges

Le transfert des électrons des pièges vers la bande de conduction peut être expliqué par le phénomène du vidage thermique des pièges. Les figures ci-dessous (Figures.IV-5.a,b,c,d), illustrent la variation des concentrations des électrons dans les pièges ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , et  $n_4$ ) respectivement en fonction de la température ( $T$ ).

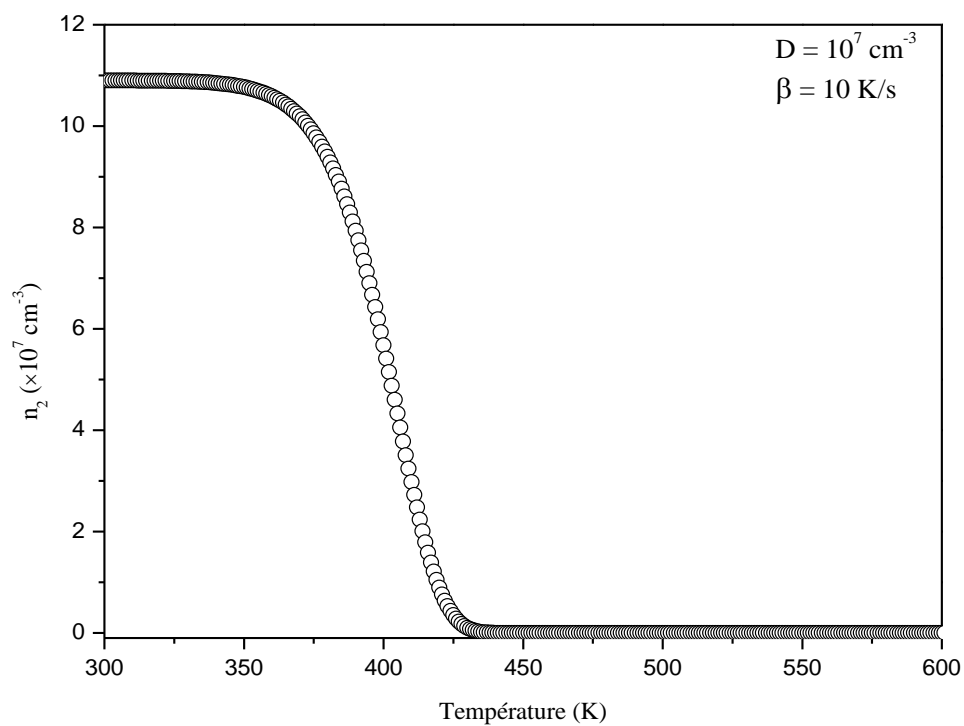
Nous observons précédemment sur la figure IV-4, que la montée (partie initiale) de la courbe de thermoluminescence augmente de façon exponentielle. Dans cette partie, les changements dans les populations de pièges ne sont pas perceptibles. D'autre part (théoriquement) la probabilité de transition des porteurs ( $p = s \cdot \exp(E / (k_B \cdot T))$ ) augmente de façon exponentielle ; alors là on peut les valeurs de ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , et  $n_4$ ) comme constantes à  $n_{i0}$ . Cette propriété nous a aidé pour déterminer la valeur de la profondeur de piège  $E$  en utilisant la méthode de la montée initiale.

L'intensité de thermoluminescence (I-TL) à tout point de température égale au produit de la concentration d'électrons  $n$  et la probabilité  $p$ . L'intensité (I-TL) étant directement proportionnelle à la population de pièges ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , et  $n_4$ ).

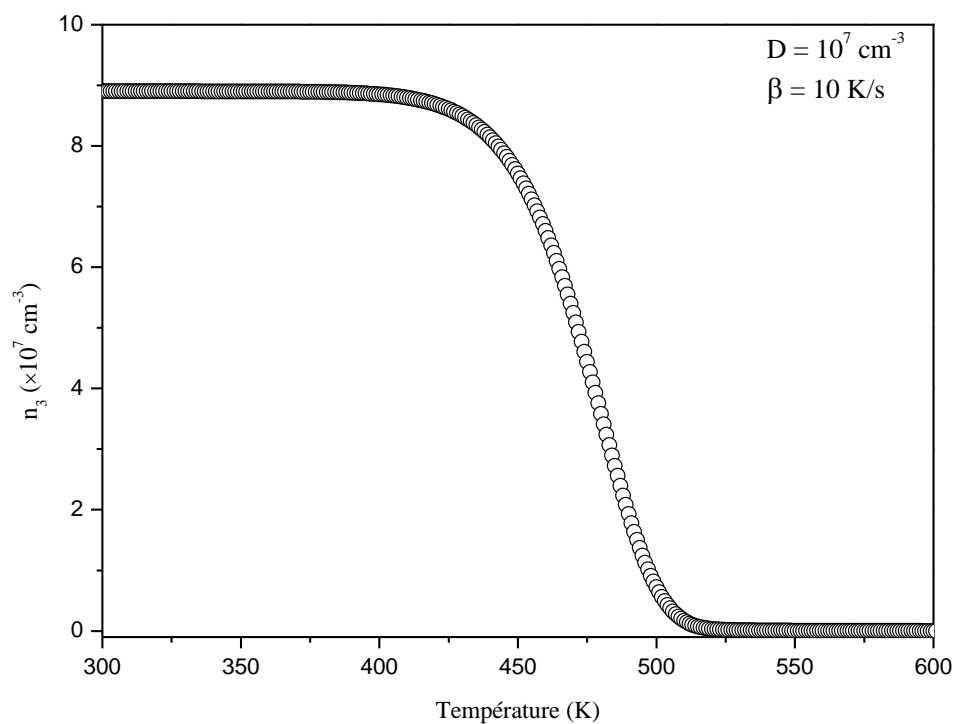




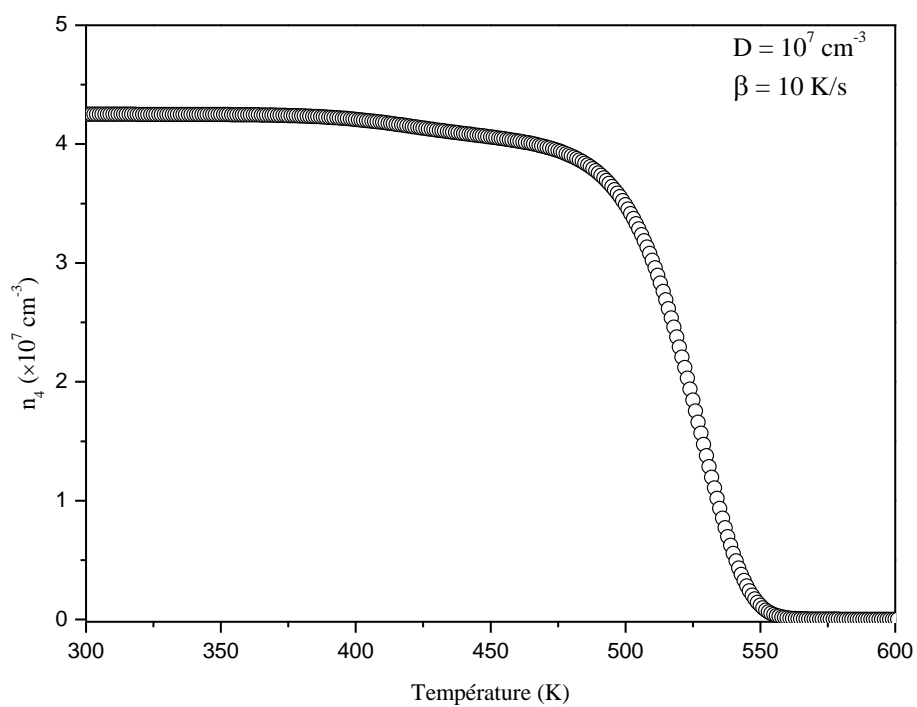
(a)



(b)



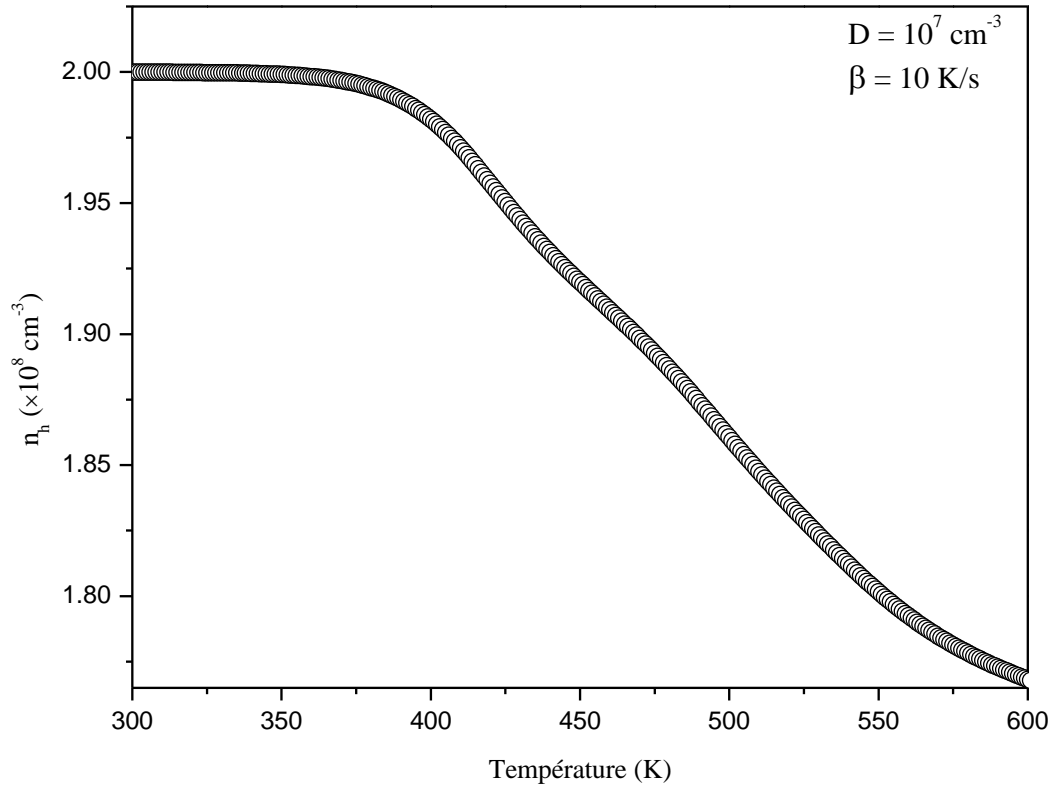
(c)



(d)

**Figure IV-5 :** Variation de la concentration des électrons dans les différents pièges à électrons en fonction de la température  $T$ .

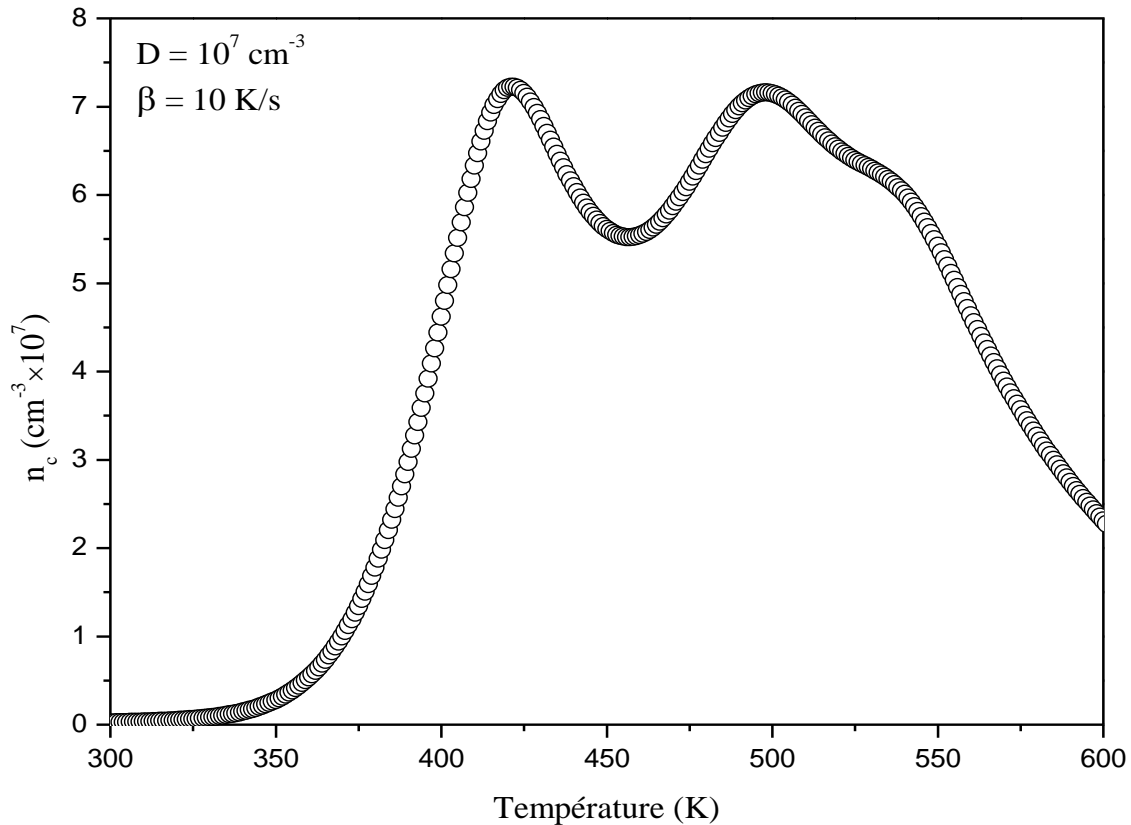
La figure IV-6, présente la variation de la concentration des trous qui se trouvent dans le centre de recombinaison  $n_h$  en fonction de la température  $T$ . À partir de cette figure, nous observons que la concentration des trous diminue au fur et à mesure que la température augmente. Cette diminution peut être expliquée par l'augmentation de la probabilité de recombinaison.



**Figure IV-6 :** Variation de la concentration ( $n_h$ ) des trous dans le centre de recombinaison en fonction de la température  $T$ .

La variation de la concentration des électrons dans la bande de conduction ( $n_c$ ) en fonction de la température est représentée dans la figure ci-dessous (Figure IV-7).

A partir de cette figure, nous observons la forte relation entre la concentration des électrons dans la bande de conduction et l'intensité de thermoluminescence, nous pouvons constater que l'intensité de thermoluminescence est directement proportionnelle avec les électrons libres dans la bande de conduction  $I_{TL} \propto n_c$ .

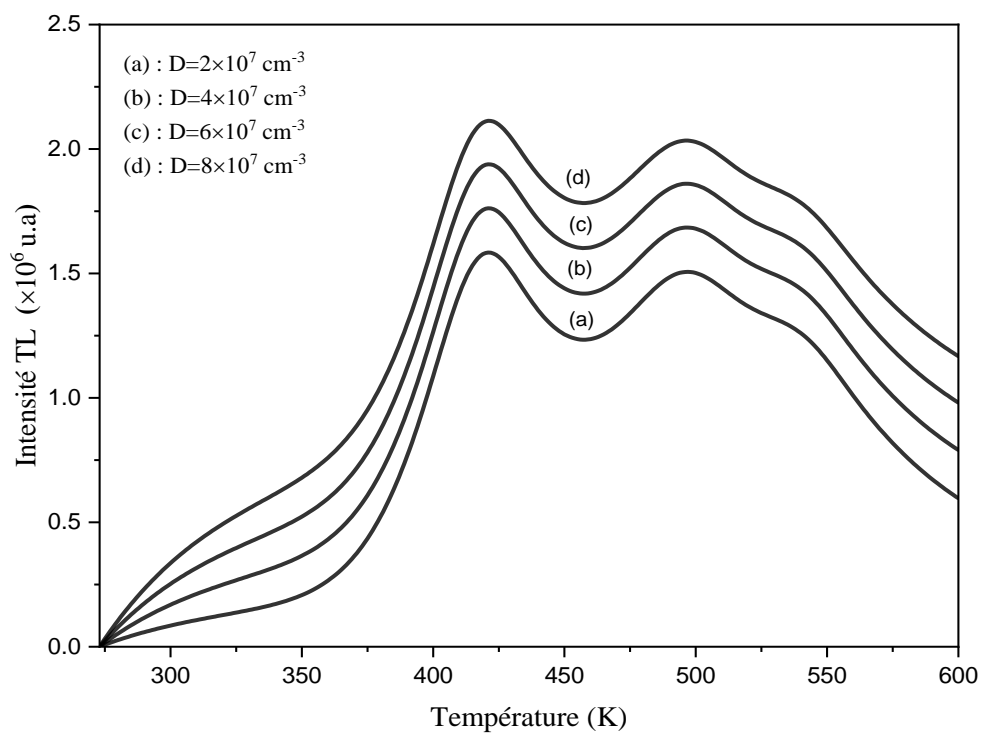


**Figure IV-7 :** Variation de la concentration des électrons dans la bande conduction  $n_c$  en fonction de la température  $T$ .

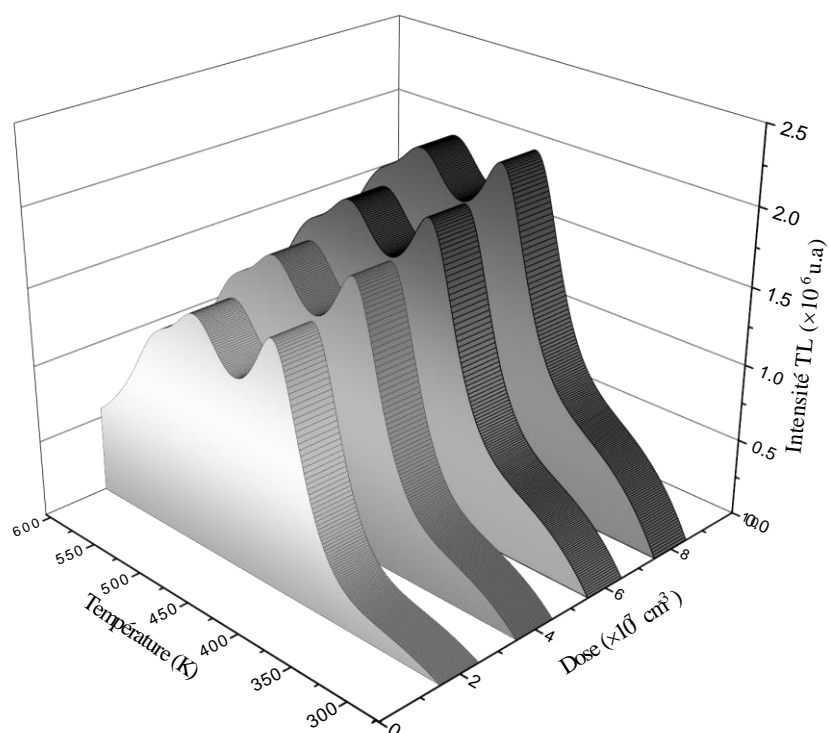
#### IV.4.4. Linéarité de la dose (dose réponse)

Afin de voir les propriétés dosimétriques du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ , des échantillons de ce dernier ont été exposés à différentes doses d'irradiation. Les doses choisies allant de  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  à  $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . La figure ci-dessous (Figure IV-8) montre la variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation. La vitesse de chauffage utilisée dans cette simulation (10 K/s) a été similaire à celle utilisée expérimentalement. À partir de cette figure, nous observons que l'intensité de thermoluminescence augmente suite à l'augmentation de la dose d'irradiation appliquée à l'échantillon. Cette augmentation est due à la croissance du taux de génération des paires électron-trou.

La figure IV-9 montre, une présentation 3D de la variation de l'intensité I-TL en fonction de la température pour des différentes doses d'irradiation.

