

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 Chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr. Daham Abed

Mr. Sebaa Abbas elfadl

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Etude par modélisation des propriétés
thermoluminescence de certains matériaux dosimétriques**

Soutenu le : 28 Juin 2020

Devant le jury

• Mme. M drissi	MCA	Président
• Mr. A LARABI	MCB	Examineur
• Mr. A KADARI	Prof	Encadreur

Année Universitaire 2019/2020

Table des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : LA THEORIE DES DEFAUTS PONCTUELS

I.1 Introduction.....	2
I.2 Généralités sur les cristaux	2
I.2.1 Le cristal parfait.....	2
I.2.2 Le cristal réel.....	3
I.3 Différents types de défauts ponctuels.....	3
I.3.1 Association de défauts ponctuels	5
I.4 Généralités sur l'aluminate de lanthane	6
I.4.1 Les pérovskites.....	6
I.4.2 L'aluminate de lanthane	6
I.5 Interaction rayonnements sur un matériau.....	7
I.6 Résultats d'interaction rayonnement/matière	7
I.6.1 Phénomène d'ionisation.....	7
I.6.2 Phénomène d'excitation.....	7
I.6.3 Phénomène de recombinaison.....	7
I.7 Conclusion	8

CHAPITRE II : PRINCIPES DE LA THERMOLUMINESCENCE

II.1 Introduction.....	9
II.2 Arbre de phénomènes de luminescence.....	9
II.3 Généralités sur le phénomène de thermoluminescence (TL).....	9
II.3.1 Applications de la thermoluminescence.....	9
II.3.1.1 Dosimétrie des rayonnements.....	9
II.3.1.2 Géologie.....	10
II.3.1.3 Défauts dans les solides.....	10

Table des matière

II.3.2 Mécanismes de la thermoluminescence.....	10
II 3.3Modèle simple de la thermoluminescence.....	12
II.3.3.1 Cinétique du premier ordre	13
II.3.3.2Cinétique du deuxième ordre	13
II.4Evaluation des paramètres de piège.....	14
II.5Application de la méthode de Chen.....	14
II.5.1Détermination de L'énergie d'activation (E).....	14
II.5.2Détermination de l'ordre cinétique b.....	15
II.5.3.3Détermination du facteur de fréquence.....	15
II.6 Conclusion.....	16

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction	17
III.2 Courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3	19
III.3 Le modèle choisi pour reproduire la courbe I-TL.....	19
III.4 Les équations mathématiques utilisées	19
III4.1 Organigramme de calcul numérique.....	21
III4.2 Validation du modèle.....	21
III.5 Conclusion.....	23
Conclusion generale	24
Référence bibliographiques.....	25
Résumé.....	26

Liste des figures

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait	03
Figure I-2 : Différents défauts ponctuels	04
Figure I-3 : Défaut de Schottky et défaut de Fränkel	05
Figure I-4: Diagramme de bandes énergétique d'un matériau isolant	06
Figure II-1 : Principe de la thermoluminescence (TL).....	11
Figure II-2: Modèle cinétique simple de la thermoluminescence.....	12
Figure II-3 : Détermination des paramètres géométriques (ω , τ , δ).....	14
Figure II-4 : Courbe proposé par Chen pour déterminer le facteur géométrique.....	15
Figure III-1 : Courbe de TL expérimentale du LaAlO ₃ , et leur déconvolution.....	18
Figure III-2: Diagramme de modèle de la TL utilisé pour reproduire la courbe de TL expérimentale du LaAlO ₃	19
Figure III -3: Organigramme de calcul numérique.....	21
Figure III-4: Superposition des courbes de thermoluminescence	22

Liste des tableaux

List des Tableaux

<i>Tableau II-1: Grandeurs utilisées dans le modèle simple de la TL.....</i>	<i>12</i>
<i>Tableau II-2 : Valeurs de $C\alpha$ et $b\alpha$.....</i>	<i>15</i>
<i>Tableau III-1 : Ensemble de paramètres de pièges du $LaAlO_3$ calculé par la méthode de Chen....</i>	<i>18</i>
<i>Tableau III-2 : Paramètres de pièges utilisés pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du $LaAlO_3$.....</i>	<i>22</i>

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Graduation, Département de Chimie, Faculté des Sciences de la Matière à l'Université Ibn Khaldoun – Tiaret.

On appelle luminescence tout processus physique ou chimique émettant de la lumière. Ce processus peut se produire non seulement dans les solides, mais également dans les liquides ou les gaz, pour des substances minérales ou organiques.

Le phénomène de thermoluminescence est défini comme toute émission lumineuse activée thermiquement par une élévation de la température. C'est le processus d'émission de lumière à partir d'un semi-conducteur ou d'un isolant lorsqu'il est chauffé après l'absorption précédente de l'énergie des rayonnements ionisants [1].

L'aluminate de lanthane (LaAlO_3) est matériau diélectrique (isolant) ; il est caractérisé par une large bande interdite variée de 5 eV à 6 eV [2,3] et par une bonne stabilité thermique au contact du Si [4,5]. En tant que pérovskite (ABO_3), LaAlO_3 est également structurellement compatible avec de nombreux composés fonctionnels, comme les manganites, les supraconducteurs et les ferroélectriques. Il y a eu de nombreuses études sur les propriétés électroniques et structurales de LaAlO_3 , à la fois des travaux expérimentaux [6–15] et théoriques [16–21].

L'interprétation des spectres de thermoluminescence exige la connaissance des différents défauts présents dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquent l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés du matériau.

Notre objectif consiste à expliquer les étapes suivies pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'alumine de lanthane (LaAlO_3) à l'aide d'un modèle publié précédemment dans la littérature. Ce modèle contient quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison.

Le présent manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités théoriques sur le cristal et ses défauts

Dans le deuxième chapitre nous allons présenter un aperçu théorique sur le phénomène de thermoluminescence (TL) et la méthode utilisée pour déterminer les paramètres de pièges.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le modèle choisi pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3 , les équations utilisées et l'organigramme de calcul numérique.

La conclusion générale synthétise les principaux apports de ce mémoire.

CHAPITRE I

LA THEORIE DES DEFAUTS PONCTUELS

I. introduction :

Donc un cristal réel possède une structure électronique qui lui confère des propriétés particulières. Ainsi, lors d'une élévation de température, certains cristaux imparfaits ont la propriété de restituer l'énergie absorbée après irradiation. Dans ce premier chapitre nous allons présenter des généralités sur les cristaux, leurs défauts cristallins et en particulier les défauts ponctuels.

I.2. Généralités sur les cristaux :

Un cristal est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe. Par « régulier » on veut généralement dire qu'un même motif est répété à l'identique un grand nombre de fois selon un réseau régulier. La plus petite partie du réseau permettant de recomposer l'empilement étant appelée une ' maille'

1.2.1 Le cristal parfait :

On définit habituellement le cristal parfait comme un objet infini engendré par la répétition triplement périodique d'un motif central remplissant tout le volume convexe $(0, a, b, c)$ appelé alors maille centrale.

La théorie des bandes décrit la structure électronique d'un cristal [17]. Cette théorie stipule que la périodicité d'un réseau cristallin est à l'origine d'un diagramme énergétique comportant des bandes d'énergies permises et accessibles aux porteurs de charges et des bandes d'énergies interdites. La dernière bande d'énergie permise est appelée la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV) est l'avant dernière bande d'énergie permise. Les électrons de valence des atomes sont situés dans cette bande. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite aux électrons (BI) d'énergie E_g , également appelée gap.

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

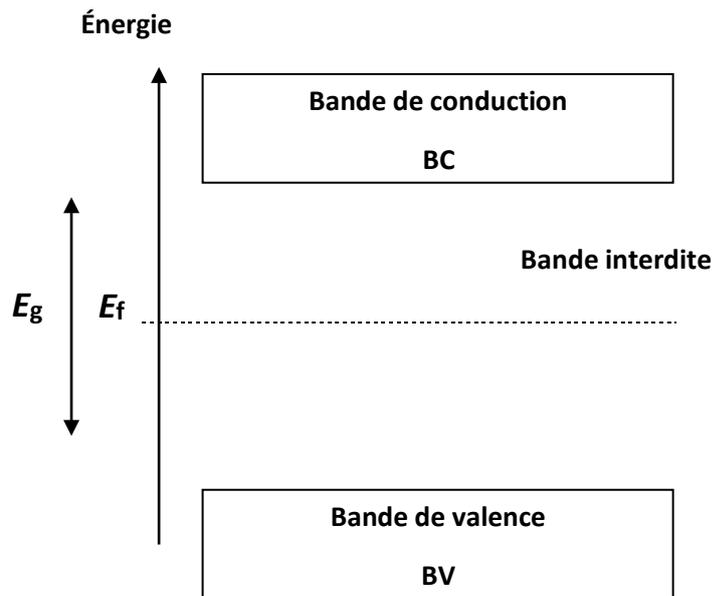


Figure I-1 : Schéma de bandes d'énergie d'un cristal parfait [7]

1.2.2 Le cristal réel :

Les cristaux réels montrent toujours la présence d'un certain nombre de défauts (et en particulier les défauts ponctuels) en quantité variable. La présence et le nombre de défauts dépendent du type de liaison chimique, de la pureté du cristal et de la méthode de synthèse [2].

1.3 Différents types de défauts ponctuels :

Il existe différents types de défauts ponctuels comme la lacune, les atomes interstitiels ou encore les impuretés chimiques.

La lacune : correspond à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé.

Les atomes interstitiels : sont des atomes positionnés entre les atomes du réseau.

La présence d'impuretés chimiques : se rapporte à la présence d'atomes étrangers au réseau cristallin, en position interstitielle ou en substitution.

Dans le cas d'un cristal avec plusieurs types d'atomes, le remplacement d'un atome par un atome d'un autre type dans le réseau est appelé défaut *anti-site*. La figure I-2 montre les différents types de défauts ponctuels que l'on peut trouver dans un réseau cristallin constitué de deux types d'atomes A et B.

Crystal réel = cristal parfait + défauts

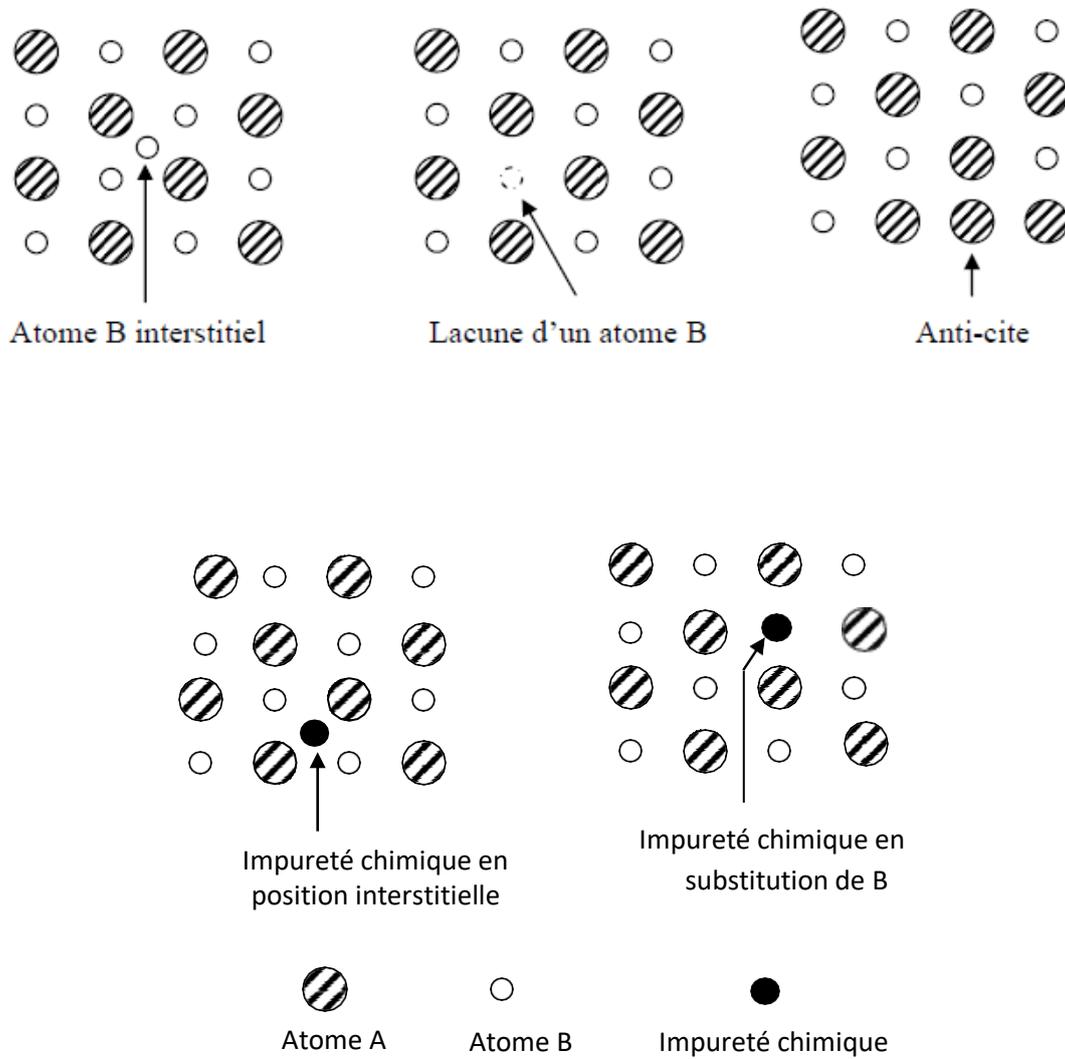


Figure I-2 : Différents types de défauts ponctuels [7].