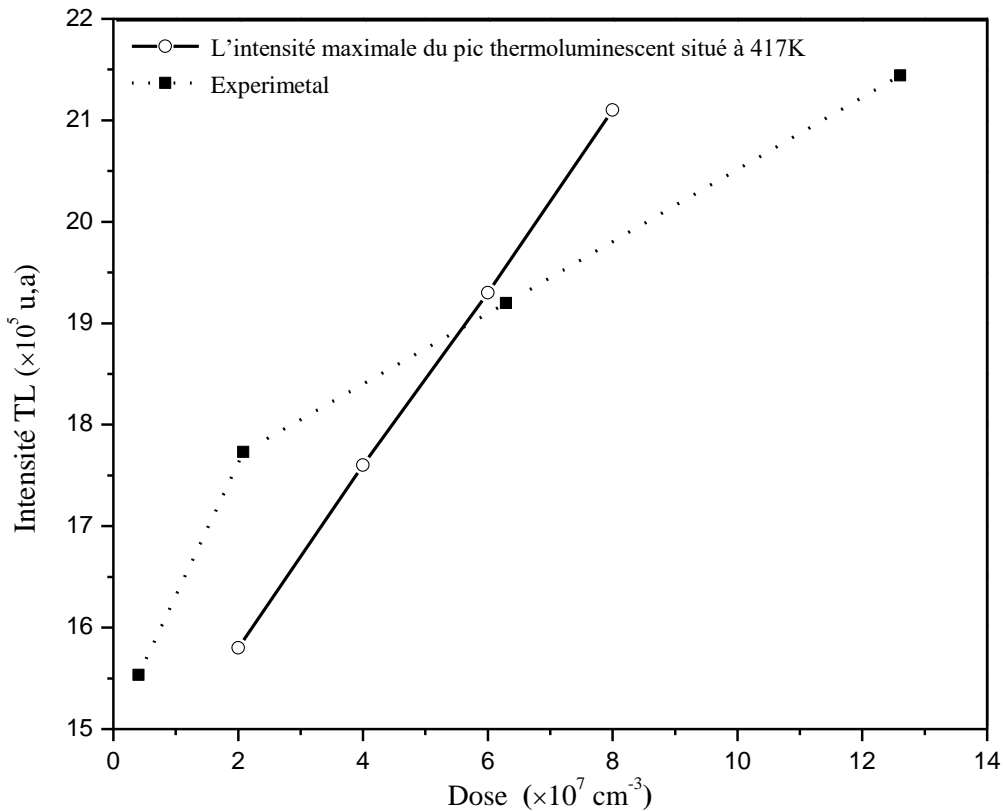


**Figure IV-8 :** Variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.



**Figure IV-9 :** Présentation 3D de la variation de l'intensité de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation.

La réponse de thermoluminescence est directement liée à la dose absorbée par un matériau. Ce matériau est considéré comme un bon dosimètre TL lorsque sa réponse à la dose absorbée est linéaire sur une large plage de doses. Cette réponse pour le pic I-TL principal (417 K) est représentée dans la figure ci-dessous (Figure IV-10). On peut constater que le  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  a une excellente réponse dans cette gamme de dose.



*Figure IV-10 : Variation de l'intensité de thermoluminescence TL en fonction de la dose d'irradiation.*

#### IV.5. Conclusion

Les résultats de thermoluminescence d'aluminate de lanthane ( $\text{LaAlO}_3$ ) dopé Carbon (C) obtenus par l'exécution de notre programme semblent très satisfaisants et en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Nous avons développé une interface graphique qui permet au chercheur de simuler plus rapidement les courbes de thermoluminescence expérimentale, avec la possibilité de sauvegarder les résultats pour une nouvelle utilisation.

# Conclusion Générale

---

## Conclusion Générale

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit avaient pour but de modéliser et d'expliquer les mécanismes de thermoluminescence dans l'aluminate de lanthane dopé carbone ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ). Le modèle choisi pour effectuer cet objectif contient quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison.

Dans cette étude ; l'obtention des pics isolés a été effectué par la déconvolution de la courbe I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ , pour cette raison nous avons utilisé les trois ordres de cinétique : cinétiques du premier ordre, cinétiques du deuxième ordre et la cinétique d'ordre général [Kitis.1998, Kitis.2000].

La déconvolution montre l'apparition de quatre pics isolés situés respectivement à 372, 417, 474 et 549 K. Chaque pic I-TL isolé correspond à un centre piège à électron dans la bande interdite du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .

Après l'obtention des pics isolés, nous avons déterminé les paramètres de piège, tels que l'énergie d'activation, l'ordre de cinétique et le facteur de fréquence pour chaque pic. Deux méthodes d'extraction ont été utilisées: la méthode de Chen [Chen.1969] et la méthode de Rasheedy [Rasheedy.1996].

L'ensemble des équations différentielles présenté dans ce travail ont été résolu numériquement par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 «RK-4».

Après l'insertion de l'ensemble de paramètres de pièges et l'exécution de notre programme, nous avons réussi à reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ .

Nous avons également étudié puis discuté la variation de la concentration des populations dans les centres pièges à électrons.

Au cours de cette étude, nous avons développé des interfaces graphiques qui peuvent être utilisées pour faciliter le processus de simulation du phénomène de thermoluminescence (déconvolution de la courbe I-TL, extraction des paramètres de piège, reproduction de la courbe I-TL,...etc.)

Les résultats obtenus par modélisation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux dans la littérature. Une très bonne superposition entre la courbe simulée et la courbe



expérimentale a été remarqué. Le phénomène de vidage thermique des pièges a été étudié et expliqué dans ce travail.

Afin de voir l'influence de la dose d'irradiation sur la courbe I-TL du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ , Nous avons tracé la variation de l'intensité I-TL pour différentes doses allant du  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  à  $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Nous avons remarqué une excellente réponse dans cette gamme de dose pour le pic I-TL principal (417 K). Ce résultat confirme la candidature du  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  dans le domaine de la dosimétrie médicale.

# Références Bibliographiques

---

## Références Bibliographiques

### A

[Adirovitch.1956] Adirovitch, E. I. (1956). La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins. *Journal de Physique et le Radium*, 17 (8-9), 705-707. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:01956001708-9070500>.

[Akselrod.1990] Akselrod, M. S., Kortov, V. S., Kravetsky, D. J., & Gotlib, V. I. (1990). Highly sensitive thermoluminescent anion-defect alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C single crystal detectors. *Radiation protection dosimetry*, 33(1-4), 119-122. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a080771>.

[Aitken.1985] Aitken, M. J. (1985). Thermoluminescence dating: past progress and future trends. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 10(1-2), 3-6. [https://doi.org/10.1016/0735-245X\(85\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0735-245X(85)90003-1).

[Alves.2018] Alves, N., Kadari, A., Ferraz, W. B., & de Faria, L. O. (2018). Thermoluminescence of LaAlO<sub>3</sub>: C crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 153, 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.10.018>.

### B

[Binder.1968] Binder, W., Disterhoft S., & Cameron J. R. (1968). 2nd International Conference on Luminescence Dosimetry. Gatlinburg.

[Bohun.1954] Bohun, A. (1954). Thermoemission und Photoemission von Natriumchlorid. *Czechoslovak Journal of Physics*, 4, 91-93. <https://doi.org/10.1007/BF01688114>.

[Booth.1954] Booth, A. H. (1954). Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima. *Canadian Journal of Chemistry*, 32(2), 214-215. <https://doi.org/10.1139/v54-027>.

[Boyle.1663] Boyle, R. (1663). *Register Roy. Soc.*

[Bube.1960] Bube, R.H. (1960). *Photoconductivity of Solids*, John Wiley & Sons.

[Burgkhardt.1977] Burgkhardt, B., Singh, D., & Piesch, E. (1977). High-dose characteristics of CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> thermoluminescent dosimeters. *Nuclear Instruments and Methods*, 141(2), 363-368. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(77\)90788-1](https://doi.org/10.1016/0029-554X(77)90788-1).

## C

[Cameron.1968] Cameron, I.R., Suntharalingam, N., & Kenney, G.N. (1968). *Thermoluminescence Dosimetry*, University Wisconsin Press.

[Chen.1969] Chen, R. (1969). Glow Curves with General Order Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(1969), 1254–1257. <https://doi.org/10.1149/1.2412291>.

[Chen.1981] Chen, R., & Krish, Y. (1981). *Analysis of thermally stimulated processes*. Pergamon Press.

[Chen.2004] Chen, T., & Fung, K. (2004). A and B-site substitution of the solid electrolyte LaGaO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> with the alkaline-earth oxides MgO and SrO. *Journal of Alloys and Compounds*, 368, 106-115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.059>.

[Chen.2011] Chen, R., & Pagonis, V. (2011). Thermally and Optically stimulated luminescence. *John Wiley and Sons Ltd*.

[Chung.2005] Chung, K. S., Choe, H. S., Lee, J. I., Kim, J. L., & Chang, S. Y. (2005). A computer program for the deconvolution of thermoluminescence glow curves. *Radiation Protection Dosimetry*, 115(1-4), 343-349. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.03.026>.

[Cruse.1975] Cruse, K. W., & Gammage, R. B. (1975). Improvements in the use of ceramic BeO for TLD. *Health physics*, 29(5), 739-746. <https://doi.org/10.1097/00004032-197511000-00014>.

## D

[Daniels.1953] Daniels F., Boyd C.A., & Saunders D.F. (1953). Thermoluminescence as a Research Tool. *American Association for the Advancement of Science*, 117(3040), 343-349. <https://doi.org/10.1126/science.117.3040.343>.

[Daniels.1954] Daniels, F., & Rieman, W.P. (1954). *Final Report Project No. 4-12-80-001*. U.S. Army Procurement Agency.

[Dixon.1974] Dixon, R. L., & Ekstrand, K. E. (1974). The systematics of thermoluminescence in rare earth activated sulfate lattices. In Proceedings of the fourth international conference on luminescence dosimetry, Krakow-Poland, 27-31 August 1974.

## F

[Fairchild.1978] Fairchild, R. G., Mattern P. L., Lengweiler K., J., & Levy, P. W. (1978). Thermoluminescence of LiF TLD-100: Glow-curve kinetics. *Journal of Applied Physics*, 49, 4523-4533. <https://doi.org/10.1063/1.325461>.

[Furetta.1998] Furetta, C., & Weng, P.S. (1998). *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific Publishing Company.

## G

[Garlick.1945] Garlick, G.F.J., & Wilkins, M.H.F. (1945). Short period phosphorescence and electron traps Proc. Roy. Soc. Lond., 184-408. <http://doi.org/10.1098/rspa.1945.0026>.

[Garlick.1948] Garlick, G. F. J., & Gibson, A. F. (1948). The electron trap mechanism of luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors. *Proceedings of the Physical Society*, 60(6), 574-590. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/60/6/308>.

[Gonzalez.2007] Gonzalez, P.R., Furetta, C., Calvo, B.E., Gaso, M.I., & Cruz-Zaragoza, E. (2007). Dosimetric characterization of a new preparation of BaSO<sub>4</sub> activated by Eu ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 260(2), 685-692. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.04.155>.

## H

[Haering.1960] Haering, R. R., & Adams, E. N. (1960). Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductors. *Physical Review*, 117(2), 451. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.451>.

[Halperin.1960] Halperin, A., & Braner, A.A. (1960). Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review*, 117(2), 408-415. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.408>.

[Heleen.2019] Heleen, V.G., & Marijn A.V.H. (2019). Structural and Electronic Properties of Frenkel and Schottky Defects at the MgO {100} Surface: Spin Polarization, Mid-Band Gap States, and Charge Trapping at Vacancy Sites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(23), 14408-14420. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01908>.

[Horowitz.1995] Horowitz, Y. S., & Yossian, D. (1995). *Computerised glow curve deconvolution: application to thermoluminescence dosimetry (Vol. 60)*. Nuclear Technology Publ.

## I

[ICRU.2011] ICRU, Report No 85. (2011). *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements*. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/jicru/ndr012>.

## J

[Jiang.2010] Jiang, L.H., Zhang, Y.L., Li, C.Y., Hao, J.Q., & Su, Q. (2010). Thermoluminescence studies of  $\text{LiSrBO}_3:\text{RE}^{3+}$  (RE=Dy, Tb, Tm and Ce). *Applied Radiation and Isotopes*, 68(1), 196-200. <https://doi:10.1016/j.apradiso.2009.10.001>.

[Jimonet.2007] Jimonet, C., & Métivier, H. (2007). *Personne compétente en radioprotection – Principes de radioprotection – réglementation*. Edition EDP Sciences.

## K

[Kadari.2010] Kadari, A., & Kadri, D. (2010). Numerical model for thermoluminescence of MgO. *Physica B: Condensed Matter*, 405(23), 4713-4717. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.062>.

[Kadari.2013] Kadari, A., Faria, L.O., Kadri, D., Khaidukov, & N.M. (2013). Modeling of the TL response of  $\text{K}_2\text{YF}_5$  for different concentrations of  $\text{Tb}^{3+}$  ions. *Journal of Luminescence* 143, 574-578. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.06.018>.

[Kadari - Kadri.2015] Kadari, A., & Kadri, D. (2015). New numerical model for thermal quenching mechanism in quartz based on two-stage thermal stimulation of thermoluminescence model. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(6), 798–802. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.027>.

[Kadari.2015] Kadari, A., Mostefa, R., Marcuzzó, J., & Kadri, D. (2015). Mathematical study of the thermoluminescence process in  $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Tb}^{3+}$ . *Radiation protection dosimetry*, 167(4), 437–442. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu364>.

[Kadari.2016] Kadari, A., Khaidukov, N.M., Mostefa, R., Silva, E.C., & Faria, L.O. (2016). Trapping parameters determination and modeling of the thermoluminescence process in  $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Dy}^{3+}$ . *Optik*, 127, 3959-3963. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.01.097>.

[Kadari- Kadri.2016] Kadari, A., Kadri, D., Khaidukov, N.M., Alves, N., & Faria, L.O. (2016). Study of the thermoluminescence mechanisms in  $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{Dy}$  crystals. *Optics*, 127(15), 6009-6014. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.079>.

[Kadari - Pascu.2016] Kadari, A., Pascu, A., Timar-Gabor, A., Simon, V., & Kadri, D. (2016). Trapping parameters determination and modeling of the thermoluminescence process in  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  vitroceraamics doped with different  $\text{Y}_2\text{O}_3$  concentrations. *Optik*, 127, 6162-6171. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.046>.

[Kaur.2014] Kaur, J., Singh, D., Dubey, V., Suryanarayana, N. S., Parganiha, Y., & Jha, P. (2014). Review of the synthesis, characterization, and properties of  $\text{LaAlO}_3$  phosphors. *Research on Chemical Intermediates*, 40(8), 2737-2771. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1126-z>.

[Kitis.1998] Kitis, G., Gomez-Ros, J. M., & Tuyn, J. W. N. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31(19), 2636–2641. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>.

[Kitis.2000] Kitis, G., & Gomez-Ros, J. M. (2000). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for mixed order of kinetics and continuous trap distribution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 440(1), 224-231. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(99\)00876-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(99)00876-1).

[Kittel.2004] Kittel, C. (2004). *Introduction to solid state physics (8th ed.)*. John Wiley & Sons.

[Kossel.1954] Kossel, W., Mayer, U., & Wolf, H.C. (1954). Simultan-Dosimetrie von Strahlungs-feldern im lebenden Objekt. *Naturwissenschaften*, 41, 209 <https://doi.org/10.1007/BF00623019>.

[Kron.1999] Kron, T. (1999). Applications of thermoluminescence dosimetry in medicine. *Radiation protection dosimetry*, 85(1-4), 333-340. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032865>.

## L

[Lal.1998] Lal, K. (1998). Real structure of real crystals. *Proceedings-Indian National Science Academy Part A*, 64, 609-636.

[Lavakumar.2017] Lavakumar, A. (2017). *Concepts in Physical Metallurgy*. Morgan & Claypool Publishers.

[Liu.2009] Liu, X., Yan, L., & Lin, J. (2009). Synthesis and Luminescent Properties of LaAlO<sub>3</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE=Tm, Tb) Nanocrystalline Phosphors via a Sol—Gel Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19), 8478-8483. <https://doi.org/10.1021/jp9013724>.

[Liu.2014] Liu, P., Xing, W., Cheng, X., Li, D., Li, Y., & Chen, X.Q. (2014). Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in  $\alpha$ -Fe: Interactions and associated carbon diffusion from first-principles calculations. *Physical Review B*, 90(2), 024103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024103>.

[Luo.2015] Luo, S., & Daoud, W. A. (2015). Recent progress in organic–inorganic halide perovskite solar cells: mechanisms and material design. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(17), 8992-9010. <https://doi.org/10.1039/C4TA04953E>.

## M

[Mckeever.1985] Mckeever, S.W.S. (1985). *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge University.

[McKeever.1997] McKeever, S. W. S., & Chen, R. (1997). Luminescence models. *Radiation Measurements*, 27(5-6), 625-661. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00203-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00203-5).

[McKeever.1998] McKeever, S. W. S. (1985). Thermoluminescence of solids. *Cambridge University Press*.

[Mehta.1976] Mehta, S. K., & Sengupta, S. (1976). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor for thermoluminescence dosimetry. *Health physics*, 31(2), 176-177. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/21/6/006>.

[Moharil.1982] Moharil, S. V. (1982). On the General-Order Kinetics in Thermoluminescence. *physica status solidi (a)*, 73(2), 509-514. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210730226>.

[Mostefa.2016] Mostefa, R., Kadari, A., Hiadsi, S., & Kadri, D. (2016). Modeling of the concentration quenching of thermoluminescence in dolomite using the 5TOR model. *Optik*, 127, 368-370. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.061>.

[Mott.1940] Mott, N.F., & Gurney, R.W. (1940). *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Clarendon P.

## N

[Nagpal.1981] Nagpal, J. S., Kathuria, V. K., & Bapat, V. N. (1981). Some studies of thermoluminescent MgF<sub>2</sub> phosphors. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 32(3), 147-151. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(81\)90105-8](https://doi.org/10.1016/0020-708X(81)90105-8).

[Nakajima.1972] Nakajima, T. (1972). Optical and thermal effects on thermoluminescence response of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Tb) and CaSO<sub>4</sub> (Tm) phosphors. *Health physics*, 23(2), 133-136. <https://doi.org/10.1097/00004032-197208000-00001>.

[Nakajima.1978] Nakajima, T., Murayama, Y., Matsuzawa, T., & Koyano, A. (1978). Development of a new highly sensitive LiF thermoluminescence dosimeter and its applications. *Nuclear Instruments and Methods*, 157(1), 155-162. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(78\)90601-8](https://doi.org/10.1016/0029-554X(78)90601-8).

## O

[Oldenberg.1705] Oldenberg, H. (1705). *Phil. Trans. Abrdg.*

## P

[Pagonis.2006] Pagonis, V., Kitis, G., & Fureta, C. (2006). *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. Springer.

[Pagonis.2010] Pagonis, V., Ankjærgaard, C., Murray, A. S., Jain, M., Chen, R., Lawless, J., & Greilich, S. (2010). Modelling the thermal quenching mechanism in quartz based on time-



resolved optically stimulated luminescence. *Journal of luminescence*, 130(5), 902-909. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.12.032>.

[Porfianovitch.1954] Porfianovitch, I. A. (1954). Expressions for Evaluating the Kinetic Parameters. *Journal of Experimental and Theoretical Physics. USSR* 26:696-702.

[Puchalska.2006] Puchalska, M., & Bilski, P. (2006). GlowFit—a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution. *Radiation Measurements*, 41(6), 659-664. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.03.008>.

## R

[Randall.1945] Randall, J.T., & Wilkins, M.H.F. (1945). Phosphorescence and electron traps - I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 184, 365 - 389. <https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0024>.

[Rasheedy.1996] Rasheedy, M.S. (1996). A new method for obtaining the trap parameters of complex thermoluminescence glow peaks. *Journal of Physics D*, 29, 1340-1344. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/29/5/032>.

[Runge.1895] Runge, C. (1895). Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen. *Mathematische Annalen*, 46, 167-78. <https://doi.org/10.1007/BF01446807>.

## S

[Sankaran.1982] Sankaran, A. V., Nambi, K. S. V., & Sunta, C. M. (1982). *Current status of thermoluminescence studies on minerals and rocks*. Bhabha Atomic Research Centre.

[Sankaran.1983] Sankaran, A. V., Nambi, K. S. V., & Sunta, C. M. (1983). Progress of thermoluminescence research on geological materials. *Proceedings-Indian National Science Academy. Part A, Physical Sciences*, 49(1), 18-112.