I.3.1 Association de défauts ponctuels :

Dans le cas d'un cristal ionique on peut ainsi trouver l'association d'une lacune anionique et d'une lacune cationique. Cette association est connue sous le nom de défaut de Schottky. Le défaut de Fränkel correspond au déplacement d'une espèce du réseau cristallin de son site vers une position interstitielle (Figure I-3).

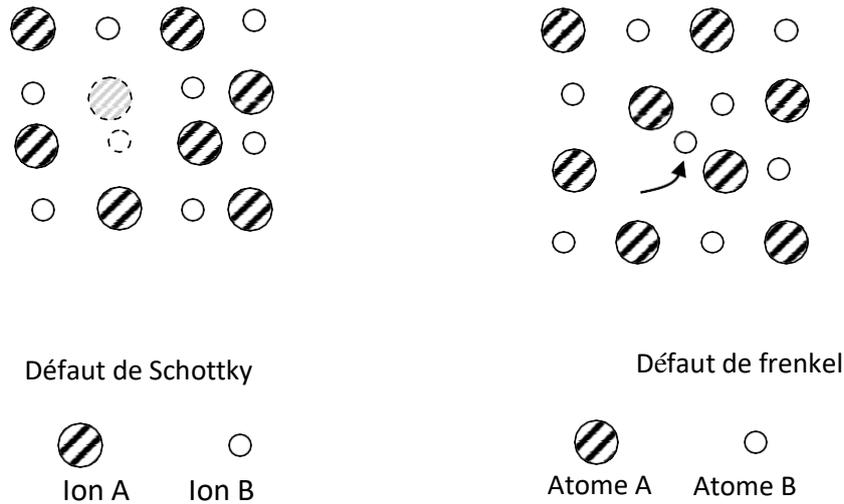


Figure I-3 : Défaut de Schottky et défaut de Fränkel [7].

Le diagramme de bandes énergétique représenté dans la figure ci-dessous (figure I-4) montre le cas d'un isolant ayant un piège à électrons situé à une énergie E (L'énergie E (E_p) correspond à l'énergie nécessaire à apporter au cristal pour dépiéger un électron (ou un trou) d'un piège à électron (ou à trou) vers la bande de conduction (ou de valence). Cette énergie est appelée énergie d'activation du piège ou profondeur du piège) sous le bas de la bande de conduction, un piège à trous situé à une énergie E_p au dessus du haut de la bande de valence et un centre de recombinaison situé de part et d'autre du niveau de Fermi (E_f)

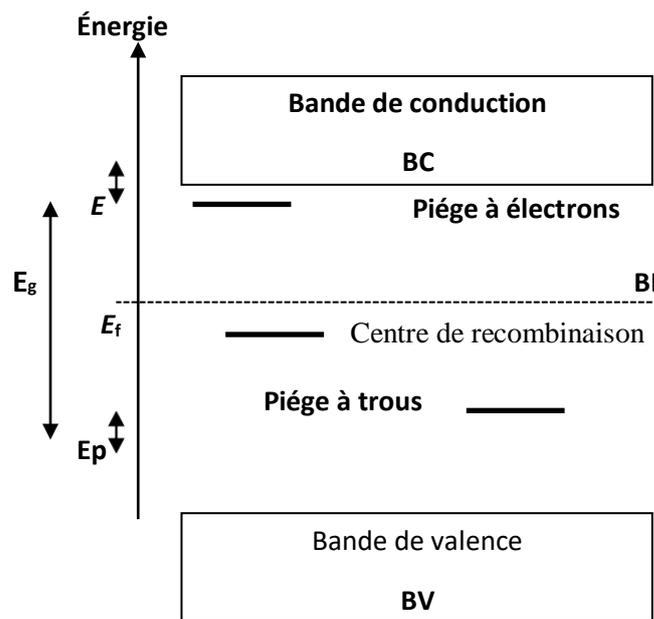


Figure I-4: Diagramme de bandes énergétique d'un matériau isolant [7].

I.4 Généralités sur l'aluminate de lanthane :

I.4.1 Les pérovskites :

Les pérovskites sont les composés de formule chimique générale sous la forme ABX_3 . Les termes A et B dans la formule désignent des cations tandis que X représente un anion. Ces matériaux ont des propriétés physico-chimiques importantes, pour cette raison les pérovskites trouvent trop d'applications dans divers domaines.

I.4.2 L'aluminate de lanthane :

L'aluminate de lanthane ($LaAlO_3$) est matériau diélectrique (isolant) ; il est caractérisé par une large bande interdite variée de 5 eV à 6 eV [10,3] et par une bonne stabilité thermique au contact du Si [4,5]. En tant que pérovskite (ABO_3), $LaAlO_3$ est également structurellement

compatible avec de nombreux composés fonctionnels, comme les manganites, les supraconducteurs et les ferroélectriques. Il y a eu de nombreuses études sur les propriétés électroniques et structurales de LaAlO_3 , à la fois des travaux expérimentaux [6–15] et théoriques [16–21].

I.5 Interaction rayonnements sur un matériau :

On distingue deux types de rayonnements ; rayonnements *directement ionisants* lorsqu'ils sont constitués de particules chargées telles que les électrons, et de rayonnements *indirectement ionisants* quand il s'agit de particules neutres comme les photons. Lors d'interactions de rayonnements ionisants avec la matière, un transfert d'énergie a lieu entre la particule incidente et un atome du matériau cible. Selon l'énergie mise en jeu, l'interaction conduit à l'ionisation des atomes cibles ou à leur excitation [7].

I.6 Résultats d'interaction rayonnement/matière :

I.6.1 Phénomène d'ionisation :

Lorsque l'énergie transférée d'une particule incidente vers un atome de la cible est suffisamment élevée, une paire électron-trou est créée. L'électron arraché provient en général des couches périphériques. On obtient alors au sein de la matière un électron libre et un ion positif fixe.

I.6.2 Phénomène d'excitation :

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

I.6.3 Phénomène de recombinaison :

Le groupement d'un électron libre avec un trou piégé dans un centre de recombinaison est appelé recombinaison. Lorsqu'un électron libre de la bande de conduction retourne à l'état fondamental et associé avec un trou de la bande de valence, la recombinaison est dite directe ou bande à bande. La recombinaison est indirecte lorsqu'elle n'implique pas la bande de valence mais un piège dans lequel le trou s'est préalablement piégé. Le temps de vie des porteurs avant recombinaison dépend alors de la densité de porteurs excités, de la température, et de la densité de sites de recombinaison. Une recombinaison électron-trou

entraînant une émission de lumière est dite radiative. Il existe également des recombinaisons non radiatives. Lors de ces recombinaisons, l'énergie est dissipée sous forme de phonons. Sous l'effet de la température, la probabilité de transitions non radiatives augmente [1].