[Santiago.2001] Santiago, M., Grasseli, C., Caselli, E., Lester, M., Lavat, A., & Spano, F. (2001), Thermoluminescence of SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy. *Physica Status Solidi (A)*, 185, 285-289. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200106\)185:2<285::AID-PSSA285>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200106)185:2<285::AID-PSSA285>3.0.CO;2-9).

[Seeley.1975] Seeley, M.A. (1975). Thermoluminescent dating in its application to archaeology: A review. *Journal of Archaeological Science*, 2(1), 17-43. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(75\)90044-8](https://doi.org/10.1016/0305-4403(75)90044-8).

[Steele.2016] Steele, E. A. (2016). Surface Characterization of Lanthanum Aluminate (LaAlO<sub>3</sub>) (Doctoral dissertation, Northwestern University Evanston, Illinois).

## T

[Terjung.1970] Terjung, W.H. (1970). A global classification of solar radiation. *Solar Energy*, 13(1), 67-81. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(70\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(70)90008-3).

[Tochilin.1969] Tochilin, E., Goldstein, N., & Miller, W. G. (1969). Beryllium oxide as a thermoluminescent dosimeter. *Health physics*, 16(1), 1-7. <https://doi.org/10.1097/00004032-196901000-00001>.

[Townsend.1973] Townsend, P. D., & Kelly J. C. (1973). *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Crane Russak.

## V

[Vij.1998] Vij, D.R. (1998). *Luminescence of Solids*. Plenum Press.

## X

[Xiong.2008] Xiong, K., Robertson, J., & Clark, S. J. (2008). Electronic defects in LaAlO<sub>3</sub>. *Microelectronic Engineering*, 85(1), 65-69. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.181>.

## Y

[Yamashita.1971] Yamashita, T., Nada, N., Onishi, H., & Kitamura, S. (1971). Calcium sulfate activated by thulium or dysprosium for thermoluminescence dosimetry. *Health physics*, 21(2), 295-300. <https://doi.org/10.1097/00004032-197108000-00016>.

[Yang.1990] Yang, W. H., Hou, D. S., Li, C. Z., Fan, H., & Zhang, H. Y. (1990). LaAlO<sub>3</sub> single crystal substrate for epitaxial superconducting thin films. *Solid state communications*, 75(5), 421-424. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90593-Z](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90593-Z).

[Yazici.2006] Yazici, A., Dog'an, M., Kafadar, V.E., & Toktamış, H. (2006). Thermoluminescence of undoped and Ce-doped BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions with Materials and Atoms*, 246, 402-408. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.12.052>.

# Annexe

---

La programmation des interfaces  
graphiques

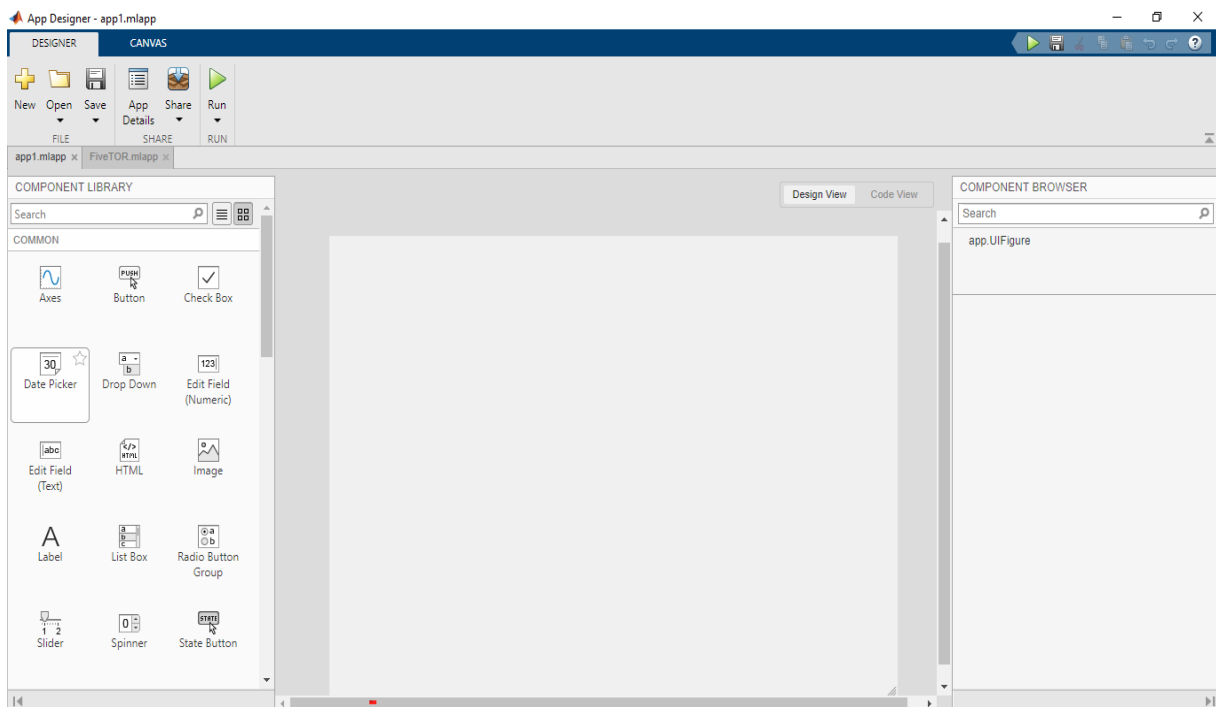
## A.1. Introduction

Une interface graphique est un affichage graphique permettant à l'utilisateur d'effectuer des tâches interactives, rendant compte des résultats d'interaction avec l'utilisateur et le contenant des objets graphiques : menus, barre d'outils, boutons, liste déroulante, axes. Dans cette annexe, Nous allons présenter trois interfaces graphiques originales et innovantes, que nous avons développées par l'outil *App Designer* dans l'environnement de *Matlab*.

## A.2. Création d'applications (MATLAB App Designer)

*App Designer* est un environnement de développement interactif pour créer des applications de qualité professionnelle sans être développeur logiciel. *App Designer* propose des composants standard comme des boutons, des cases à cocher, des arbres, des listes déroulantes, des onglets et des panneaux, permettant de contrôler et d'organiser des interfaces utilisateur (Figure A-1). Il nous a permet de distribuer des applications en les empaquetant dans des fichiers d'installation directement à partir de la barre d'outils *App Designer*, ou en créant une application de bureau ou Web autonome (nécessite *MATLAB Compiler*).

Grâce à cet outil, trois interfaces graphiques ont été développées pour améliorer et faciliter le processus de simulation dans le domaine de thermoluminescence. Nous expliquerons en détail chacun de ces interfaces dans les sections suivantes.



*Figure A-1 : La page de démarrage de MATLAB App Designer.*

### A.3. L'interface TLFit

#### A.3.1. Présentation

L'application *TLFit* est un outil de déconvolution d'une courbe de thermoluminescence, *TLFit* permet d'effectuer des approximations cinétiques du premier ordre (1OK), du deuxième ordre (2OK) et de l'ordre général (GOK) de Kitis et al. [Kitis.1998, Kitis.2000] qui s'appliquent dans la déconvolution. L'intensité TL des pics déconvolues est donnée par les trois équations mentionnées dans le chapitre III (Eqs III.1–III.3).

*TLFit* a été développé afin de faciliter le processus de déconvolution des courbes I-TL pour les chercheurs dans le domaine de la simulation et la modélisation. *TLFit* est une interface libre pour la déconvolution des courbes I-TL expérimentales. Elle a été développée par l'outil *App Designer* dans l'environnement de *Matlab*. De plus, *TLFit* fonctionne sur une grande variété de systèmes d'exploitation (Linux, Windows et MacOS).



*Figure A-2 : Interface graphique TLFit.*

#### A.3.2. Installation et configuration

L'interface *TLFit* est supportée par les systèmes d'exploitation :

- Linux avec compilateur gcc.
- Windows 7/8.1/10 avec Microsoft Visual C++.

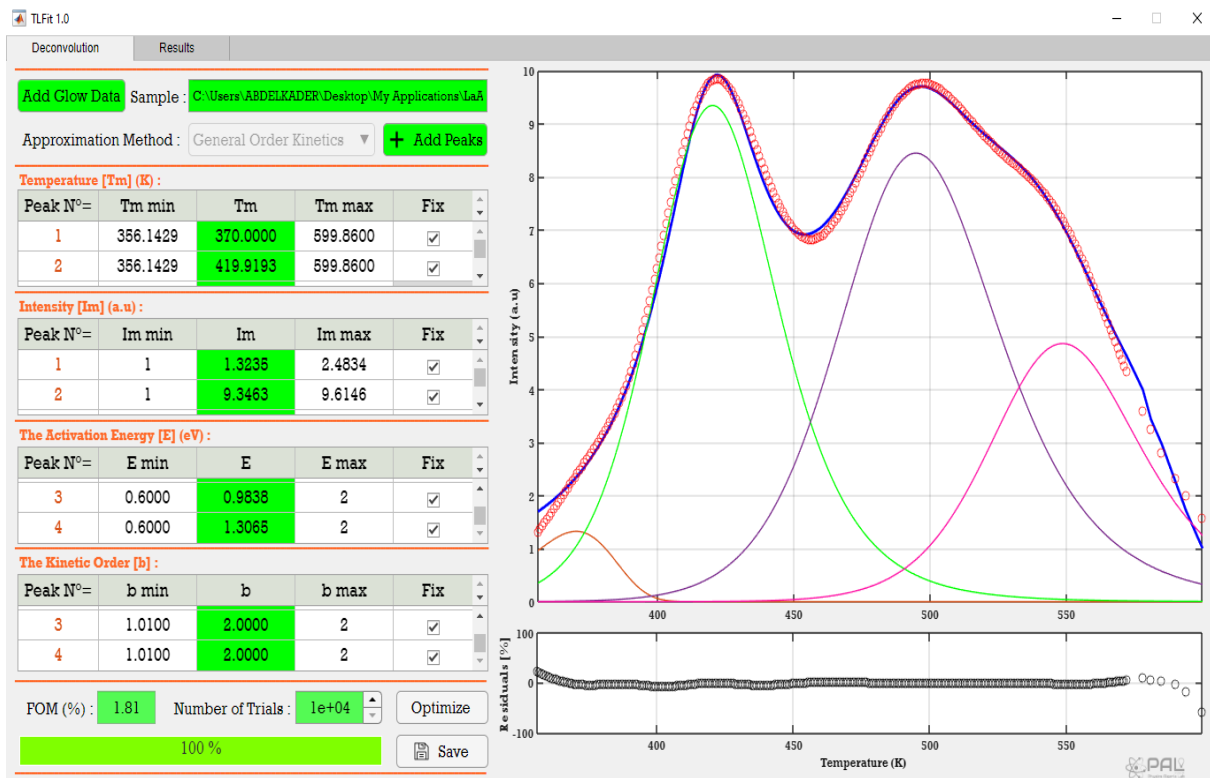
Si le programme *Matlab* n'est pas installé sur le système, l'utilisateur doit installer le compilateur *Matlab Runtime*. Le compilateur permet de partager des programmes *Matlab* sous forme d'applications autonomes et l'exécution d'applications dans n'importe quel système d'exploitation.

### A.3.3. Exploration des onglets de TLFit

Après la fin de l'installation de l'interface graphique *TLFit*, double-cliquez sur l'icône correspondante sur le bureau pour lancer l'application. La fenêtre principale constitue une plateforme pratique pour atteindre les différents onglets de l'interface *TLFit*. L'application est équipée d'une interface graphique conviviale. Pour obtenir le meilleur affichage sur le moniteur, il est recommandé d'utiliser la résolution de 1366x768 ou plus avec de petites polices.

La fenêtre principale de l'application se compose de deux onglets (Figure A-3) :

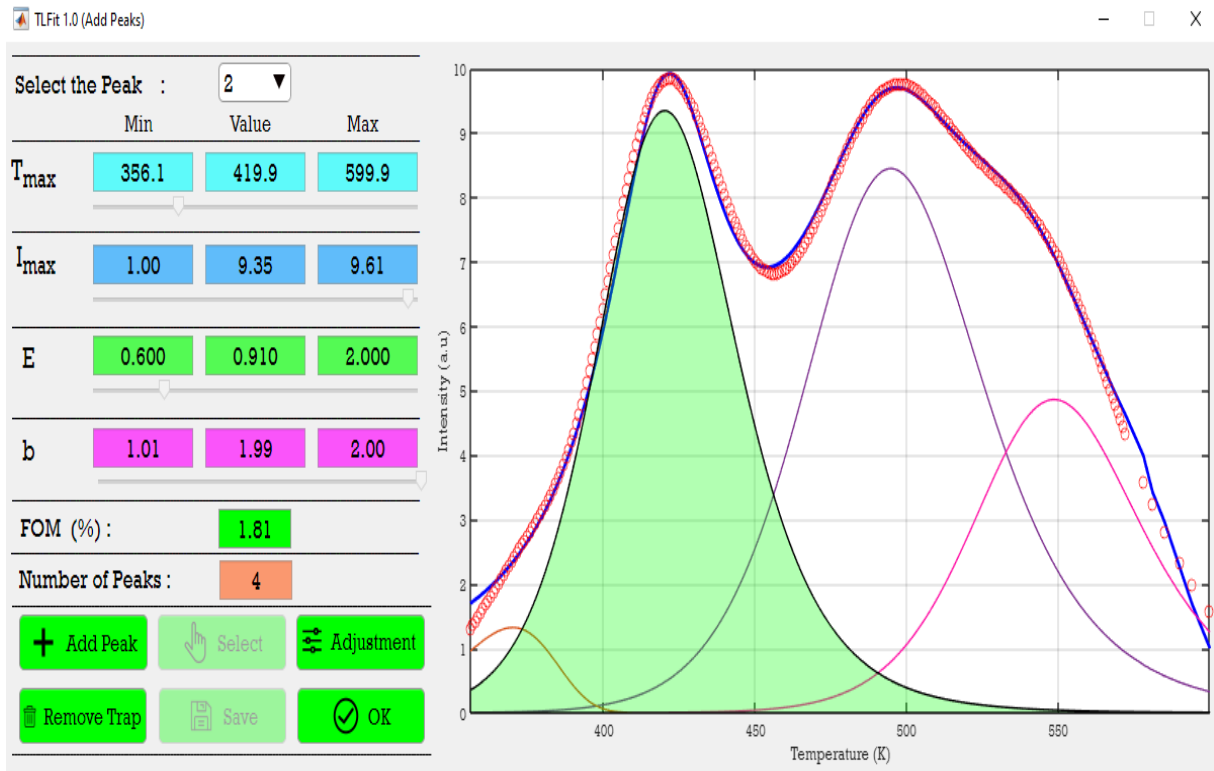
- Première onglet : *Deconvlution*
- Deuxième onglet : *Results*



**Figure A-3 :** La fenêtre principale de l'interface TLFit

- L'onglet pour déconvolution :

L'onglet de déconvolution contient deux panneaux. Un panneau opérationnel pour ouvrir le fichier de données expérimentales, déterminer la méthode d'approximation (1OK, 2OK, GOK), définir et ajuster les paramètres initiaux. Lorsque l'utilisateur clique sur le bouton "Add Peaks", une boîte de dialogue apparaît (Figure A-4).



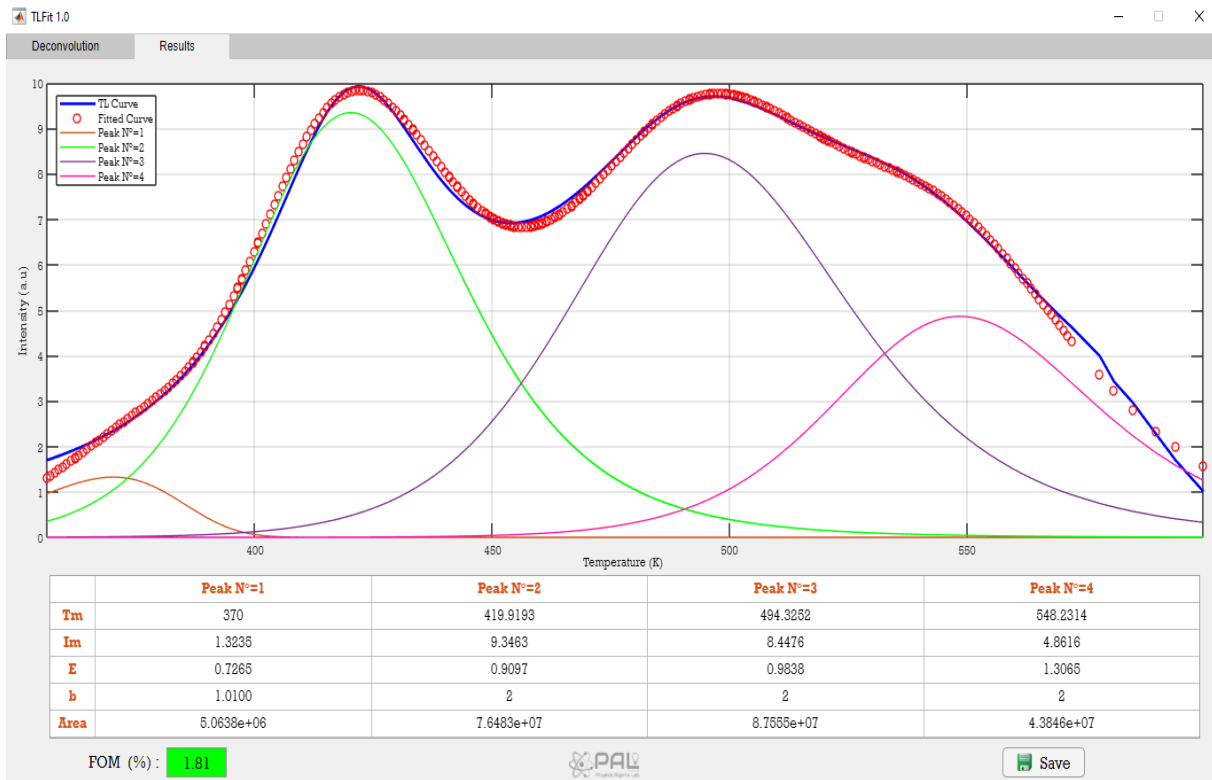
**Figure A-4 :** La fenêtre d'identification et d'ajustement des pics I-TL dans TLFit.

Les paramètres initiaux de déconvolution peuvent être facilement choisis à l'aide du graphique dans la fenêtre de dialogue. Le panneau opérationnel permet aussi afficher la valeur de FOM et le nombre d'itérations nécessaires pour optimiser la courbe ajustée.

Le deuxième panneau dans l'onglet de déconvolution contient deux graphes pour afficher les pics de déconvolution, la courbe I-TL expérimentale, la courbe I-TL simulée et la courbe des résidus.

- *L'onglet pour exporter les résultats :*

Le deuxième onglet (Résultats) contient tous les résultats finaux obtenus pendant le processus de déconvolution, comme la courbe ajustée optimisée finale, les pics ajustés et le tableau des paramètres cinétiques de chaque piège (Figure A-5). Pour tracer la courbe de thermoluminescence simulée et des pics particuliers, le fichier avec l'extension *.xlsx* est enregistré automatiquement après avoir appuyé sur un bouton "Save". L'utilisateur peut également spécifier un fichier pour enregistrer les données d'ajustement pour une utilisation ultérieure.



**Figure A-5** : L'onglet pour exporter les résultats dans l'interface TLFit.

### A.3.4. Procédure de déconvolution par l'interface TLFit

Pour créer une nouvelle déconvolution dans *TLFit*, cliquez sur "Add Glow data" sur l'onglet de déconvolution. Une petite fenêtre pop-up va s'ouvrir, sélectionnez le fichier de données expérimentale (Fichier de données - extension \*.xls ou \*.xlsx d'un maximum de 1000 lignes, au format de colonnes (deux colonnes : Température (K) - Intensité (u.a)).

Pour simuler un pic de thermoluminescence dans *TLFit*, l'utilisateur doit fournir un ensemble de paramètres initiaux, tels que la température du pic maximale ( $T_m$ ), l'intensité maximale du pic ( $I_m$ ), l'énergie d'activation ( $E$ ) et la valeur de l'ordre de cinétique ( $b$ ). Généralement, l'ajustement dépend beaucoup plus de la température du pic maximale ( $T_m$ ) que des autres paramètres [Afouxenidis.2012].