1.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les cristaux, leurs défauts cristallins et en particulier les défauts ponctuels. L'interaction des rayonnements avec la matière et les phénomènes mise en jeu fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

CHAPITRE II

PRINCIPES DE LA THERMOLUMINESCENCE

II.1 Introduction :

L'explication des phénomènes de luminescence et notamment la thermoluminescence (TL) repose sur certaines notions, l'analyse par la thermoluminescence (TL) consiste à irradier un matériau puis à le chauffer avec une vitesse de chauffage constante (linéaire) afin de récolter le signal de luminescence induit par le dépeuplement des pièges et la recombinaison des porteurs de charge sur les activateurs. Dans ce chapitre nous allons essayer de présenter un aperçu théorique sur le phénomène de thermoluminescence .

II.2 Arbre de phénomènes de luminescence :

Les différents phénomènes de luminescence portent leurs noms, qui reflètent le type de rayonnement utilisé pour exciter le matériau luminescent, on distingue :

- La photoluminescence
- La radioluminescence
- La cathodoluminescence
- La chimiluminescence
- L'électroluminescence
- La triboluminescence
- La thermoluminescence.

II.3 Généralités sur le phénomène de thermoluminescence (TL) :

Le phénomène de thermoluminescence est défini comme toute émission lumineuse activée thermiquement par une élévation de la température. C'est le processus d'émission de lumière à partir d'un semi-conducteur ou d'un isolant lorsqu'il est chauffé après l'absorption précédente de l'énergie des rayonnements ionisants [1].

II.3.1 Applications de la thermoluminescence :**II.3.1.1 Dosimétrie des rayonnements :**

A une température d'irradiation donnée, de nombreux matériaux présentent une intensité de TL qui est proportionnelle ou presque proportionnelle à la dose absorbée, basé à ce sujet, des Physiciens ont proposé que le TL puisse être utilisé comme moyen de rayonnement dosimétrie [9].

II.3.1.2 Géologie :

La thermoluminescence (TL) est la méthode la plus sensible pour détecter les traces de radioactivité que les plus conventionnels des moyens tels que les lecteurs à scintillation. La technique de thermoluminescence a trouvé ses diverses applications dans la prospection de minéraux radioactifs [11.12].

II.3.1.3 Défauts dans les solides :

L'analyse par thermoluminescence (TL) donne des informations utiles sur les propriétés de divers types de défauts présents dans un isolant ou semi-conducteur. Elle explique la distribution des défauts extrinsèques et intrinsèques [11.12].

II.3.2. Mécanismes de la thermoluminescence :

Lorsqu'un matériau (isolant ou semi conducteur) imparfait est irradié par un rayonnement dont son énergie est supérieure ou égale à la gap, donc les électrons de la bande de valence gagnent de l'énergie et peuvent passer vers la bande de conduction (*transition 1*) ou ils circulent librement. Tandis que les trous créés se déplacent dans la bande de valence. Une partie des électrons retournera à l'état fondamental, donnent ainsi naissance à un phénomène de fluorescence (*transition 2*) et l'autre partie de ces électrons sera piégée dans les centres des pièges (*transition 3*). La durée de vie de l'état excité dans le cas de fluorescence est de l'ordre de 10^{-8} s. En revanche la durée de vie τ_c des charges dans les pièges est inversement proportionnelle à la probabilité de dépiégeage α et dépend de la profondeur du piège E suivant la relation :

$$\alpha = \frac{1}{\tau_c} = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (\text{II -1})$$

Où :

α_0 : Le facteur de fréquence (Hz) ($10^{12} - 10^{14}$ Hz).

k : La constante de Boltzman ($eV.K^{-1}$)

E : Le profondeur de piège (eV).

τ_c : La durée de vie de la charge piégée (s)

On distingue deux transitions possibles :

◆ **Si E est faible** : le piège n'est pas stable à température T_0 c'est-à-dire la probabilité de dépiégeage est importante, la charge se dépiégée sous une seule action de l'agitation thermique KT_0 . Son retour radiatif à l'état initial donnera lieu au phénomène de phosphorescence.

◆ **Si E est relativement grand** : le piège est stable à température T_0 c'est à dire la charge ne peut être dépiégée que si elle acquière une énergie supérieure à KT_0 . Ceci peut se faire par des photons (photostimulation) ou par les phonons (thermostimulation) dans ce dernier cas l'énergie thermique est fournie par une élévation progressive de la température du matériau.

◆ La deuxième phase consiste à libérer les charges piégées en chauffant le matériau (*transition 5*) suivant une vitesse de chauffe linéaire. Les pièges se vident les uns après les autres en fonction de leur énergie de profondeur. Les électrons dépiégés gravissent progressivement

◆ tous les niveaux d'énergie thermique depuis le fond de piège jusqu'à la bande de conduction et circulent librement dans ce dernier, ils peuvent se recombiner avec les trous piégés dans les centres de recombinaison (*transition 6*) créent ainsi des photons lumineux dont leurs énergie (longueur d'onde) est caractéristique au ce centre. L'émission lumineuse consécutive à la recombinaison radiative de l'électron dans un centre de recombinaison produit un photon thermoluminescent. Son principe est représenté dans la figure ci-dessus (Figure I-6).

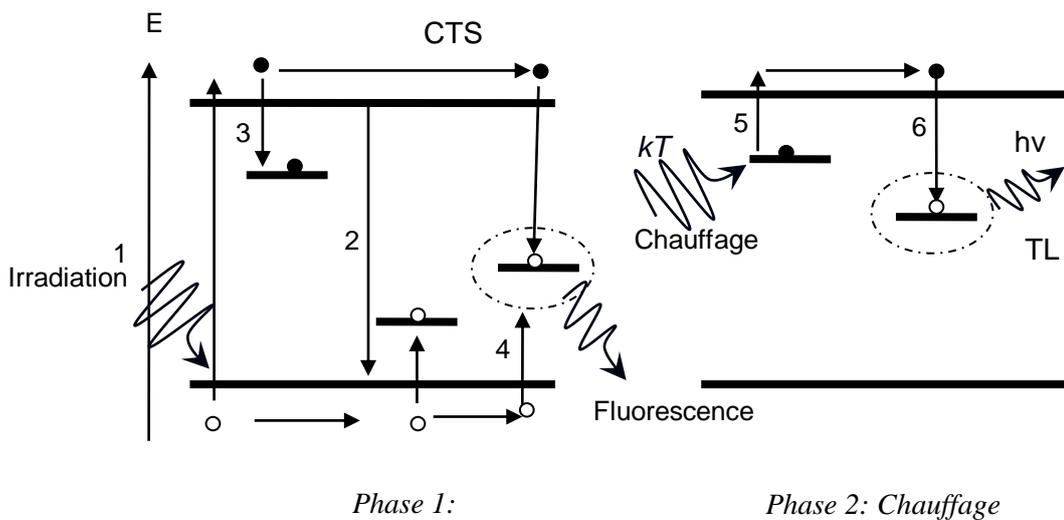


Figure II -1 : Principe de la thermoluminescence (TL).

II.3.3 Modèle simple de la thermoluminescence

Plusieurs modèles, ont été cités dans la littérature ont permis une explication phénoménologique du mécanismes de thermoluminescence, nous résumons ci le modèle le plus simple. Ce modèle est utiliser pour décrire mathématiquement la TL , il prend en considération un seul piège à électron (PE) et un seul centre de recombinaison (CR) (voir figure II-4).

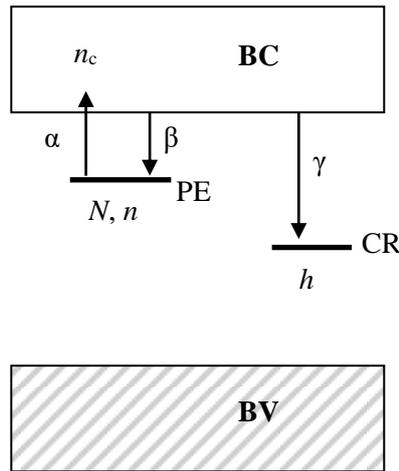


Figure II-2: Modèle cinétique simple de la thermoluminescence [7].

Les grandeurs utilisées pour la description du modèle sont listées dans le tableau II-1:

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

Tableau II-1: Grandeurs utilisées dans le modèle simple de la TL.

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

$$I_{TL}(t) \propto -\frac{dh}{dt} \tag{II-2}$$

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

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

Les équations de II-2 à II-3 peuvent alors être résolues en supposant une probabilité de repiégeage négligeable devant celle de la recombinaison (ordre 1 [12]) ou en supposant au contraire que la probabilité de repiégeage est importante (ordre 2 [14]). Suivant l'hypothèse retenue, nous parlerons de pics de thermoluminescence répondant à la cinétique d'ordre 1 ou d'ordre 2.

Selon la probabilité de repiégeage et celle de la recombinaison on distingue trois cinétiques de la thermoluminescence qui sont :

La cinétique du premier ordre :

Randall et Wilkins en 1945, ont défini la cinétique du premier ordre comme le cas où la probabilité de repiégeage est négligeable devant celle de recombinaison $\beta(N - n) \ll \gamma n$: cet ordre est défini par :

$$I_{TL}(T) \propto n_0 s \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \exp\left[-\left(\frac{s}{q}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \tag{II-3}$$

La cinétique du deuxième ordre :

En 1948, Garlick et Gibson, considèrent le cas où le repiégeage est important $\beta(N - n) \gg \gamma n$:

$$I_{TL}(T) \propto n_0^2 s' \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \left[1 + \left(\frac{n_0 s'}{q}\right) \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-2} \tag{II-4}$$

où $s' = \frac{s}{N}$

pour la cinétique d'ordre générale, May et Partridge en 1964, ont proposé l'expression pour un ordre de cinétique (b) quelconque :

$$I_{TL}(T) \propto n_0 s'' \times \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \times \left[1 + \frac{(b-1)s''}{q} \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (II-5)$$

où $s'' = s' \times n_0^{b-1}$.

II.4 Evaluation des paramètres de piège :

Un centre de piègeage et caractérisé par son énergie d'activation (E), son facteur de fréquence (s) et l'ordre cinétique (b) qui est lié à la forme du pic de TL. Nous nous intéressons à présent à la détermination, des trois paramètres permettant de caractériser quantitativement les défauts ponctuels.

II.5 Application de la méthode de Chen :

Cette méthode est basée sur la forme géométrique (forme gaussienne) du pic de thermoluminescence, elle utilise trois points de la courbe I-TL, il s'agit des deux températures à mi-hauteur (T_1 et T_2) et la température du maximum T_{max} (voir Figure II-3).

On peut calculer ici les trois points géométriques suivants : (ω , τ , δ):

$$\omega = T_2 - T_1, \tau = T_m - T_1 \text{ et } \delta = T_2 - T_m.$$

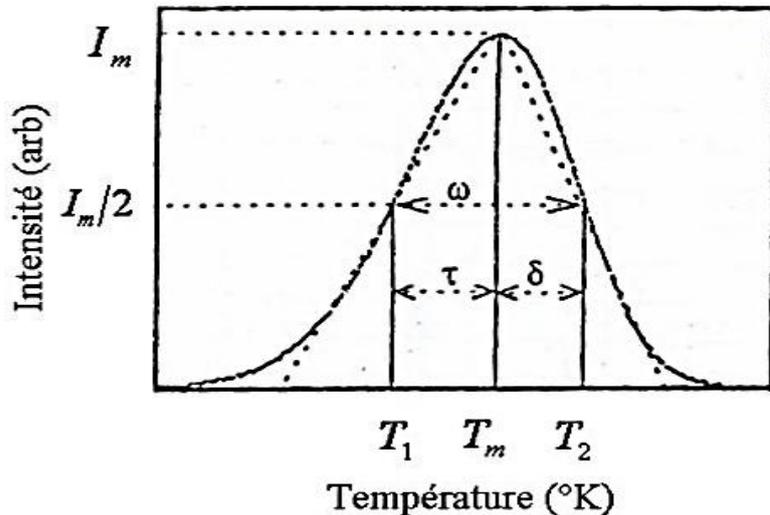


Figure II-3 : Détermination des paramètres géométriques (ω , τ , δ).

II.5.1 Détermination de L'énergie d'activation (E) :

est obtenue par la relation

$$E = c_a \times \left(\frac{kT^2}{a}\right)^m - b_a \times (2kT_m) \quad (II-6)$$

Les deux coefficients C_α et b_α , sont listés dans le tableau ci-dessous pour un ordre cinétique quelconque :

α	C_α	b_α
τ	$1.51+3.0 (\mu_g - 0.42)$	$1.58+4.2 (\mu_g - 0.42)$
δ	$0.98+7.3 (\mu_g - 0.42)$	0
ω	$2.52+10.2 (\mu_g - 0.42)$	1

Tableau II-1 : Valeurs de C_α et b_α

II.5.2 Détermination de l'ordre cinétique b

La courbe de la variation de l'ordre de cinétique en fonction du facteur géométrique proposé par Chen est représenté dans la figure ci-dessous (Figure II-4)

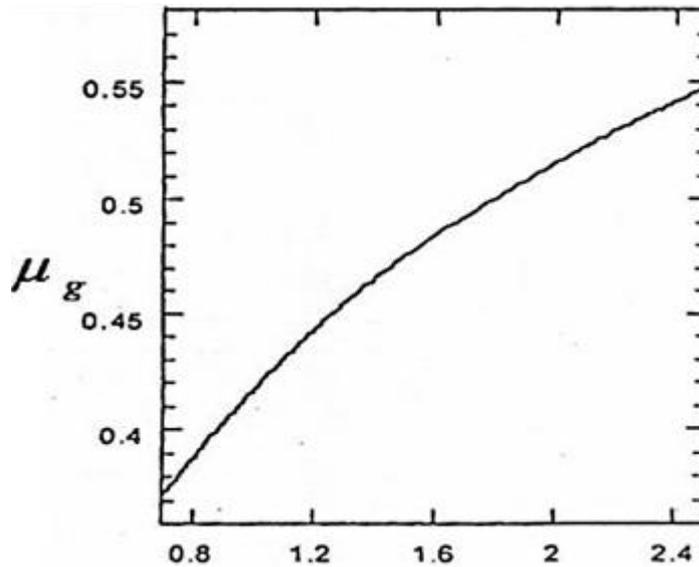


Figure II-4 : Courbe proposé par Chen pour déterminer le facteur géométrique.