L'interface *TLFit* utilise une nouvelle méthode pour identifier les positions de température ( $T_m$ ) et d'intensité ( $I_m$ ) pour chaque pic I-TL, à l'aide d'un pointeur de la souris dans le graphique de la fenêtre du dialogue (Figure A-4)

Les autres paramètres peuvent être ajustés manuellement par les barres de défilement avant de démarrer la procédure de déconvolution dans la fenêtre du dialogue (Figure A-4).



Pour permettre à l'utilisateur d'obtenir un résultat d'ajustement optimal, l'interface *TLFit* fournit un protocole automatisé « trial-and-error » [Peng.2015], utilisant des paramètres aléatoires générés autour des valeurs initiales pour ajuster à plusieurs reprises la courbe de I-TL (le nombre maximum autorisé des essais aléatoires est spécifié par l'utilisateur). Les paramètres d'ajustement qui donnent les valeurs du FOM les plus basses seront traités comme des résultats d'ajustement optimaux.

#### A.4. L'interface TLAnalysis

##### A.4.1. Présentation

*TLAnalysis* est une interface graphique rapide et efficace. Elle a été développée pour déterminer les paramètres cinétiques à partir des pics ajustés de la courbe de I-TL. Elle a été développée par l'outil *App Designer* dans l'environnement de *Matlab* comme l'interface *TLFit*. Pour extraire les paramètres de piège en tant que l'énergie d'activation ( $E$ ), l'ordre de cinétique ( $b$ ) et le facteur de fréquence ( $s$ ), nous avons utilisé deux méthodes d'analyse : la méthode de Chen [Chen.1969] et la méthode de Rasheedy [Rasheedy.1996, Moharil.1982]. L'interface permet également d'afficher les paramètres de piège pour chaque pic avec des affichages graphiques clairs et faciles pour chaque méthode. De plus, l'interface peut comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.



*Figure A-6 : Interface graphique TLAnalysis.*

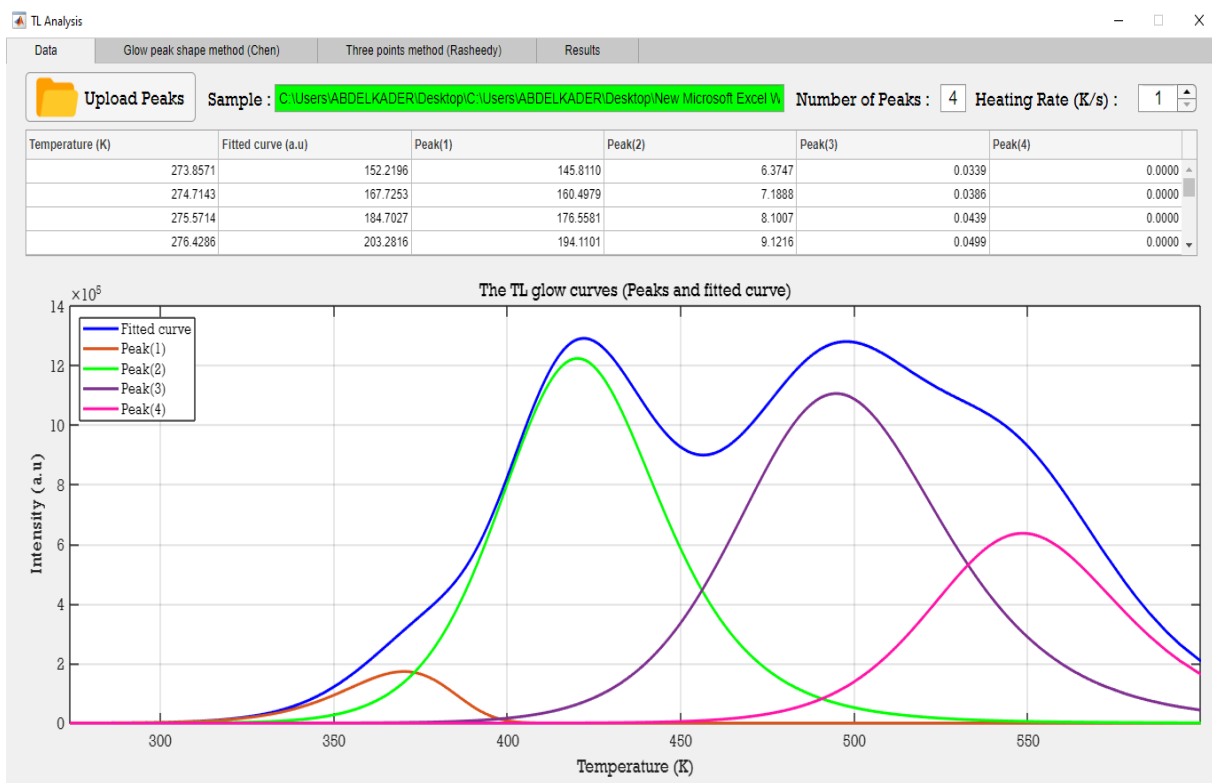
##### A.4.2. Installation et configuration

L'interface *TLAnalysis*, a été conçue dans le but d'utiliser dans tous les systèmes d'exploitation (Linux, Windows et MacOS). Comme l'interface de *TLFit* l'utilisateur doit installer le compilateur *Matlab Runtime* pour exécuter l'application.

### A.4.3. Exploration des onglets de TLAnalysis

La fenêtre de cette interface se compose de quatre onglets différents. Ces onglets apparaissent tout en haut de la fenêtre d'application, chaque onglet a une fonction particulière. Le premier onglet utilisé pour ouvrir le fichier de données des pics ajustés de la courbe I-TL, régler la vitesse de chauffage et tracer les courbes ajustés (Figure A-7). Le deuxième onglet affiche la méthode de Chen [Chen.1969], contient la forme géométrique du pic thermoluminescents et les paramètres de piège pour chaque pic (Figure A-8). Le troisième onglet affiche la méthode de Rasheedy [Rasheedy.1996, Moharil.1982], contient les surfaces sous la courbe de pic I-TL dans les trois points  $T_1$ ,  $T_m$  et  $T_2$  respectivement, cet onglet affiche également les paramètres de piège pour chaque pic (Figure A-9).

Les valeurs des paramètres obtenus sont listées dans des tableaux dans le quatrième onglet, l'utilisateur peut également enregistrer le fichier contenant les paramètres pour une utilisation ultérieure en appuyant sur le bouton "Save kinetic parameters" (Figure A-10).



**Figure A-7 :** Le premier onglet de l'interface TLAnalysis.

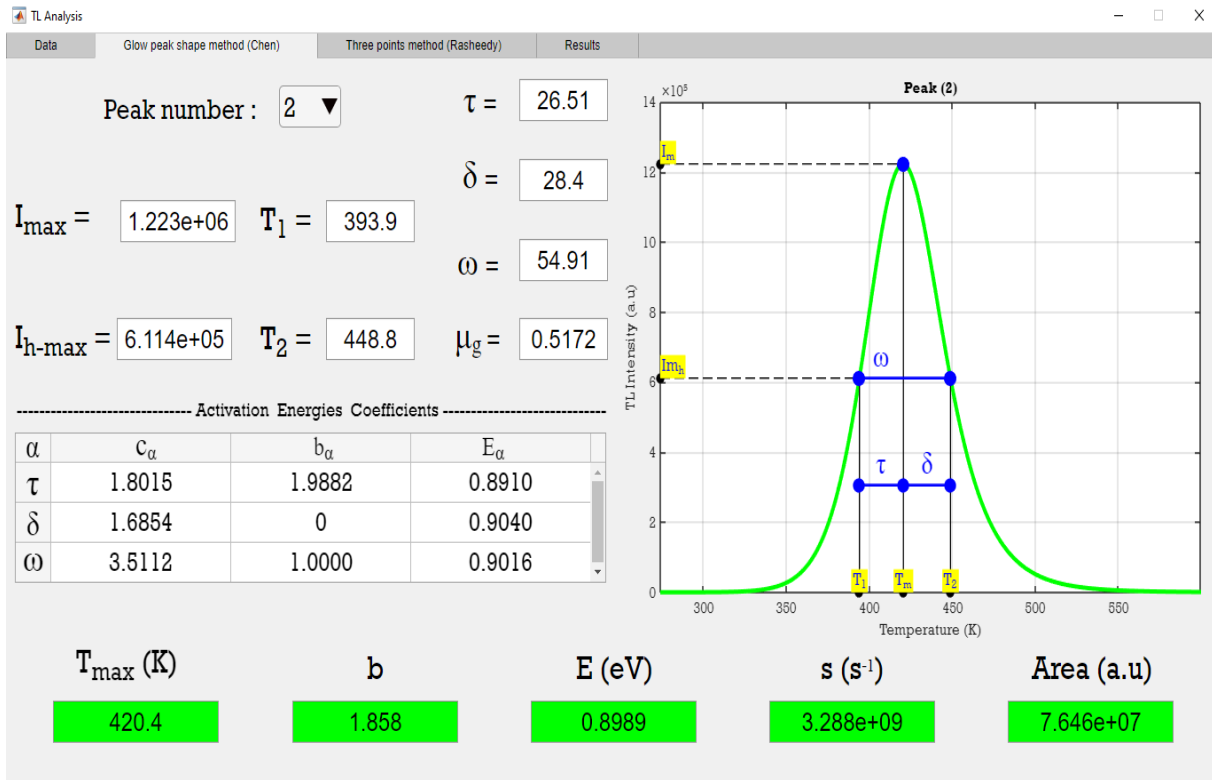


Figure A-8 : Le deuxième onglet de l'interface TLAnalysis (méthode de Chen).

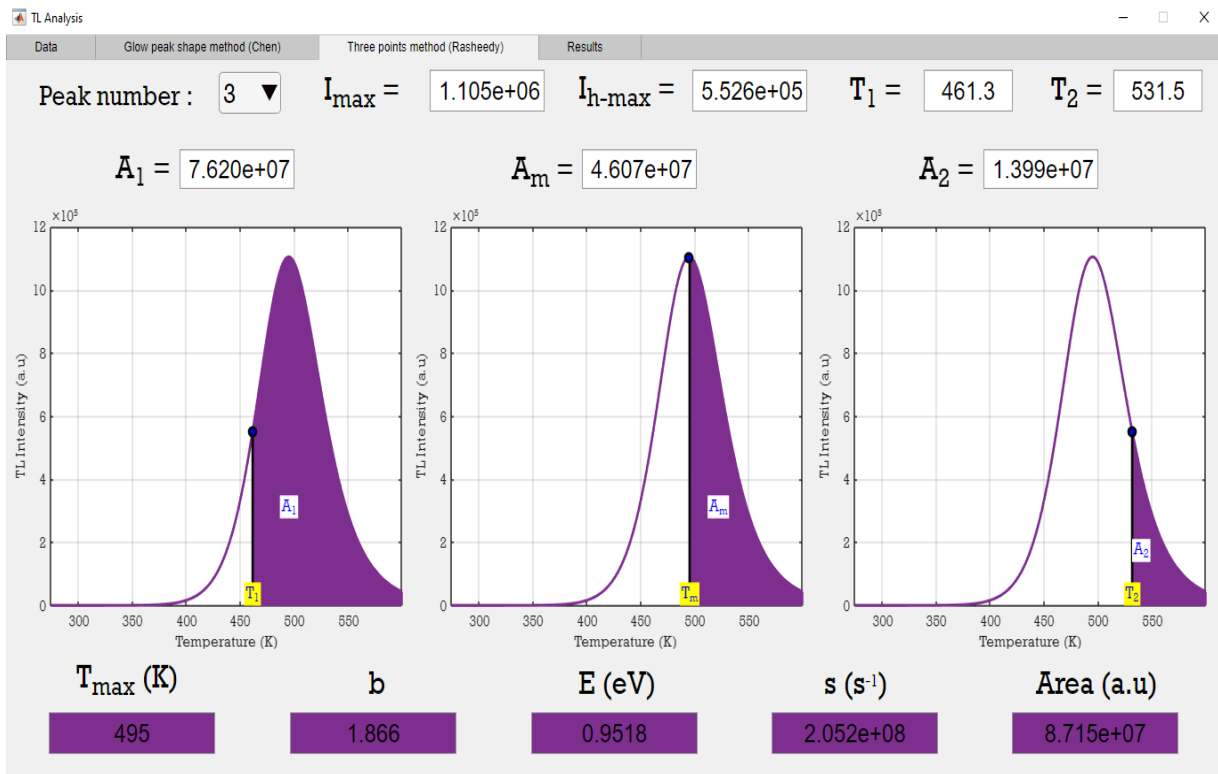


Figure A-9 : Le troisième onglet de l'interface TLAnalysis (méthode de Rasheedy).

-----Glow Peak Shape Method (Chen)-----

	Peak(1)	Peak(2)	Peak(3)	Peak(4)
Tmax	369.8572	420.4286	495.0000	548.1429
Imax	1.7280e+05	1.2229e+06	1.1051e+06	6.3629e+05
E	0.7614	0.8989	0.9749	1.3227
b	1.0574	1.8581	1.8875	1.9729
s	1.5238e+09	3.2875e+09	3.6083e+08	6.9319e+10
Area	7.1056e+06	7.6456e+07	8.7146e+07	4.3532e+07

-----Three-Points Method (Rasheedy)-----

	Peak(1)	Peak(2)	Peak(3)	Peak(4)
Tmax	369.8572	420.4286	495.0000	548.1429
Imax	1.7280e+05	1.2229e+06	1.1051e+06	6.3629e+05
E	0.7260	0.9082	0.9518	1.0705
b	1.0110	1.9989	1.8656	1.2144
s	4.8097e+08	4.2546e+09	2.0520e+08	2.8258e+08
Area	7.1056e+06	7.6456e+07	8.7146e+07	4.3532e+07

-----Methods Comparison-----

	Peak(1)	Peak(2)	Peak(3)	Peak(4)
dE	0.0354	0.0093	0.0231	0.2522
db	0.0464	0.1408	0.0219	0.7585
ds	1.0429e+09	9.6712e+08	1.5563e+08	6.9036e+10

Save kinetic parameters

**Figure A-10** : Le quatrième onglet de l'interface TLAnalysis (Résultats).

#### A.4.4. Procédure d'analyse par l'interface TLAnalysis

Pour préciser les paramètres de piège par l'interface TLAnalysis, Il faut suivre les étapes ci-dessous

- Dans l'onglet " Data ", cliquez sur le bouton " Upload Peaks " (Figure A-7) pour importer les pics bruts de la courbe I-TL avec les formats disponibles : \*.xls, \*.xlsx.
- Une fois le fichier de données téléchargées, l'application commence le processus d'analyse et à extraire les paramètres de piège
- Pour afficher les paramètres de piège qui ont été calculés par chaque méthode (Chen et Rasheedy), basculez sur les onglets " Glow peak shape " et " Three points " respectivement.
- Pour obtenir la comparaison entre les méthodes, basculez sur l'onglet " Results " et, dans le tableau ci-dessous, on note la différence entre les deux méthodes.
- Dans l'onglet " Data ", cliquez sur le bouton " Save kinetic parameters " pour enregistrer les résultats obtenus.

## A.5. L'interface 4T1R

### A.5.1. Présentation

*4T1R* c'est un outil complet de modélisation de données expérimentales et de mise en forme graphique fournissant tout un éventail de fonctionnalités (simulation numérique, ajustement d'une courbe I-TL, étude de la linéarité, ...) permettant de satisfaire aux exigences de qualité et aux besoins spécifiques de la communauté scientifique (chercheurs, étudiants, ...).

L'acronyme « 4T1R » en raison du nombre maximum de pièges et de centres de recombinaison qui pouvant être simulés par cette interface (Four Traps and One Recombination center). L'interface contient plusieurs avantages qui facilitent le processus de modélisation pour les chercheurs dans le domaine de thermoluminescence, telles que : sauvegarder des paramètres de piège, l'ajustement automatique des courbes et enregistrement des résultats obtenus.

Les courbes de thermoluminescence peuvent être générées à cette interface en résolvant numériquement l'ensemble d'équations différentielles (Eqs. IV.1 – IV.5). Le solveur Matlab ode45 a été utilisé pour résoudre ces équations.



*Figure A-11 : Interface graphique 4T1R.*

### A.5.2. Installation et configuration

Le logiciel *Matlab* n'étant pas "Open Source", il est nécessaire de disposer d'une licence à jour. L'interface *4T1R* a été développée comme une application autonome et partageable avec d'autres utilisateurs, avec la possibilité d'installer et exécuter l'interface dans n'importe quel système d'exploitation (Linux, Windows et MacOS) au moyen du compilateur (*Matlab Runtime*).

### A.5.3. Exploration des onglets de 4T1R

L'interface de notre application comporte un espace de travail dans lequel l'utilisateur peut simuler facilement les courbes de thermoluminescence. Cette interface contient une barre des onglets comportant :

- *L'onglet pour la reproduction de la courbe I-TL expérimentale :*

Cet onglet s'affiche après l'ouverture de l'interface, elle permet à l'utilisateur de lecture du fichier expérimental ( $T, I_{TL}$ ) à partir du document d'extension \*.xls ou \*.xlsx, donne à l'utilisateur la possibilité de choisir les fonctions et les options de simulation comme le nombre de pièges, la vitesse de chauffage, les paramètres cinétiques pour chaque piège ( $E, s, N, \dots$ etc). Si l'utilisateur appuie sur le bouton de démarrage " Start ", le processus de simulation commence par l'affichage de courbe I-TL simulée (Figure A-12). La mise à jour automatique des résultats peut également être effectuée en appuyant sur le bouton " Auto Update ".

- *L'onglet pour modéliser le phénomène du vidage thermique des pièges :*

Le deuxième onglet dans l'interface affiche les résultats de la variation des concentrations des électrons et des trous dans les centres pièges à électrons et les centres de recombinaison en fonction de la température. (Figure A-13).

- *L'onglet pour modéliser la linéarité de la dose :*

L'utilisateur peut à travers cet onglet suivre l'évolution de la courbe de thermoluminescence en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation, avec la possibilité d'afficher la linéarité (l'intensité maximale des pics thermoluminescents en fonction de la dose d'irradiation (Figure A-14).

- *L'onglet pour enregistrer les résultats :*

Lorsque la simulation est terminée, dans le dernier onglet, on peut afficher les résultats dans des tableaux et enregistrer dans un fichier Excel en utilisant le bouton " Save Results " (voir la figure A-15).

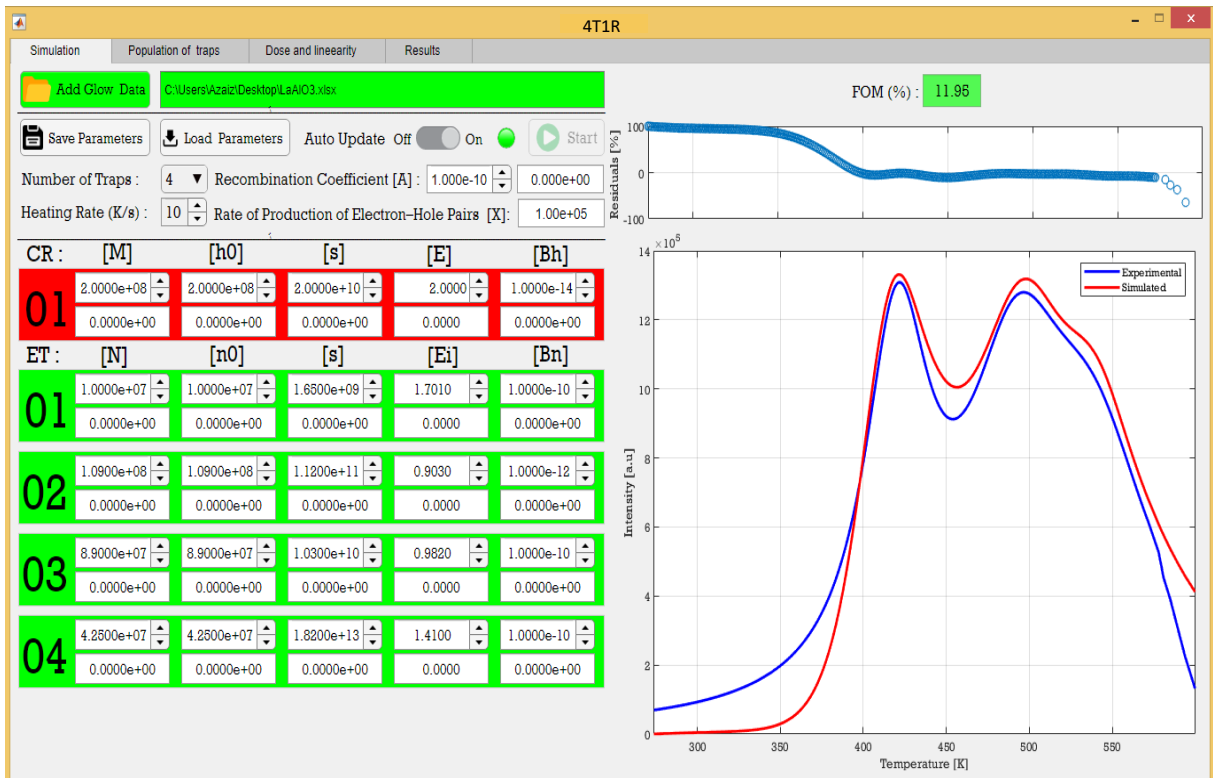


Figure A-12 : L'onglet pour la reproduction de la courbe I-TL expérimentale.

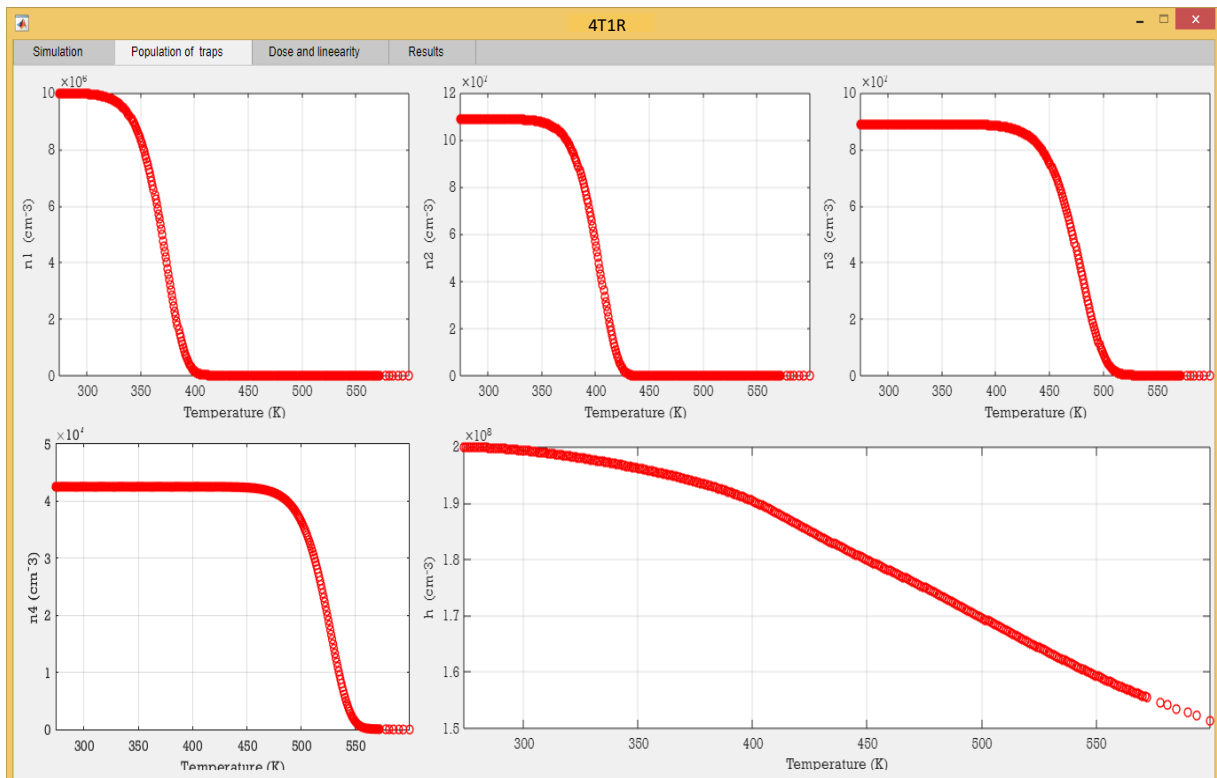


Figure A-13 : L'onglet pour modéliser le phénomène du vidage thermique des pièges.

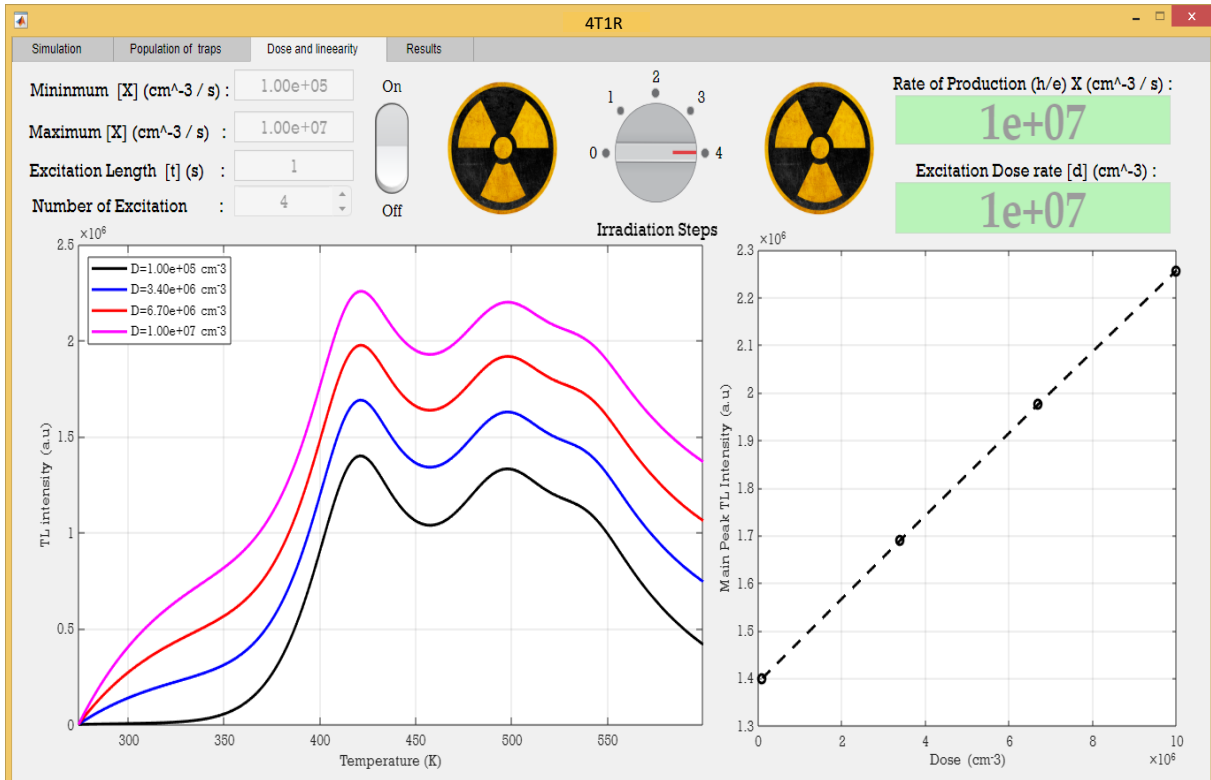


Figure A-14 : L'onglet pour étudier la linéarité de la dose d'irradiation.

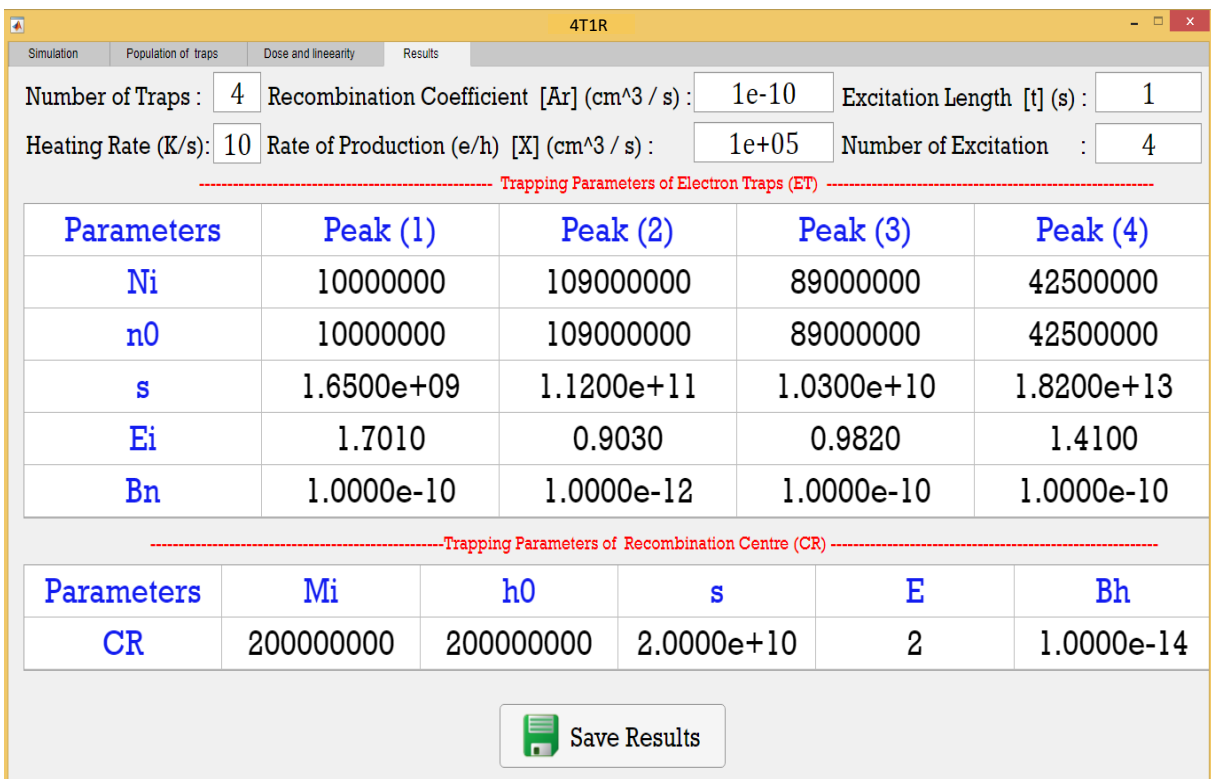


Figure A-15 : L'onglet pour exporter les résultats de l'interface 4T1R.



#### A.5.4. Procédure de reproduction de la courbe I-TL par 4T1R

Pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale dans l'interface 4T1R, il faut suivre les étapes ci-dessous :

- Lorsque vous ouvrez l'interface, cliquez sur le bouton " Add Glow Data " dans l'onglet de simulation pour lire le fichier expérimental ( $T-I_{TL}$ ).
- Dans le panneau supérieur de l'onglet de simulation, saisissez le nombre des centres pièges à électrons correspond du menu déroulant. Sur même panneau saisissez aussi la probabilité de recombinaison et le taux de génération des paires électron-trou.
- Saisissez les paramètres d'ajustement (paramètres de piège) pour chaque piège à électrons et centre de recombinaison.
- Après avoir terminé les étapes indiquées ci-dessus, cliquez sur le bouton " Start " pour démarrer la simulation. Le résultat de la simulation est affiché à droite de l'onglet.
- Basculez sur l'onglet " Population of traps ", pour afficher les courbes de la variation des concentrations des électrons et des trous en fonction de la température.
- Pour l'étude de linéarité, basculez sur l'onglet " Dose and linearity ".
- Pour enregistrer les résultats obtenus, cliquez sur le bouton " Save Results " en bas de l'onglet " Results ".

#### A.6. Conclusion

Cette recherche s'intéresse à l'apport de l'utilisation des interfaces graphique dans la simulation des phénomènes physiques. Elle porte spécifiquement sur l'apprentissage de la modélisation dans le domaine de la thermoluminescence. Trois interfaces ont été développés afin de faciliter le processus de simulation du phénomène de la thermoluminescence tels que la déconvolution d'une courbe I-TL, l'extraction les paramètres de piège et la reproduction des courbes I-TL expérimentale. Ces interfaces restent ouvertes à toute autre extension capable d'améliorer leurs fonctionnalités.

# Publications

---

## **Influence of carbon doping on the thermoluminescence properties of LaAlO<sub>3</sub> crystal grown by solid state reaction method**

---

**Abdelkader Azaiz**

Faculté des Sciences de la Matière,  
Département de Physique,  
Laboratoire de Synthèse et de Catalyse,  
Université Ibn Khaldoun Tiaret,  
BP P 78 Zaaroura, Tiaret, Algérie  
Email: abdelkaderpmc13@gmail.com

**Ahmed Kadari\***

Faculté des Sciences de la Matière,  
Département de Chimie,  
Université Ibn Khaldoun Tiaret,  
BP P 78 Zaaroura, Tiaret, Algérie  
Email: kadariahmed\_14@yahoo.fr  
\*Corresponding author

**Neriene Alves**

Depto. de Engenharia Nuclear (DEN/UFMG-MG),  
Av. Antônio Carlos 6627,  
31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil  
Email: neire.radiologia@yahoo.com.br

**Luiz O. Faria**

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,  
Av. Antonio Carlos 6627,  
C.P.941, 30161-970 Belo Horizonte, MG, Brazil  
Email: farialo@cdtn.br

**Abstract:** In this paper, we report a modelling investigation of the thermoluminescence mechanisms for the important dosimetric LaAlO<sub>3</sub>:C crystals, which were grown by solid state reaction method. The aim of this work is to develop for the first time an algorithm that permits the numerical solution of the relevant sets of differential equations governing the different stages of the experimental procedure. The glow curve measured at 10K/s typically consists of three prominent peaks at 417 K, 494 K and 549 K and a minor glow peak at around 372 K. In this work, we show that this TL output behaviour can rather easily be explained within the framework of the 4T1R model. Good agreement between the experimental data and calculations from

the model is obtained for this kind of dosimetric material. Results presented here confirm that the  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  system an excellent candidate that can be used as a TL dosimeter in UV fields.

**Keywords:** lanthanum aluminate; carbon doping; kinetic parameters; thermoluminescence model; ultraviolet dosimeter.

**Reference** to this paper should be made as follows: Azaiz, A., Kadari, A., Alves, N. and Faria, L.O. (2020) 'Influence of carbon doping on the thermoluminescence properties of  $\text{LaAlO}_3$  crystal grown by solid state reaction method', *Int. J. Microstructure and Materials Properties*, Vol. 15, No. 2, pp.156–167.

**Biographical notes:** Abdelkader Azaiz is a Doctor candidate in the Synthesis and Catalysis Laboratory at Ibn Khaldoun of Tiaret University, Algeria. His current researches of interests are modelling of the thermoluminescence process and thermoluminescence dosimeters.

Ahmed Kadari is a Professor in the Chemical Department at Ibn Khaldoun of Tiaret University, Algeria. His current researches of interests are thermoluminescence (TL), optically stimulated luminescence (OSL) and thermoluminescence dosimeters (TLD).

Neriane Alves is a Doctor at Depto. de Engenharia Nuclear (DEN/UFGM-MG), Av. Antônio Carlos 6627, 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil. Her current researches of interests are thermoluminescence (TL) and new materials for radiation sensors.

Luiz O. Faria is a Professor at Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brazil. His current researches of interests are thermoluminescence (TL) and new materials for radiation sensors.

---

## 1 Introduction

Due to their wide range of applications, thermoluminescent materials such as ceramic lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ) have been the subject of investigations (Rivera-Montalvo et al., 2017). This kind of crystal has excellent properties such as thermal stability (Dhahri et al., 2012) and colour light emission (Deren and Lemanski, 2011; Lee and Jung, 2014; Qing et al., 2015). The main applications of  $\text{LaAlO}_3$  crystals are mostly related to their thermoluminescent features (Alves et al., 2014; Oliveira et al., 2011). It can be also used as top coat material for thermal barrier coatings (Vourdas et al., 2018). Thermoluminescence (TL) is the thermally stimulated emission of light from insulator or semiconductor substances, after the previous absorption of energy from ionising radiation like high energy electron beam, X-rays and gamma rays (McKeever, 1988). Several chemical synthesis techniques are used to prepare homogeneous powders of  $\text{LaAlO}_3$  including sol-gel process (Zhang et al., 2013), chemical precipitation (Chia-Liang et al., 2007; Kaur et al., 2014), combustion synthesis (Dhahri et al., 2012) and Hydrothermal processes (Girish et al., 2015). Lanthanum aluminate polycrystals ( $\text{LaAlO}_3$ ) studied

here was synthesised by solid state reaction method by mixing equimolar ratios of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alves et al., 2018). Ultraviolet radiation measurement using lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ) as thermoluminescent material has been suggested by many authors (Morales-Hernández et al., 2016, 2017; Boronat et al., 2017; De-León-Alfaro et al., 2018). In this paper, we report a modelling investigation for the thermoluminescence mechanisms in  $\text{LaAlO}_3\text{:C}$  crystals grown by solid state reaction method. Here, we develop for the first time an algorithm which permits the numerical solution of the relevant sets of differential equations governing the different stages (excitation and heating) of the experimental procedure. The main purpose of growing a crystalline material in reduced atmosphere is to induce a large concentration of oxygen vacancies inside samples. When these vacancies are occupied by strange atoms in the crystalline lattice, some of them may create electronic traps centers in the forbidden band gap. At this point, they are directly related to the TL sensitivity (McKeever et al., 1995). It is well known that oxygen vacancies may form  $\text{F}^+$  centers in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by doping with carbon atoms during the crystal growth, in highly reducing atmosphere. This is due to the charge compensation of divalent carbon ion substituting trivalent aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) ion (McKeever et al., 1999). Occupancy of an oxygen vacancy by two electrons gives rise to a neutral F center, whereas occupancy by one electron which forms a positively charged center with respect to the lattice ( $\text{F}^+$  center). F and  $\text{F}^+$  centers play a key role in the high luminescent output of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . It was found that the increasing of  $\text{F}^+$  centers in C doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crystal causes significant increase in OSL and TL sensitivity (Yukihara and McKeever, 2011).

## 2 Numerical simulations

Equations cited bellow describes the traffic of electron at the excitation stage. At this stage, an assumption was made that traps could not transmit to the conduction band. Equations are:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c(N_i - n_i)A_i, \quad (1)$$

For ( $i = 1, \dots, 4$ )

$$\frac{dm}{dt} = n_v(M - m)B - A_m m n_c, \quad (2)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - B(M - m)n_v, \quad (3)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} + \frac{dn_v}{dt} - \sum_{i=1}^4 \frac{dn_i}{dt}. \quad (4)$$

The second stage is the heating stage. It is governed by the following set of equations:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_c(N_i - n_i)A_i - n_i s_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \quad (5)$$

For ( $i = 1, \dots, 4$ )

$$\frac{dm}{dt} = -A_m m n_c, \quad (6)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \sum_{i=1}^4 \frac{dn_i}{dt}. \quad (7)$$

Thermoluminescence intensity is given as:

$$I(T) = -\frac{dm}{dt} = n_c m A_m. \quad (8)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $m$  is the concentration of holes in the recombination centres,  $M$  is the concentration of recombination centres,  $n_i$  the electron concentration in traps,  $N_i$  the corresponding concentrations of traps,  $s_i$  frequencies factors,  $E_i$  activations energies of the traps. The concentration of electrons in conduction band and holes in valence band are given respectively by  $n_c$  and  $n_v$ .  $A_i$  are the re-trapping probabilities,  $B$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) is the trapping coefficient of free holes in centres, the recombination coefficient for free electrons with holes in centres is given by  $A_m$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) and  $T$  is the temperature.  $\beta$  is the constant heating rate. The rate of production of electron-hole pairs is given by  $X$  ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). This factor is proportional to the excitation dose rate. The concentration of pairs produced (electron-hole) is given by  $X \cdot t_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ), where  $t_D$  (s) is the excitation length which is proportional to the dose imparted. In the current study, the heating was kept constant at the rate of  $10 \text{Ks}^{-1}$ , the same heating rate that was used in the experiment. The simulations started with empty centres and traps without considering the quasi-equilibrium approximation but with assuming initial values for  $A_i$  and  $B$ . The initial parameters must be selected to obtain a glow curve comparable to the experimental TL curve.