II.5.3 Détermination du facteur de fréquence

La connaissance de l'énergie d'activation (E) et de l'ordre cinétique (b) nous ont permis de calculer facilement le facteur de fréquence (s_0) :

$$s_0 \frac{\beta E}{KTm^2} e^{\left(\frac{E}{KTm}\right)} \left[1 + (b-1) \frac{2KTm}{E} \right]^{-1} \tag{II-7}$$

II.6 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté les définitions, les principes et les différentes cinétiques du phénomène de thermoluminescence (TL). L'étude de ce phénomène nous a permis de donner des informations sur la distribution des niveaux pièges à électrons dans un matériaux semi conducteur ou isolant. Nous avons ainsi présenté la méthode le plus utilisée pour déterminer les paramètres de ces piège.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III. Introduction :

L'aluminate de lanthane est un composé inorganique de formule LaAlO_3 , souvent abrégé en LAO. Il s'agit d'un oxyde de céramique optiquement transparent avec une structure de pérovskite déformée. Le LaAlO_3 cristallin a un constant diélectrique. Le monocristal LaAlO_3 fournit une bonne correspondance de réseau à de nombreux matériaux à structure pérovskite. Les propriétés diélectriques du cristal LaAlO_3 conviennent bien aux micro-ondes et diélectriques à faible perte. En raison de leur excellente stabilité chimique et thermique ; les poly-cristaux d'aluminate de lanthane (LaAlO_3) ont été largement utilisés comme substrat de supraconducteur à haute température.

Dans le présent chapitre, nous allons présenter en détail les étapes suivies pour modéliser une courbe de thermoluminescence, ce que nous 'intéresse ici c'est la détermination expérimentale des paramètres de pièges (énergie d'activation E , facteur de fréquence s et ordre de cinétique b) et la reproduction de la courbe expérimentale I-TL d'aluminate de lanthane (LaAlO_3). Tous ces objectifs peuvent être réalisés par l'utilisation d'un modèle de cinétique qui contient quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison.

III.2 Courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3 :

La figure ci-dessous (Figure III-1) montre la courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3 , la déconvolution de cette courbe par le programme CGCD (computerized glow curves déconvolution) montre l'apparition de quatre pics I-TL situés respectivement à 372 K, 417 K, 494 K et à 549 K.

Après l'obtention de quatre pics isolés et par l'utilisation de la méthode de Chen nous avons déterminé l'ensemble de paramètres de pièges qui sont l'énergie d'activation E , l'ordre de cinétique b et le facteur de fréquence s , pour chaque pic. Les paramètres calculés sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau III-1).

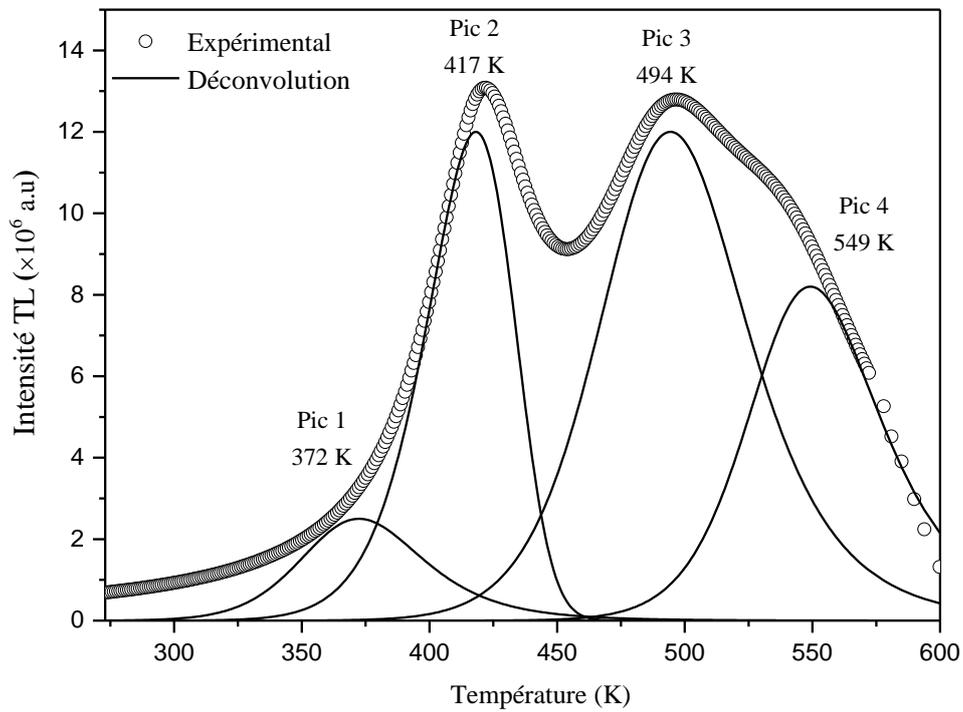


Figure III-1 : Courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3 , et leur déconvolution [20].

Pic n°	$T_{max} (k)$	μ_g	b	$E_\omega (ev)$	$E_\tau (ev)$	$E_\delta (ev)$	$E_T (ev)$	$s (s-1)$
1	372.43	0.53	2.00	0.702	0.693	0.708	0.701	1.65×10^9
2	413.57	0.42	1.01	0.872	0.859	0.878	0.869	2.35×10^{10}
3	493.28	0.52	1.99	1.012	1.016	1.010	1.010	9.33×10^9
4	546.43	0.53	2.00	1.447	1.469	1.421	1.446	1.14×10^{13}

Tableau III-1 : Ensemble de paramètres de pièges du LaAlO_3 calculé par la méthode de Chen

III.3 Le modèle choisi pour reproduire la courbe I-TL :

Le modèle utilisé ici pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'aluminate de lanthane (LaAlO_3), est composé de quatre pièges à électron et un seul centre de recombinaison, ces pièges à électrons sont responsables aux pics TL à 372K, 417K, 494K et 549K respectivement. Le diagramme énergétique qui décrit notre modèle est représenté dans la figure III-2 [7]. Les flèches indiquent les transitions possibles. La flèche marquée X représente le taux d'ionisation (coefficient de génération de paire électron-trou).