## 2.1 Algorithm

All simulation steps used in the thermoluminescence modelling of  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  are given in the following algorithm (Figure 1).

## 2.2 The proposed model

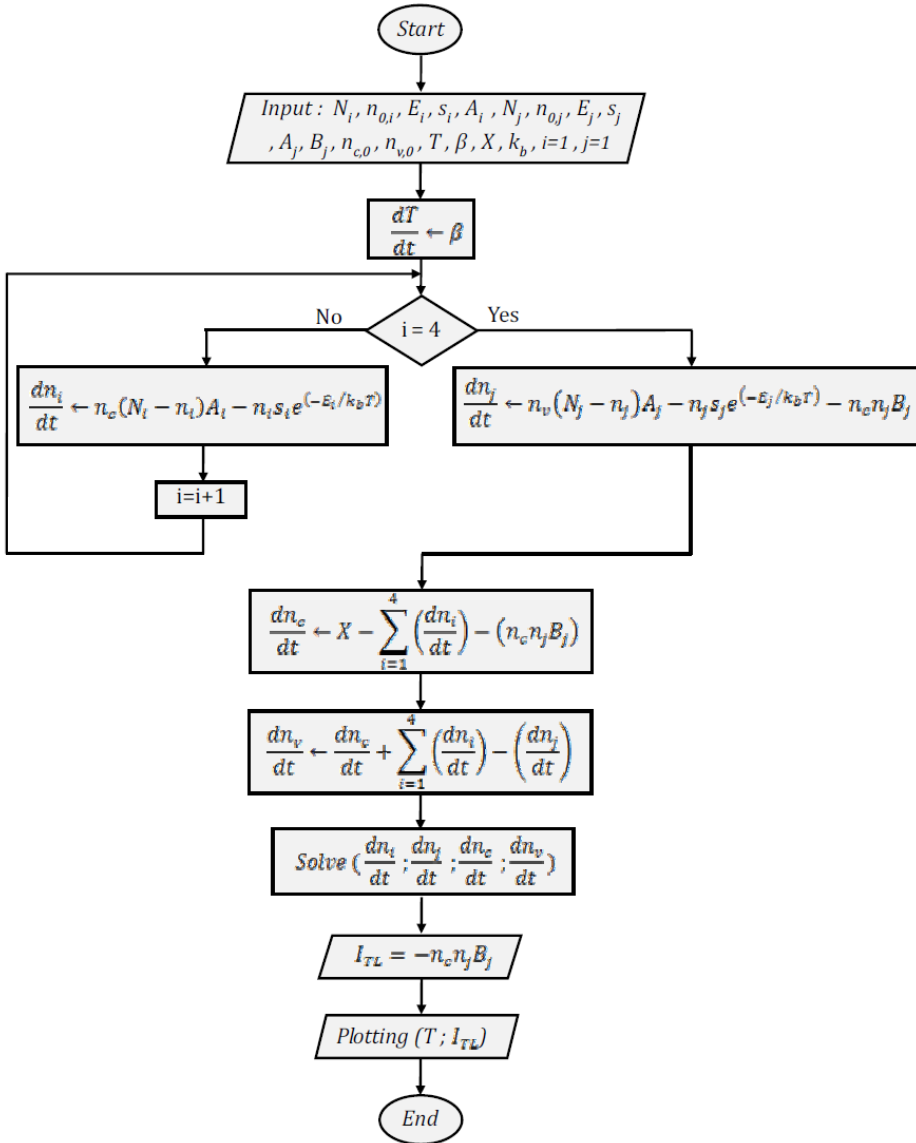
To clearly explain the thermoluminescence process and mechanisms in carbon doped lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ), the above algorithm (Figure 1) should be verified. The reproduction of the thermoluminescence glow curve by using our energetic diagram, which has four discrete levels of electron traps and one kind of recombination center as shown in the diagram of Figure 2, was performed.

## 3 Results

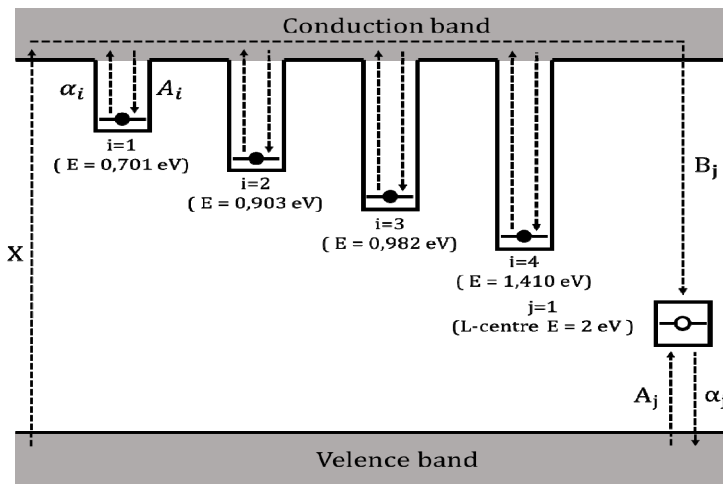
In this section we present the results of both experimental and simulation works, Figure 3, showed a typical TL glow curve of irradiated  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  crystal. The TL glow curves obtained theoretically (line) and experimentally (open circle) for  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ,

exposed to UV radiation doses ranging from 0.042 mJ/cm to 1.26 mJ/cm<sup>2</sup> are shown in Figure 4. The traps populations are also studied in this work and the profiles of change in the filled traps population are shown in Figure 5. The excellent linearity over the dose range from  $2 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup> to  $8 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup> has been presented in Figures 6 and 7.

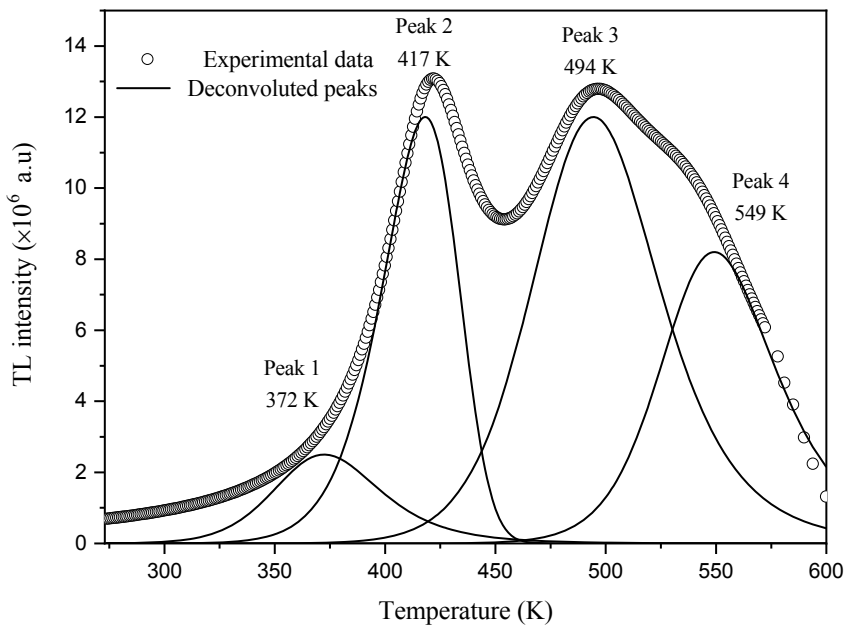
**Figure 1** Algorithm describes the simulation steps in the thermoluminescence of LaAlO<sub>3</sub>:C



**Figure 2** Energetic diagram of our proposed model



**Figure 3** Experimental and deconvoluted TL glow curves of  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$



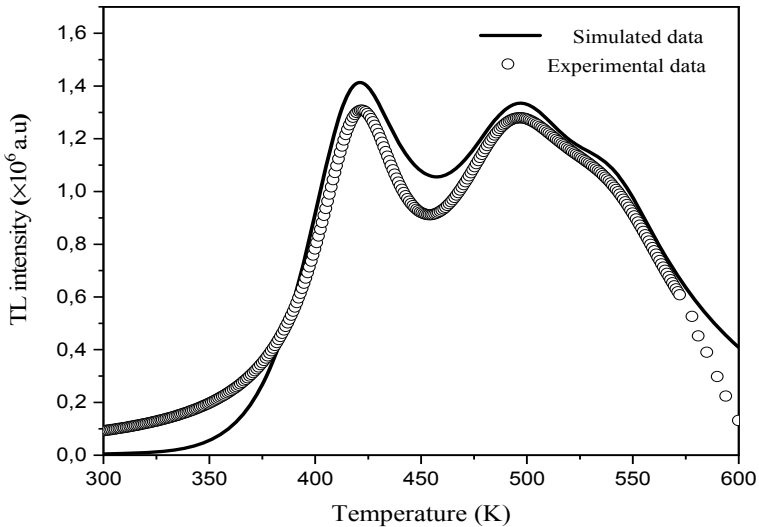
## 4 Discussion

$\text{LaAlO}_3$  crystals studied in this paper were synthesised by solid state reaction method, by mixing equimolar ratios of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Vetec, 99.99%) and  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa, 99.98%). The obtained mixture powder was weighed and then manually grinded in agate mortar with 0.1 wt.% of carbon atoms; detailed experimental procedures were cited in the previously published paper by Alves et al. (2018). In order to obtain samples doped with a few



percentual of carbon atoms, this last was compacted under 600 MPa pressure and sintered at 1770°C under hydrogen atmosphere. This process has produced small pressed discs with diameter of 1.1 cm and thickness of 2.0 mm. Each disc simple was divided into four equal parts with area of 0.95 cm<sup>2</sup> and thickness of 2.0 mm. Alves et al. (2014, 2018). In order to study the thermoluminescence properties of carbon doped lanthanum aluminate polycrystal, this sample was firstly irradiated with an UV lamp, for spectral irradiance ranging from 0.042 mJ/cm<sup>2</sup> to 1.26 mJ/cm<sup>2</sup>. A typical TL glow curve of irradiated LaAlO<sub>3</sub>:C polycrystal is shown in Figure 3. In the LaAlO<sub>3</sub> lattice, carbon atoms play the role of a dopant. Their four valent carbon anions replace the two-valent oxygen anions during the growth process of this material (Yang et al., 2008). The main TL glow peak (the principal dosimetric trap) for this kind of material was located at 415 K. Figure 3 shows the deconvoluted glow peaks. Four TL glows peaks (372 K, 417 K, 494 K and 549 K) have been obtained using the TL glow-curve deconvolution functions (GCD) for first, second and general orders kinetics (Kitis et al., 1998). Set of trapping parameters were calculated by using the Chen’s peak shape method (Chen and McKeever, 1997); all parameters are tabulated above in Table 1.

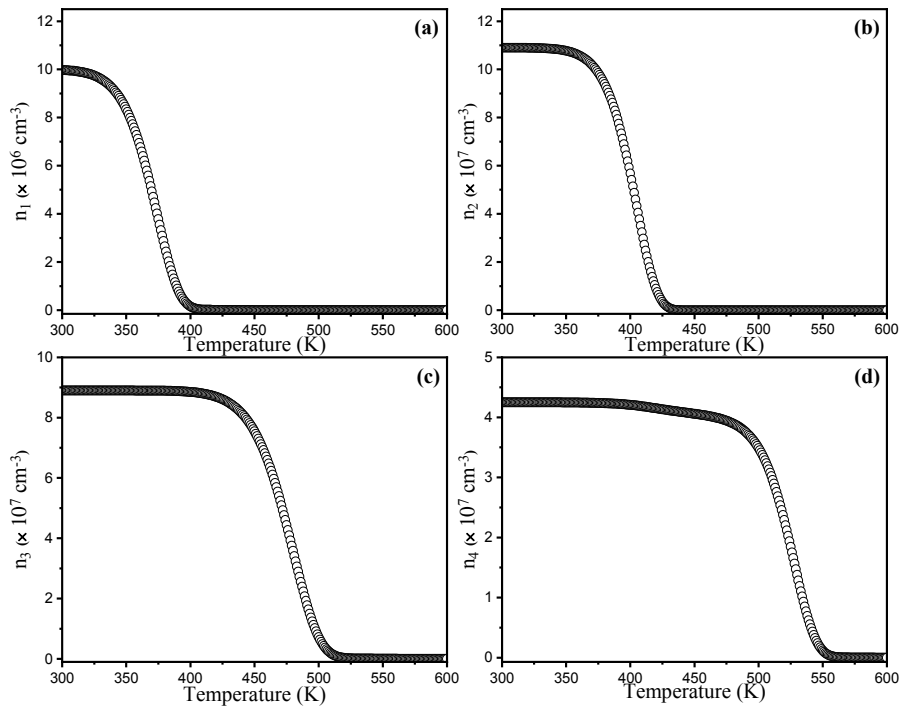
**Figure 4** Comparison between the experimental (Open circle) and the calculated (Line) TL glow curves of LaAlO<sub>3</sub>:C



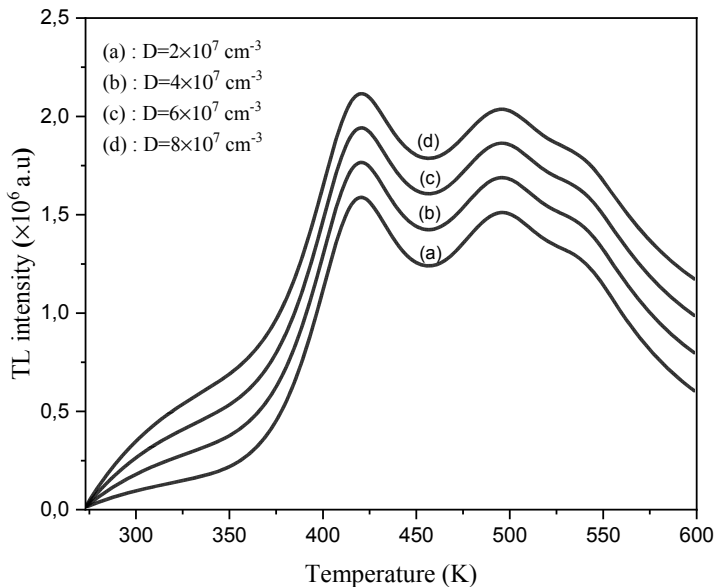
**Table 1** Trapping parameters calculated from the TL peaks presented in Figure 3

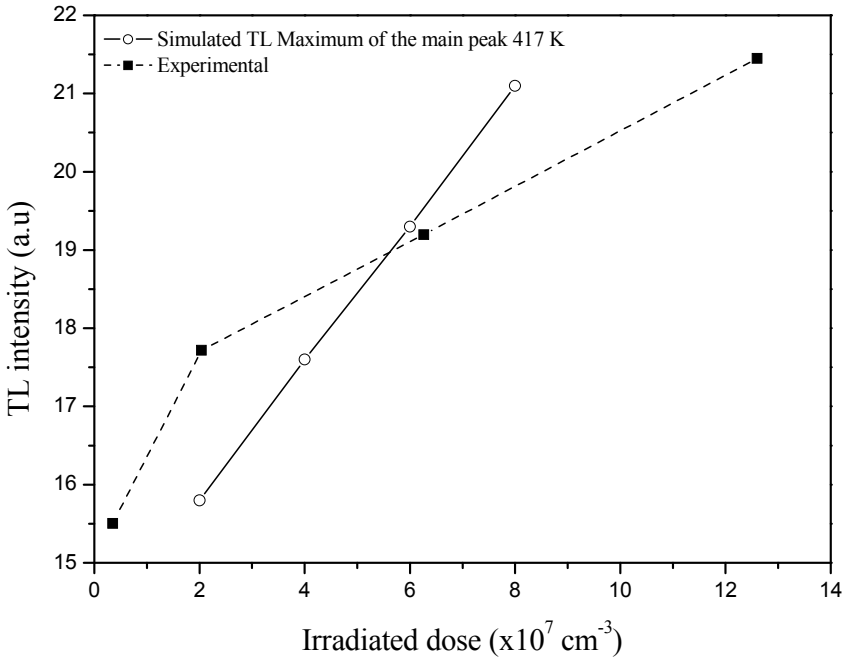
Peak	$T_{max}$ (K)	$B$	$E$ (eV)	$\beta$ (K/s)	$s$ (s <sup>-1</sup> )	Area (a.u)
1	372.43	2.00	0.701 ± 0.02	10	1.651 × 10 <sup>09</sup> ± 0.02	1.630 × 10 <sup>7</sup>
2	417.85	1.15	0.903 ± 0.02		1.120 × 10 <sup>11</sup> ± 0.02	5.395 × 10 <sup>7</sup>
3	494.14	2.00	0.982 ± 0.02		1.034 × 10 <sup>10</sup> ± 0.02	9.286 × 10 <sup>7</sup>
4	549.00	2.00	1.410 ± 0.02		1.817 × 10 <sup>13</sup> ± 0.02	5.298 × 10 <sup>7</sup>

**Figure 5** Simulation of the traps population in LaAlO<sub>3</sub>:C: (a) population of the first trap; (b) population of the second trap; (c) population of the third trap and (d) population of the fourth trap



**Figure 6** Variation of TL intensities vs. the irradiated UV doses in LaAlO<sub>3</sub>:C



**Figure 7** Simulated dose dependence of the maximum TL intensity

The relevant set of differential equations was solved by using the ode15s Matlab's standard solver for ordinary differential equations (ODEs). This function implements a Rung-Kutta method with a variable time step for efficient computation. Thermoluminescence (TL) glow curve obtained theoretically (line) and experimentally (open circle) for the carbon doped lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3\text{:C}$ ), exposed to UV radiation doses ranging from  $0.042 \text{ mJ/cm}^2$  to  $1.26 \text{ mJ/cm}^2$  are shown in Figure 4. These calculated thermoluminescence (TL) glows curves were obtained by solving the set of differential equations (1)–(7). All trapping parameters used in this simulation are tabulated in Table 2. It is clear that these parameters are very similar to those extracted from the experimental glow curves, which confirms the validity of the model used in this study.

**Table 2** Kinetic parameters of carbon doped  $\text{LaAlO}_3$  with a 10 K/s heating rate

Levels	$E_i$ (eV)	$s_i$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$N_i$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$A_i$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$B_j$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
1 (ET)	$0.701 \pm 0.02$	$1.651 \times 10^9 \pm 0.02$	$1.52 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	
2 (ET)	$0.903 \pm 0.02$	$1.120 \times 10^{11} \pm 0.02$	$1.09 \times 10^8$	$1.00 \times 10^{-12}$	
3 (ET)	$0.982 \pm 0.02$	$1.034 \times 10^{10} \pm 0.02$	$8.90 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	
4 (ET)	$1.410 \pm 0.02$	$1.817 \times 10^{13} \pm 0.02$	$4.25 \times 10^7$	$1.00 \times 10^{-10}$	
5 (RC)	$2.003 \pm 0.02$	$2.006 \times 10^{13} \pm 0.02$	$2.00 \times 10^8$	$1.00 \times 10^{-14}$	$1.00 \times 10^{-10}$

In order to study the detailed behaviour of the concentrations of electrons in LaAlO<sub>3</sub>:C sample at the end of the relaxation period. In Figure 5 we shown the profiles of change in the filled traps population  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  and  $n_4$ , as a function of temperature T when the sample goes through the heating cycle to read the glow curve. The initial parts of the TL glow curve rises exponentially. In these parts, the changes in the traps populations are not perceptible. On the other hand (theoretically) the probability of thermal excitation  $p$  given by  $s \cdot \exp(-E/kT)$  rises exponentially. The values of  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  and  $n_4$  may be considered constant at  $n_0$  in this part. This property is useful to determine the value of trap depth  $E$  using the initial rise method. When the number of trapped charges, are appreciably diminished, the TL intensity curve ceases to rise in the exponential fashion. It goes through a maximum before falling and ultimately falls to zero when all the traps are emptied. The intensity  $I$  at any temperature T in the glow curve is equal to the product of the values of  $n$  and  $p$  at that temperature. The intensity  $I$  being directly proportional to the traps population  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  and  $n_4$ .