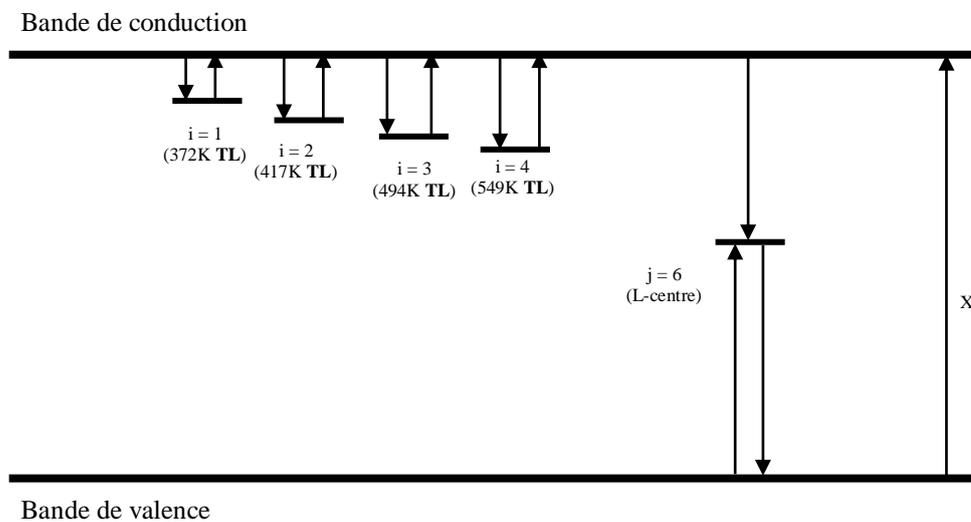


Figure III-2: Diagramme représentant le modèle de la TL utilisé pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO_3 [7]

III.4 Les équations mathématiques utilisées :

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

Les équations utilisées dans cette étude sont les suivantes:

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

(i=1 . . . 5)

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

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

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

L'intensité de thermoluminescence (TL) est donnée par cette expression :

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

Avec $\eta(T)$ représente l'efficacité de luminescence [8].

III.4.1 Organigramme de calcul numérique :

Les étapes de calcul peuvent regrouper dans l'organigramme suivant :

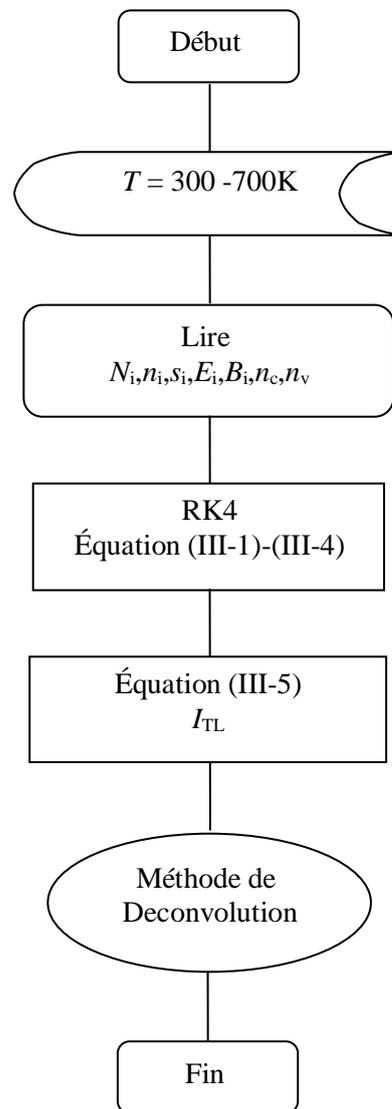


Figure III -3: Organigramme de calcul numérique

III.4.2 Validation du modèle :

Pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'aluminate de lanthane (LaAlO_3), des paramètres de pièges ont été choisis puis introduisent dans le programme source de calcul ; ces paramètres sont : les énergies d'activation, les facteurs des fréquences, les concentrations des pièges à électrons, les concentrations initiales des électrons qui se trouvent dans les pièges, les probabilités de transition des pièges vers la BC et les probabilités de transition de la BC vers les centres de recombinaison. Les paramètres sont récapitulés dans le tableau III-2

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

Tableau III-2 : Paramètres de pièges utilisés pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale du LaAlO3.

La courbe de thermoluminescence obtenue après l'utilisation du présent modèle est représentée dans la figure III-4. Cette courbe se compose de quatre pics centrés à 372, 417, 494 et à 549 K.

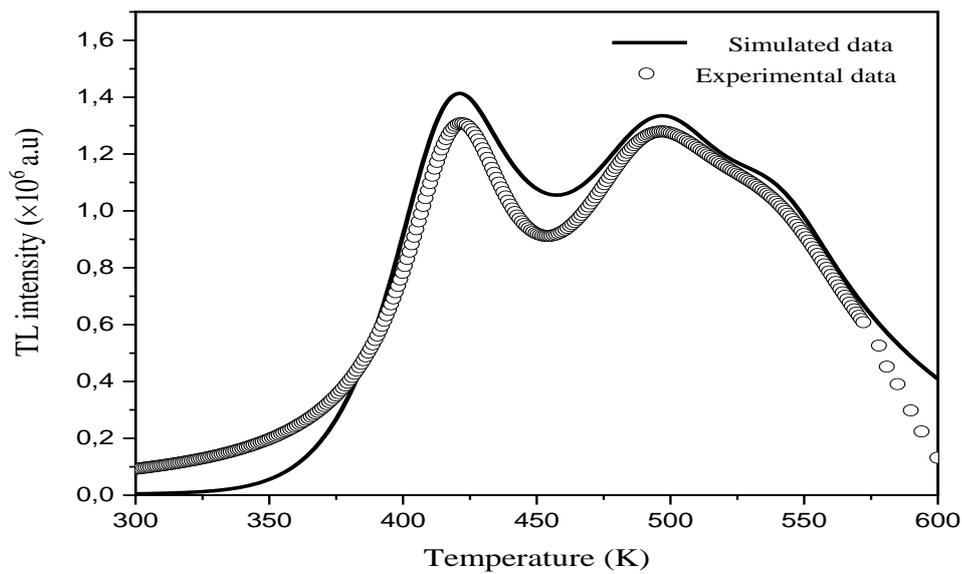


Figure III-4: Superposition des courbes de thermoluminescence : simulées et expérimentales en utilisant les ensembles des paramètres cités dans le Tableau III-2.

III.5 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons utilisé un modèle qui contient quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'alumine de lanthane (LaAlO_3). La courbe obtenue par ce modèle est en bon accord avec la courbe expérimentale.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire présente une explication sur la manière de reproduire une courbe de thermoluminescence expérimentale d'aluminate de lanthane (LaAlO_3), c'est une tentative d'interpréter les mécanismes de transfert de charge dans un matériau de nature pérovskite, caractérisé par leurs vastes applications dans le domaine de la dosimétrie par thermoluminescence.