In order to simulate the dosimetric properties of LaAlO<sub>3</sub>:C, samples of this last were exposed to different irradiated doses. Figure 6 shows the TL glow curves of LaAlO<sub>3</sub>:C irradiated by several doses, the doses ranging from  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  to  $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . The intensities of these TL curves have been proportionally increased with the irradiated doses. TL response of any material is directly related to the amount of absorbed radiation dose. A material is said to be good TL dosimeter when its response to absorbed dose is linear over a wide dose range. Thermoluminescence output intensities shown in Figure 6 are plotted as a function of UV irradiation for the main peak (417 K) in Figure 7. The result showed an excellent linearity over the dose range previously cited for our simulated results. We can conclude that the LaAlO<sub>3</sub>:C is a good TL dosimeter for use in UV fields.

## 5 Conclusion

In this work, we have demonstrated that the usually seen behaviour of thermoluminescence in LaAlO<sub>3</sub>:C can be directly explained in the framework of a relatively simple model. The model used here includes one recombination centre and four active electron traps. Deferent methods used by various authors have yielded a wide range of  $E$ ,  $s$  values perhaps due to the underlying complexity of the kinetic process. The values of  $E$ ,  $s$  reported here for all TL glow peaks were obtained using the Chen's peak shape method. The quantitative model presented in this paper produces good agreement with the available experimental data for TL vs. UV dose curve. Good agreement between the experimental data and calculations from the model are obtained for this kind of dosimetric material. The kinetic model provides also a quantitative description of the TL dose-response curve for this sample. An excellent linearity has been observed over the dose range from  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  to  $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  for the main peak (417K) for our simulated results, which confirms that the LaAlO<sub>3</sub>:C is a good TL dosimeter for use in UV fields.

## Acknowledgement

The corresponding author Pr. Ahmed KADARI would like to thank the People's Democratic Republic of Algeria, for her help.

## References

- Alves, N., Ferraz, W.B. and Faria, L.O. (2014) ‘Synthesis and investigation of the luminescent properties of carbon doped lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3$ ) for application in radiation dosimetry’, *Radiation Measurements*, Vol. 71, pp.90–94.
- Alves, N., Kadari, A., Ferraz, W.B. and Faria, L.O. (2018) ‘Thermoluminescence of  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$  crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry’, *Optik*, Vol. 153, pp.109–116.
- Boronat, C., Rivera, T., Garcia-Guinea, J. and Correcher, V. (2017) ‘Cathodoluminescence emission of REE (Dy, Pr and Eu) doped  $\text{LaAlO}_3$  phosphors’, *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 130, pp.236–242.
- Chen, R. and McKeever, S.W.S. (1997) *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore.
- Chia-Liang, K., Chen-Li, W., Te-Yuan, C. and Huan-Zong, F. (2007) ‘Low temperature synthesis of nanocrystalline lanthanum monoaluminate powders by chemical co precipitation’, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 440, No. 1, pp.367–374.
- De-León-Alfaro, M.A., Morales-Hernández, A., Román-López, J., Zarate-Medina, J. and Rivera-Montalvo, T. (2018) ‘Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of  $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$  beta irradiated’, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 132, pp.57–60.
- Deren, P.J. and Lemanski, K. (2011) ‘On tuning the spectroscopic properties of  $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanocrystallites’, *J. Lumin.*, Vol. 131, pp.445–448.
- Dahri, A., Horchani-Nifer, K., Benedetti, A., Enrichi, F. and Ferid, M. (2012) ‘Combustion synthesis and photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{LaAlO}_3$  nanophosphors’, *Opt. Mater.*, Vol. 34, pp.1742–1746.
- Girish, H.N., Vijaya-Kumar, M.S., Byrappa, K. and Basavalingu, B. (2015) ‘Hydrothermal synthesis of some lanthanide aluminium perovskites- $\text{LnAlO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Sm and Gd}$ )’, *Res. Innov.*, Vol. 19, No. 4, pp.270–274.
- Kaur, J., Singh, D., Dubey, V., Suryanarayana, N.S. and Parganiha, Y. (2014) ‘Review of the synthesis, characterization, and properties of  $\text{LaAlO}_3$  phosphors’, *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 40, No. 8, pp.2737–2771.
- Kitis, G., Gomez-Ros, G.M. and Tuyn, J.W.N. (1998) ‘Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics’, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 31, pp.2636–2641.
- Lee, M.H. and Jung, W.S. (2014) ‘Luminescence spectra of Eu(III/II)-doped  $\text{LaAlO}_3$  powders prepared by a solid-state reaction of Eu(III)-doped  $\text{LaCO}_3\text{OH}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ’, *Ceramics International*, Vol. 40, pp.13419–13425.
- McKeever, S.W. (1988) *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, New York, USA.
- McKeever, S.W.S., Akselrod, M.S., Colyott, L.E., Agersnap Larsen, N., Polf, J.C. and Whitley, V. (1999) ‘Characterisation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for use in thermally and optically stimulated luminescence dosimetry’, *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 84, pp.163–168.
- McKeever, S.W.S., Peter, M.M. and Townsend, D. (1995) *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*, Nuclear technology Publishing, England.
- Morales-Hernández, A., De-León-Alfaro, M.A., Barrera-Villatoro, A., Falcony, C., Rivera-Montalvo, T. and Zarate-Medina, J. (2017) ‘Luminescence characteristics of  $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by modified Pechini’s method’, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, Vol. 6, pp.1–12.
- Morales-Hernández, A., Zarate-Medina, J., Contreras-García, M.E., Azorín Nieto, J. and Rivera Montalvo, T. (2016) ‘Synthesis and thermoluminescence of  $\text{LaAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$  to UVC radiation dosimetry’, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 118, pp.12–17.
- Oliveira, V.H., Khaidukov, N.M., Silva, E.C. and Faria, L.O. (2011) ‘Study of TL properties of  $\text{LaAlO}_3:\text{Ce, Dy}$  crystals for UV dosimetry’, *Radiation Measurements*, Vol. 46, pp.1173–1175.

- Qing, L., Qihong, Y., Yonggang, W., Qizhen, D., Ye, Y. and Jiang, C. (2015) 'Fabrication and luminescent properties of Ce: LaAlO<sub>3</sub> translucent ceramics', *Opt. Mater.*, Vol. 42, pp.35–38.
- Rivera-Montalvo, T., Morales-Hernandez, A., Barrera-Angeles, A.A., Alvarez-Romero, R., Falcony, C. and Zarate-Medina, J. (2017) 'Modified Pechini's method to prepare LaAlO<sub>3</sub>: RE thermoluminescent materials', *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 140, pp.68–73.
- Vourdas, N., Marathoniti, E. and Pandis, P.K. (2018) 'Evaluation of laAlO<sub>3</sub> as top coat material for thermal barrier coatings', *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 28, pp.1582–1592.
- Yang, X.B., Li, H.J., Bi, Q.Y., Cheng, Y., Tang, Q. and Xu, J. (2008) 'Influence of carbon on the thermoluminescence and optically stimulated luminescence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: c crystals', *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, pp.123112.
- Yukihara, E.G. and McKeever, S.W.S. (2011) *Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, UK.
- Zhang, X.Y., Zhang, T., Qi, X.W., Qi, J.Q., Sun, G.F., Chen, H.H. and Zhong, R.X. (2013) 'Preparation and characterization of laAlO<sub>3</sub> via sol-gel process', *Adv. Mat. Res.*, Vol. 624, pp.26–29.

## Influence of Mn<sup>2+</sup> Substitution on the Optical Properties of Novel CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Method

A. Kadari<sup>1,\*</sup>, A. Azaiz<sup>2</sup>, N. Mokhtari<sup>1</sup>, D. Horri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Engineering Physics Laboratory, University of Tiaret, Algeria*

<sup>2</sup> *Synthesis and Catalysis Laboratory, University of Tiaret, Algeria*

(Received 14 August 2020; revised manuscript received 15 December 2020; published online 25 December 2020)

A novel calcium lithium composite oxide CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticle has been successfully synthesized by using sol-gel method. The objective of the present work is to examine the change of optical properties with the change of Mn<sup>2+</sup> ion concentration in CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles. The novelty of this study is the synthesis of Mn-doped CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles. In order to investigate their physical properties the resulting samples in powder form were thermally treated at 300 °C and then characterized by powder X-ray diffraction (XRD), UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR). The XRD patterns show that the crystalline structure has been changed with the change of Mn<sup>2+</sup> ion concentration in CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lattice. The incorporation of manganese atoms into CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has been confirmed by the FT-IR spectroscopy. This may be explained by the apparition of some absorption bands in the wavenumber range from 584 to 601 cm<sup>-1</sup>. The particles size decreases from 463 Å to 117 Å. The band gap values were tuned from 3.769 eV to 3.794 eV and discussed based on the quantum confinement effect.

**Keywords:** Sol-gel, CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Mn<sup>2+</sup> doping, Band gap.

DOI: [10.21272/jnep.12\(6\).06009](https://doi.org/10.21272/jnep.12(6).06009)

PACS numbers: 81.20.Fw, 82.33.Ln

### 1. INTRODUCTION

The use of Li-CaO oxide in the transesterification reaction and in the catalytic activity was investigated by Watkins et al. [1]. The capture of carbon dioxide by transition metal aluminates, calcium aluminate, calcium zirconate, calcium silicate and lithium zirconate has been studied previously by several authors [2-4]. Biological, mechanical and physical properties of electrophoretically deposited lithium-doped calcium phosphates were investigated by Drdlid et al. [5]. The potential application of this work is to use the Mn<sup>2+</sup> doped CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles in the field of thermoluminescence dosimetry. Several papers have been reported the influence of Mn<sup>2+</sup> ions on the physical properties of different materials such as ZnS [6], LiF-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses [7], TiO<sub>2</sub> [8], and Cd<sub>0.9-x</sub>Mn<sub>x</sub>Zn<sub>0.1</sub>S [9].

The doping of manganese ions with different oxide nanoparticles provided better optical and photoluminescence properties and these were observed in many published papers. Mn<sup>2+</sup> doping gave the possibility to tune for a wide range of the band gap of the studied material.

Doping of various materials by manganese ions (Mn<sup>2+</sup>) completely reduces the emission of surface states and improves their emission activity. It is well known that surface state plays an important role in the trapping of excited carriers in nanoparticles during the emission process, and then they transfer the energy from these last into the dopant centers [10, 11].

Recently, different physical and chemical preparation techniques, such as hydrothermal followed by calcination, the Pechini process, solid state routes, oxalate-precursor co-precipitation and spray pyrolysis method are employed to prepare materials in powder

form composed of nanoparticles. Sol-gel process is one of the effective methods for the synthesis of metal oxide nanoparticles because it has many advantages over other methods [12, 13].

In the present investigation, CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by sol-gel method. The effect of Mn dopant on the structural and optical properties has been studied and discussed in detail. The objective of the present work is to examine the change in the optical properties with the change of Mn<sup>2+</sup> ion concentration in CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles.

### 2. MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 Materials

Calcium lithium composite oxide CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using sol-gel method for the first time in this study. All reagents were of analytical grade and were used without further purification. For the synthesis of this oxide, the following precursors were used: calcium nitrate (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99 % Sigma-Aldrich) and lithium nitrate (LiNO<sub>3</sub>, 99 % Sigma-Aldrich). For the doping step, manganese acetate (Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, 99 % Sigma-Aldrich) has been used as a precursor. Distilled water was used as a solvent and urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) was used as a catalyst.

#### 2.2 Powder Preparation by Sol-gel Processing

In order to synthesize CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method the precursor reacts with the solvent (distilled water) to form a clear solution. So we dissolve 6.2 g of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 0.8 g of LiNO<sub>3</sub> in 200 ml distilled water under continuous stirring at room temperature during 1 h. The urea solution CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O has been added

\* [kadariahmed\\_14@yahoo.fr](mailto:kadariahmed_14@yahoo.fr)

\* [ahmed.kadari27@gmail.com](mailto:ahmed.kadari27@gmail.com)

\* [ahmed.kadari@univ-tiaret.dz](mailto:ahmed.kadari@univ-tiaret.dz)

drop wise to the above solution. Different quantities of manganese acetate  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  (0.002 g, 0.016 g and 0.032 g) were added to form three doped  $CaLi_2O_2$  clear transparent solutions. In order to obtain our samples in powder form, the solutions were dried at 100 °C for 72 h to evaporate the contained water and to remove organic compounds. The resulting powders were grinded with mortar-pastel and then calcined in an electrical furnace at 400 °C for 4 h. The flowchart for the preparation of pure and manganese ( $Mn^{2+}$ ) doped calcium lithium  $CaLi_2O_2$  nanoparticles is shown in Fig. 1.

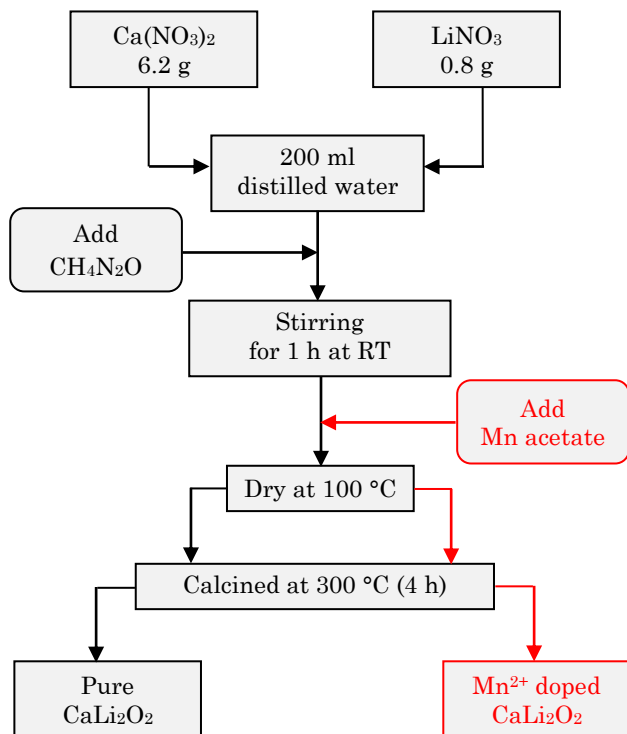


Fig. 1 – Flowchart for the preparation of Mn doped  $CaLi_2O_2$  nanoparticles

### 2.3 Powder Characterization

The phase composition of our calcium lithium oxide nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction (XRD) (MiniFlex 600 powder diffractometer with  $CuK\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , in the range from 3° to 90°); optical properties were studied using SHIMADZU (UV-1650-PC) double beam spectrophotometer. FT-IR spectra were recorded by using Alpha Bruker FT-IR spectrometer.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 UV-Visible Spectroscopy

In order to study the effect of  $Mn^{2+}$  doping on the optical response of  $CaLi_2O_2$ , UV-Visible transmittance measurements were taken in the range of 200-900 nm at room temperature. Fig. 2 shows the RT transmittance spectra of pure  $CaLi_2O_2$  and  $Mn^{2+}$  doped  $CaLi_2O_2$  nanoparticles. All samples exhibit better transmittance (between 95 % and 98 %) in the visible region indicating good transparency of the studied samples. Among the different  $Mn^{2+}$  concentrations, 0.002 g-doped sam-

ple shows a strong transmittance (95 %) in the visible region. It can be observed that the transmittance decreases with the increase in the doping concentration. The variation of absorption coefficients as a function of energy is shown in Fig. 3.

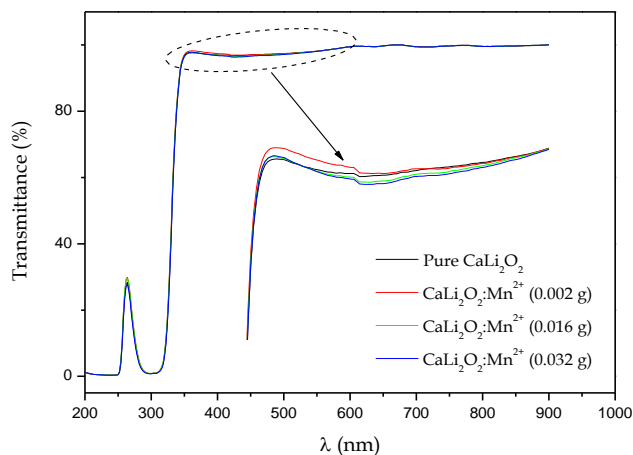


Fig. 2 – UV-Visible transmittance spectra of pure and  $Mn^{2+}$  doped  $CaLi_2O_2$  nanoparticles: (black line) pure  $CaLi_2O_2$ ; (red line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.002 g); (green line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.016 g) and (blue line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.032 g)

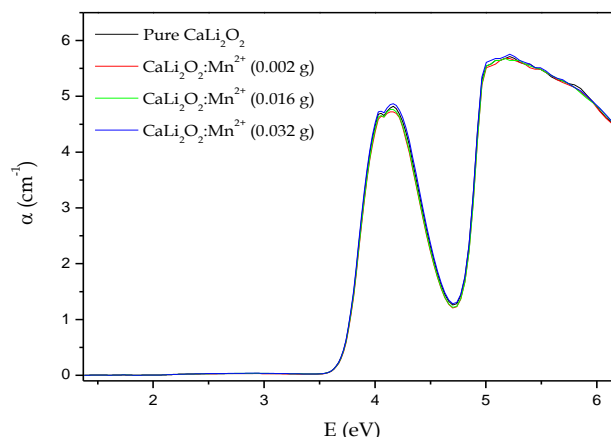


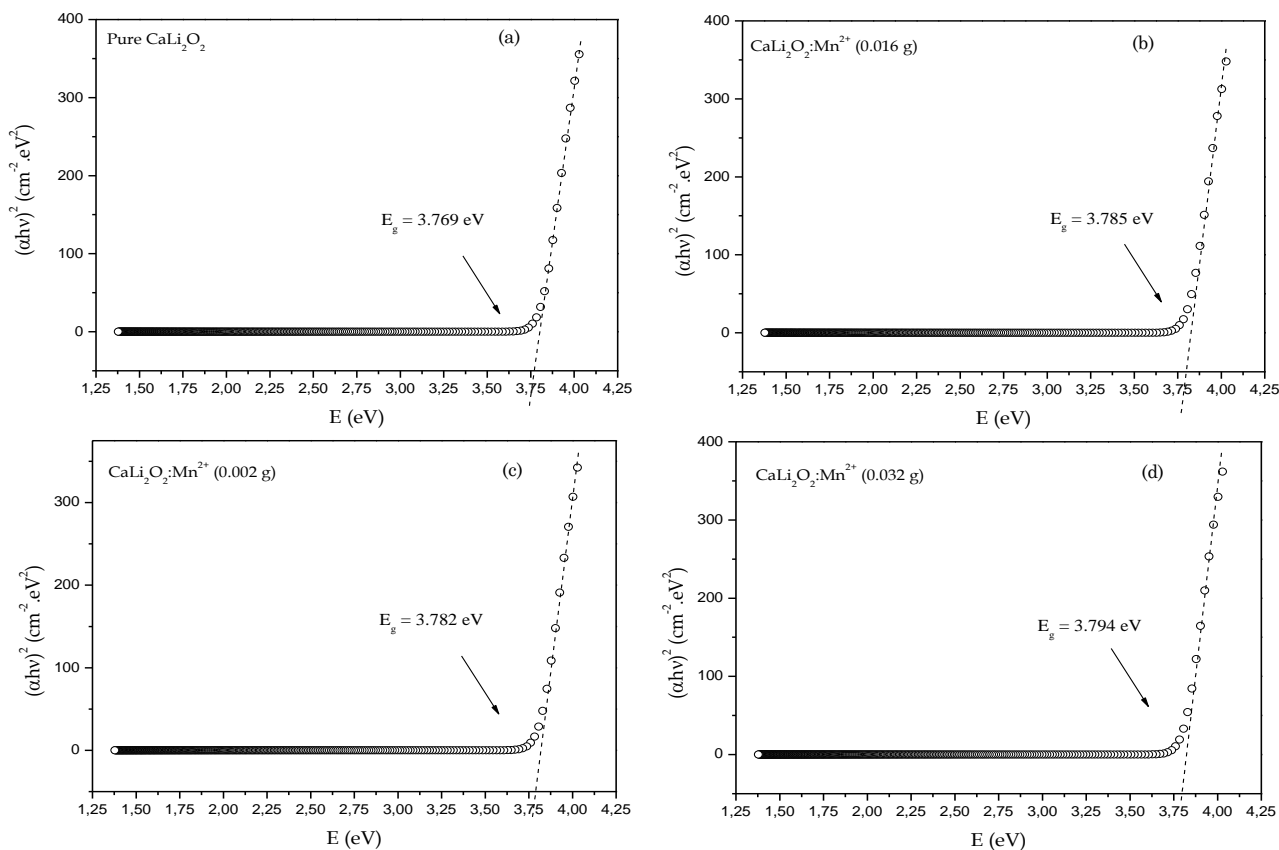
Fig. 3 – Variation of absorption coefficient as a function of energy for pure and  $Mn^{2+}$  doped  $CaLi_2O_2$  nanoparticles: (black line) pure  $CaLi_2O_2$ ; (red line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.002 g); (green line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.016 g) and (blue line)  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.032 g)

The optical band gap values of pure  $CaLi_2O_2$  and  $Mn^{2+}$  doped  $CaLi_2O_2$  nanoparticles have been calculated by using the Tauc's formula which explains a relationship between the absorption coefficient ( $\alpha$ ) and incident photon energy ( $h\nu$ ) [14]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^n,$$

where  $A$  is a constant and  $E_g$  is the optical band gap of the sample. The coefficient  $n$  is taken as  $\frac{1}{2}$  since these are direct allowed transitions. The band gap (can be obtained by plotting a graph  $(ah\nu)^2$  versus  $h\nu$  and extrapolating linear portion of the absorption edge. The calculated band gap by the Tauc's plot for all samples is shown in Fig. 4.