Comme nous l'avons vu précédemment, la thermoluminescence a fait l'objet de recherche pour déterminer la distribution des niveaux d'énergies des pièges à électrons et les centres de recombinaison qui se trouvent dans la bande interdite d'un semi-conducteur ou un isolant.

Nous avons présenté aussi une méthode qui nous a permis de déterminer et de calculer les paramètres caractéristiques de ces pièges tels que la profondeur de piège E , le facteur de fréquence s et l'ordre de cinétique b . cette méthode est appelée la méthode de Chen.

Dans ce travail notre choix est opté sur un modèle qui se compose de quatre pièges à électrons et un seul piège à trou.

La courbe de thermoluminescence (TL) obtenue par l'application du modèle choisi est en bon accord avec la courbe I-TL expérimentale d'aluminate de lanthane (LaAlO_3).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.W.S. Mckeever Thermoluminescence of Solids Cambridge University Press,
- [2] F. Agullo-Lopez, C.R.A. Catlow, P.D. Townsend, Points defects in materials, Academic press, 1988.
- [3] ZHANG, Q.; SAITO, F. Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina. Journal of the American Ceramic Society
- [4] L.F. Edge, D.G. Schlom, S.A. Chambers, E. Cicerrella, J.L. Freeouf, B. Holländer, J. Schubert, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 726.
- [5] P. Sivasubramani, M.J. Kim, B.E. Gnade, R.M. Wallace, L.F. Edge, D.G. Schlom, H.S. Craft, J.-P. Maria, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 201901.
- [6] X. Zeng, L. Zhang, G. Zhao, J. Xu, Y. Hang, H. Pang, M.Y. Jie, C. Yan, X. He, J. Cryst. Growth 271 (2004) 319. Cambridge (1985).
- [7] Ahmed KADARI, Etude et modélisation des défauts ponctuels dans l'oxyde de magnésium par la thermoluminescence (TL), Thèse de doctorat en Sciences ; USTO MB
- [9] F. Daniels, C.A. Boyd and D.F. Saunders Science 177 (1953) 343-49.
- [10] S.G. Lim, S. Kriventsov, T.N. Jackson, J.H. Haeni, D.G. Schlom, A.M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J.L. Freeouf, G. Lucovsky, J. Appl. Phys. 91 (2002) 4500.
- [11] D.J. McDougall (ed.) Thermoluminescence of Geological Materials, Academic Press, London (1968).
- [12] A.V. Sankaran, K.S.V. Nambi and C.M. Sunta BARC Rep. (1982) 1156.
- [13] J. T. Randall, M. H. F. Wilkins, J. Proc. R. Soc. a. 184 (1945) 366-407.
- [14] G.F.J Garlick, A.F Gibson, The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors, Proc. Phys. Soc., 60 (1948) 574-590.
- [15] E. Cicerrella, J.L. Freeouf, L.F. Edge, D.G. Schlom, T. Heeg, J. Schubert, S.A. Chambers, J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 1676.
- [16] A.A. Knizhnik, I.M. Iskandarova, A.A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, L.R.C. Fonseca, A. Korkin, Phys. Rev. B 72 (2005) 235329.
- [17] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7ème édition, Dunod, 1998.
- [20].Alves, N., Kadari, A., Ferraz, W.B. and Faria, L.O. (2018) 'Thermoluminescence of LaAlO₃:C crystals grown by different mixing methodologies applied to UV dosimetry', Optik, Vol. 153,pp.109–116.
- [21] C.J. Först, K. Schwarz, P.E. Blöchl, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 137602.

Résumé

L'interprétation des spectres de thermoluminescence exige la connaissance des différents défauts présentés dans l'échantillon étudié. Ces défauts qui perturbent la périodicité du réseau cristallin provoquent l'apparition des niveaux d'énergie permis dans la bande interdite constituant des sites privilégiés pour le piégeage des charges et jouent un rôle important dans les propriétés du matériau. Notre objectif consiste à expliquer les étapes suivies pour reproduire la courbe de thermoluminescence expérimentale d'alumine de lanthane (LaAlO_3) à l'aide d'un modèle publié précédemment dans la littérature. Ce modèle contient quatre pièges à électrons et un seul centre de recombinaison. Dans ce travail notre choix est opté sur un modèle qui se compose de quatre pièges à électrons et un seul piège à trou. La courbe de thermoluminescence (TL) obtenue par l'application du modèle choisi est en bon accord avec la courbe I-TL expérimentale d'aluminate de lanthane (LaAlO_3).

Mots clés : TL, LaAlO_3 , Piège à électron, Piège à trou, Recombinaison radiative

Summary

The interpretation of thermoluminescence spectra requires knowledge of the various defects present in the sample studied. These defects which disturb the periodicity of the crystal lattice cause the appearance of the permitted energy levels in the forbidden band constituting privileged sites for the trapping of charges and play an important role in the properties of the material. Our objective is to explain the steps followed to reproduce the experimental thermoluminescence curve of lanthanum alumina (LaAlO_3) using a model previously published in the literature. This model contains four electron traps and a single center of recombination. In this work our choice is opted on a model which consists of four electron traps and a single hole trap. The thermoluminescence curve (TL) obtained by applying the chosen model is in good agreement with the experimental I-TL curve of lanthanum aluminate (LaAlO_3).

Keywords: TL, LaAlO_3 , electron trap, hole trap, radiative recombination

ملخص

يتطلب تفسير أطيف اللعان الحراري معرفة العيوب المختلفة الموجودة في العينة المدروسة. هذه العيوب التي تزعج دورية الشبكة البلورية تتسبب في ظهور مستويات الطاقة المسموح بها في النطاق الممنوع مما يشكل مواقع متميزة لاحتجاز الشحنات ويلعب دورًا مهمًا في خصائص المادة. هدفنا هو شرح الخطوات المتبعة لإعادة إنتاج منحنى اللعان باستخدام نموذج تم نشره مسبقًا في الأدبيات. يحتوي هذا النموذج على (LaAlO_3) الحراري التجريبي لألومينا اللانثانوم أربعة مصائد إلكترونية ومركز واحد لإعادة التركيب. في هذا العمل، يتم اختيارنا على نموذج يتكون من أربعة مصائد التي تم الحصول عليه من خلال تطبيق النموذج (TL) الإلكترونية ومصيدة حفرة واحدة. إن منحنى اللعان الحراري (LaAlO_3) التجريبي لألمنيوم اللانثانوم I-TL المختار يتفق بشكل جيد مع منحنى

الكلمات المفتاحية: مصيدة الإلكترون، مصيدة الثقب، إعادة التركيب الإشعاعي LaAlO_3 ، TL