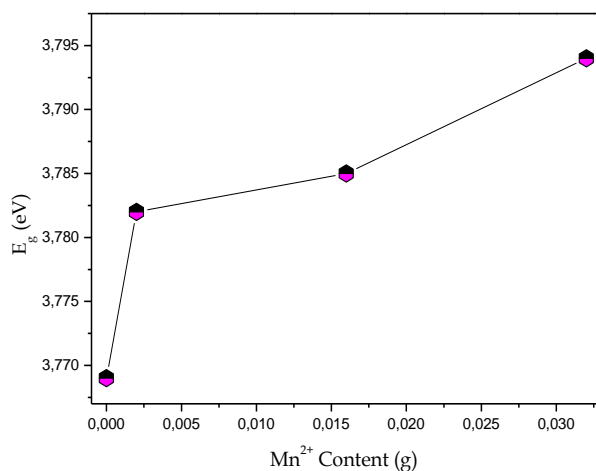




**Fig. 4** – The plot of the optical density versus energy: pure  $CaLi_2O_2$  (a),  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.002 g) (b),  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.016 g) (c) and  $CaLi_2O_2:Mn^{2+}$  (0.032 g) (d)

The variation of the band gap energies as a function of the doping  $Mn^{2+}$  content is shown in Fig. 5. It can be seen from the figure that the band gap energies ( $E_g$ ) of  $CaLi_2O_2$  nanoparticles increase from 3.769 to 3.794 eV for the pure and the strongly doped samples, respectively. This variation is due to the quantum confinement effect. We add also that the increase in the  $E_g$  values may be due to the decrease in crystallite sizes of synthesized nanoparticles with the increase in manganese concentration in  $CaLi_2O_2$  matrix.

The continuous red shift of the band gap by Mn-do-



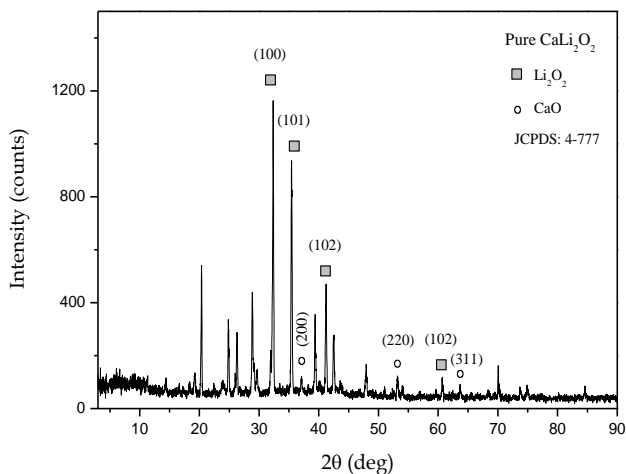
**Fig. 5** – Variation of the band gap energies as a function of the doping  $Mn^{2+}$  content

ping is due to the direct energy transfer between semiconductor-excited states and the  $3d$  levels of  $Mn^{2+}$  ions.

We know that a band gap is an energy region with no allowed states. The density of states versus energy depends on the chemical composition of the material. If the chemical composition is changed, at least, in principle, the state density distribution should change. Doping is the action to add impurities, so, the chemical composition changes by doping. A change in the energy distribution of the allowed states cannot have a general rule, such as the band gap will increase after the introduction of impurities. Generally, these impurities are called dopants, which create allowed shallow states in the band gap. Shallow states have low ionization energies; and, when the doping density is high, the dopant states generate a band. If this band is very close to the valence or conduction band edge, the band gap will increase.

### 3.2 X-Ray Diffraction (XRD)

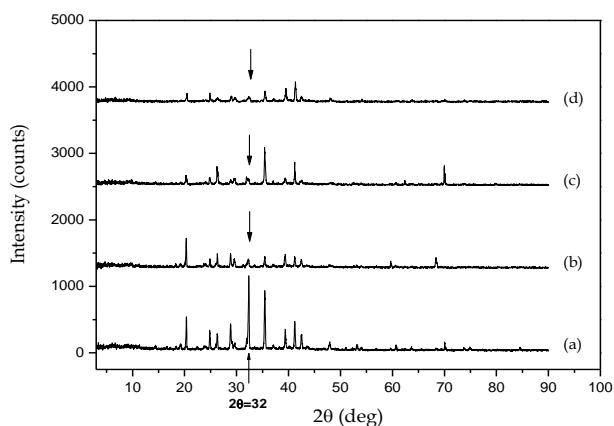
The crystal structure of the prepared samples was taken by using powder X-ray diffractometer. XRD patterns are used to study the structure of the crystalline material, size, phase, and interplanar distance. Fig. 6 shows the XRD patterns of  $CaLi_2O_2$  nanoparticles prepared from precursor solutions using sol-gel process. The presence of diffraction peaks at  $2\theta$  values approximately equal to  $32.38^\circ$ ,  $35.53^\circ$ ,  $36.98^\circ$ ,  $41.34^\circ$ ,  $53.20^\circ$ ,  $60.46^\circ$  and  $63.61^\circ$  indexed to (100), (101), (200), (102), (220), (102) and (311) planes has been confirmed by the JCPDS Card No. 4-777.



**Fig. 6** – XRD patterns of pure  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles prepared by sol-gel method

The superposition of XRD patterns of pure and  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles is shown in Fig. 7.

The only observed remark here is the extinction of the main diffraction peak (at  $2\theta = 32.38^\circ$ ), following the increase in the  $\text{Mn}^{2+}$  content in the  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  matrix. This may be due to the difference in atomic radius between  $\text{Ca}^{2+}$  (180 pm),  $\text{Li}^{2+}$  (145 pm) and  $\text{Mn}^{2+}$  (140 pm) ions. We can also suggest that some manganese ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ions go to the interstitial sites.



**Fig. 7** – XRD patterns of pure and  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles prepared by sol-gel process: pure  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  (a),  $\text{CaLi}_2\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.002 g) (b),  $\text{CaLi}_2\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.016 g) (c) and  $\text{CaLi}_2\text{O}_2:\text{Mn}^{2+}$  (0.032 g) (d)

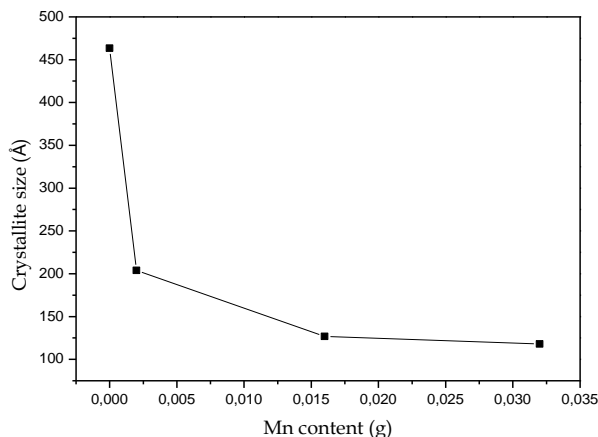
The crystallite sizes ( $D$ ) were calculated from the main diffraction peak ( $2\theta = 32.38^\circ$ ) using the Debye-Scherrer formula [15]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray used (1.5406 Å),  $\beta$  is the full width at half maximum of the main diffraction peak ( $2\theta = 32.38^\circ$ ).

The variation of this microstructural parameter as a function of  $\text{Mn}^{2+}$  doping content is shown in Fig. 8. It is observed that the crystallite size decreases with an increase in the  $\text{Mn}^{2+}$  concentration in our synthesized  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  matrix. This remark may explain the change

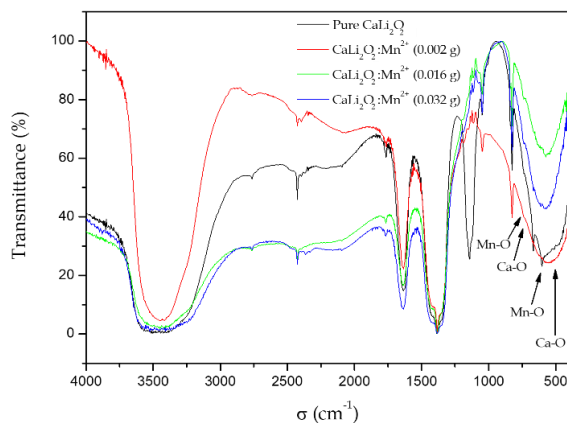
in the structure and extinction of the main diffraction peak shown above. The crystallite size depends directly on the crystallographic axes and  $\text{Mn}^{2+}$  doping level and indirectly on the synthesis process, calcination temperature and solution concentration.



**Fig. 8** – Variation of crystallite size ( $D$ ) as a function of  $\text{Mn}^{2+}$  doping content

### 3.3 FT-IR Spectroscopy

Fourier transform infrared spectroscopy was used to determine the functional group and vibrating bonds of the sample. It is used as an additional technique to obtain information regarding chemical bonding and to evidence the presence of organic and inorganic species, such as OH groups. Fig. 9 shows the FT-IR spectra of our synthesized  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles in the wavenumber range from 4000 to  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Samples studied here have been thermally treated at  $300^\circ\text{C}$ .



**Fig. 9** – FT-IR spectra of pure and  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles prepared by sol-gel process

The bands due to  $\text{Mn-O-Mn}$  linkages were predicted in the region  $584\text{-}601 \text{ cm}^{-1}$  [16]. The band at  $713 \text{ cm}^{-1}$  is related to  $\text{Ca-O}$  bonds. The wide and strong band at around  $500 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the  $\text{Ca-O}$  bonds [17]. The weak peak at  $745 \text{ cm}^{-1}$  has been attributed to the  $\text{Li-O}$  vibration [18].

## 4. CONCLUSIONS

In conclusions, pure and  $\text{Mn}^{2+}$  doped  $\text{CaLi}_2\text{O}_2$  nanoparticles have been synthesized by sol-gel method. The

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, the UV-Visible (UV-Vis) spectroscopy and the X-ray diffraction (XRD) confirm that Mn<sup>2+</sup> ions have been successfully incorporated into the CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> matrix. The band gap energy of nanoparticles increased from 3.769 eV to 3.794 eV with an increase in manganese concentration; this was attributed to the quantum confinement effect and to the decrease in crystallite sizes. The crystallite sizes of our synthesized nanoparticles have been decreased from 463 Å to 117 Å with the increase in Mn<sup>2+</sup> concentration. The only observed remark in the XRD

patterns was the extinction of the main diffraction peak (at  $2\theta = 32.38^\circ$ ), following the increase in the Mn<sup>2+</sup> content in the CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> matrix, this is caused by different atomic radius of chemical elements Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the General Direction for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria, for the financial support of this work.

#### REFERENCES

1. R.S. Watkins, A.F. Lee, K. Wilson, *Green. Chem.* **6**, 335 (2004).
2. G. Tilekar, K. Shinde, K. Kale, R. Raskar, A. Gaikwad, *Front. Chem. Sci. Eng.* **5** No 4, 477 (2011).
3. A.M. Goncalves, R.A.B. Lima-Corrêab, J.M. Assaf, A.R.A. Nogueira, *Catal. Today.* **279**, 177 (2017).
4. M. Mohamed, S. Yusup, A.T. Quitain, T. Kida, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **26**, 1 (2018).
5. D. Drdlik, M. Slama, H. Hadraba, K. Drdlikova, J. Cihlar, *Ceram. Int.* **44**, 2884 (2018).
6. P. Sakthivel, S. Muthukumaran, *Opt. Laser. Technol.* **103**, 109 (2018).
7. G. Ravi-Kumar, Ch. Srinivasa-Rao, M.C. Rao, *Optik.* **170**, 156 (2018).
8. M. Sayed et al., *J. Mol. Liq.* **272**, 403 (2018).
9. I. Devadoss, S. Muthukumaran, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **41**, 282 (2016).
10. M.L. Madugu, O. Olusola, O. Echendu, *J. Elec. Materi.* **45**, 2710 (2016).
11. M. Wan, K. He, H. Hong, Q. Wang, Q. Chen, *Physica. B.* **547**, 111 (2018).
12. J.R. Salasin, C. Rawn, *Ceramics.* **1**, 175 (2018).
13. *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* (Ed. N. Vigneshwaran, V. Prasad, A. Arputharaj, A.K. Bharimalla, P.G. Patil) (Sweden: Scrivener Publishing LLC: 2018).
14. D. Fadil, R.R.F. Hossain, G.A. Saenz, A.P. Kaul, *J. Mater. Chem. C.* **5**, 5323 (2017).
15. S. Ravi Shankar, A.R. Balu, M. Anbarasi, V.S. Nagarethinam, *Optik.* **126**, 2550 (2015).
16. K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, C. Basavapoornima, C. Jayasankar, S. Ju, W.T. Han, V. Venkatramu, *Ceram. Int.* **41**, 5715 (2015).
17. M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, M.E. Rodríguez-García, *J. Mater. Civil. Eng.* **21** No 11, 625 (2009).
18. J. He, X. Song, W. Xu, Y. Zhou, M. Rettenmayr, *Mater. Lett.* **94**, 176 (2013).

### Вплив заміщення Mn<sup>2+</sup> на оптичні властивості нових наночастинок CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, синтезованих методом золь-гелю

A. Kadari<sup>1</sup>, A. Azaiz<sup>2</sup>, N. Mokhtari<sup>1</sup>, D. Horri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Engineering Physics Laboratory, University of Tiaret, Algeria*

<sup>2</sup> *Synthesis and Catalysis Laboratory, University of Tiaret, Algeria*

Нова наночастинка на основі композитного оксиду кальцію і літію CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> була успішно синтезована за допомогою методу золь-гелю. Метою роботи є вивчення зміни оптичних властивостей зі зміною концентрації іонів Mn<sup>2+</sup> у наночастинках CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Новизною цього дослідження є синтез наночастинок CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, легуваних Mn. Для вивчення їх фізичних властивостей отримані зразки у вигляді порошку термічно обробляли при 300 °C, а потім характеризували порошковою рентгенівською дифракцією (XRD), УФ та видимою (UV-Vis) спектроскопією та інфрачервоною спектроскопією з перетворенням Фур'є (FT-IR). Рентгенограми показують, що кристалічна структура змінювалася зі зміною концентрації іонів Mn<sup>2+</sup> в решітці CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Включення атомів марганцю в CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> підтверджено FT-IR. Це можна пояснити появою деяких смуг поглинання в діапазоні хвильових чисел від 584 до 601 см<sup>-1</sup>. Розмір частинок зменшується з 463 Å до 117 Å. Значення ширини забороненої зони змінювалося від 3,769 до 3,794 eV, що було пов'язано з ефектом квантового обмеження.

**Ключові слова:** Золь-гель, CaLi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Легування Mn<sup>2+</sup>, Заборонена зона.

**Title:**

**Contribution to the modeling of the dosimetry properties of thermoluminescent materials for applications in the field of medical dosimetry**

**Author:** Abdelkader AZAIZ

**Supervisor:** Pr. Ahmed Kadari

**Place and date of defense:** University of Ibn Khaldoun- Tiaret 14/07/2021

---

**Abstract:**

The use of ionizing radiation in the medical field and more particularly for radiotherapy, requires the quantification of the dose absorbed per unit mass. Thermoluminescence dosimetry has grown considerably in recent years for dosimetry in radiotherapy.

The aim of this work is to numerically model the phenomenon of thermoluminescence. The main objective was to apply a mathematical model that allows the understanding of thermoluminescence processes by reproducing the experimental thermoluminescence curve of carbon-doped lanthanum aluminate ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ). This model is composed of four electron traps and a single recombination center. We also presented the variation in intensity vs the irradiation dose.

During this study, we have prepared graphical interfaces that can be used in numerical thermoluminescence simulation.

---

**Keywords:**

Thermoluminescence,  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ , Dosimetry, Deconvolution, Trapping parameters, Numerical modelling.

العنوان :

## المساهمة في نمذجة خصائص قياس الجرعات للمواد اللعان الحراري للتطبيقات في مجال قياس الجرعات الطبية

المؤلف : عزايز عبد القادر

المشرف : الأستاذ قداري أحمد

مكان و تاريخ المناقشة : جامعة ابن خلدون – تيارت بتاريخ 2021/07/14

المخلص :

يتطلب استخدام الإشعاع المؤين في المجال الطبي وبشكل خاص العلاج الإشعاعي ، القياس الكمي للجرعة الممتصة لكل وحدة كتلة. اكتسب قياس الجرعات اللعان الحراري زخما كبيرا في السنوات الأخيرة لقياس الجرعات الإشعاعية.

يهدف هذا العمل إلى نمذجة ظاهرة اللعان الحراري رقميا. والهدف الرئيسي منه هو تطبيق نموذج رياضي يسمح بفهم عمليات اللعان الحراري عن طريق إعادة إنتاج منحنى اللعان الحراري التجريبي لألمنيوم اللانثانم المخدر بالكربون (LaAlO<sub>3</sub>:C). يتكون هذا النموذج من أربعة مصائد إلكترون ومركز إعادة التركيب واحد. قدمنا أيضا تغير شدة اللعان الحراري بدلالة جرعة اشعاع.

خلال هذه الدراسة، أعدنا واجهات رسومية يمكن استخدامها في المحاكاة العددية لللعان الحراري.

كلمات مفتاحية:

اللعان الحراري, LaAlO<sub>3</sub>:C, قياس الجرعات, تفكيك, معلمات الاصطياد, نمذجة عددية.

**Titre :**

**Contribution à la modélisation des propriétés dosimétriques des matériaux thermoluminescents pour des applications dans le domaine de la dosimétrie médicale**

**Auteur :** Abdelkader AZAIZ

**Directeur de thèse :** Pr. Ahmed Kadari

**Lieu et date de soutenance :** Université Ibn Khaldoun, Tiaret, le 14/07/2021.

---

**Résumé :**

L'utilisation des rayonnements ionisants dans le domaine médical et plus particulièrement pour la radiothérapie, requiert la quantification de la dose absorbée par unité de masse. La dosimétrie par thermoluminescence a pris un essor considérable ces dernières années pour la dosimétrie en radiothérapie.

Ce travail a pour but est de modéliser numériquement le phénomène de thermoluminescence. L'objectif principal consiste à appliquer un modèle mathématique qui permet la compréhension les processus de la thermoluminescence par reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale de l'aluminate de lanthane dopé carbone ( $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ ). Ce modèle est composé de quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison. Nous avons présenté également la variation de l'intensité en fonction de la dose d'irradiation.

Durant cette étude, nous avons développé des interfaces graphiques qui peuvent utilisées dans la simulation numérique en thermoluminescence.

---

**Mots clés :**

Thermoluminescence,  $\text{LaAlO}_3:\text{C}$ , Dosimétrie, Déconvolution, Paramètres de piège, Modélisation numérique.