



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem**

**Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique**

**Domaine : Sciences de la Matière**

**Département de physique**

**Projet de Fin d'Etudes**

**Pour obtenir le diplôme de Master en Physique**

**Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux**

**Présenté par :**

**BENDAHMANE SOUAD**

**Sujet :**

**Détermination des paramètres cinétiques  
d'une courbe de thermoluminescence par  
la méthode Chen**

Devant le jury composé de :

Mme R.Melati	M.C.B	Université de Mostaganem	Président
Mr B.Bouattou	M.A.A	Université de Mostaganem	Examineur
Mr A.Benachenhou	Pr	Université de Mostaganem	Encadreur

Année Universitaire: 2016/2017

## SOMMAIRE

Introduction général.....	(1)
---------------------------	-----

### Chapitre I : INTERACTION RAYONNEMENT/MATIER

I.1 Introduction.....	(2)
I.2 Définition des rayonnements.....	(2)
I.3 Les type des rayonnements.....	(2)
I.3.1 Rayonnements corpusculaires.....	(2)
I.3.2 Rayonnement électromagnétique.....	(2)
I.4 Dualité onde-corpuscule.....	(2)
I.5 Classification des rayonnements.....	(3)
I.6 Définition de la matière.....	(4)
I.7 Les types des matières.....	(4)
I.7.1 Conducteur.....	(4)
I.7.2 Isolants .....	(4)
I.7.3 Semi-conducteur .....	(5)
I.8 Emission de particules et techniques associées.....	(6)

### Chapitre II : LA THERMOLUMINISCENCE PRINCIPE ET APPLICATIONS

II.1 Introduction.....	(8)
II.2 Historique.....	(8)
II.3 Les Matériaux à large gap.....	(8)
II.4 Les niveaux d'énergie piège.....	(9)
II.5 Définition et principe de la Thermoluminescence.....	(9)
II.5.1 Peuplement des pièges par irradiation.....	(11)
II.5.2 Lecteur de la TL.....	(12)
II.5.3 Mesures de la Thermoluminescence.....	(12)
II.5.3.1 Le Thermogramme.....	(13)

<b>II.5.3.2 La résolution spectrale.....</b>	<b>(13)</b>
<b>II.6 Les applications de thermoluminescence.....</b>	<b>(14)</b>
<b>II.6.1 Application de TL à la géologie.....</b>	<b>(14)</b>
<b>II.6.2 Application à la biologie et la biochimie .....</b>	<b>(15)</b>
<b>II.6.3 Application à l'archéologie.....</b>	<b>(16)</b>
<b>II.6.4 Application au control de la qualité dans l'industrie.....</b>	<b>(17)</b>

### **Chapitre III : LA THEORIE DE LA TL**

<b>III.1 La théorie de la TL.....</b>	<b>(21)</b>
<b>III.2 L'expression de la TL à première ordre cinétique.....</b>	<b>(22)</b>
<b>III.3 L'expression de la TL à deuxième ordre cinétique .....</b>	<b>(24)</b>
<b>III.4 L'ordre cinétique général.....</b>	<b>(25)</b>

### **Chapitre IV : APPLICATION DE LA METHODE DE CHEN A LA DETERMINATION DES PARAMETRES DE PIEGEAGE E, b, s**

<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>(27)</b>
<b>IV.2 Méthode de Chen.....</b>	<b>(27)</b>
<b>IV.3 Application de la méthode de Chen.....</b>	<b>(30)</b>
<b>IV.4 Conclusion.....</b>	<b>(37)</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>(38)</b>
<b>Le programme utilisé.....</b>	<b>(39)</b>

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université d'Oran Es-Sénia**

**Faculté des Sciences**

**Département de Physique**

**Mémoire de Magister**

**Option : Spectroscopie des Matériaux Solides**

**Présenté par**

**Zakaria YUCEFI**

**Détermination de quelques paramètres thermoluminescents par la méthode de Chen et de Rasheedy. Application aux émissions observées dans l'alumine**

**Soutenu le :**

**devant le jury :**

**Mr. J. E. Sib**

**Prof. Université d'Oran**

**Président**

**Mr. M. Ghamnia**

**Prof. Université d'Oran**

**Rapporteur**

**Mr. A. Benachenhou**

**MC Université de Mostaganem**

**Co-rapporteur**

**Mr. M. Hachi**

**Prof. Université d'Oran**

**Examineur**

**Mr. H. Taibi**

**Prof. Université d'Oran**

**Examineur**

## **DEDICACE**

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, mes frères et mes sœurs, mon beau-frère et ces deux petites filles.*

*Mon épouse et ma petite fille Bouthaina.*

*Ainsi qu'à toute ma famille.*

*Et à tous mes amis en particulier....*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **REMERCIEMENT**

*Notre gratitude va à notre encadreur Monsieur Mustapha Ghamnia, qui a accepté de me donner ce travail avec de judicieux conseils et une aide précieuse.*

*Nous remercions tous les membres de la Post-Graduation Spectroscopie des Matériaux Solides du laboratoire LSMC, ainsi que tous les membres de jury qui ont accepté de lire et de juger notre travail.*

*Nous tenons à remercier tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.*

## Sommaire

Introduction générale	
<b>Chapitre I : Les Phénomènes thermostimulés</b>	<b>1</b>
I.1. Introduction	3
I.2. Interaction rayonnement/matière	3
I.2.1. Différents rayonnements	3
I.2.1.a Rayonnements corpusculaires	3
I.2.1.b Rayonnement électromagnétique	3
I.2.2. Dualité onde corpuscule	4
I.2.3. Emission des particules et techniques associées	4
I.2.4. Spectroscopie des électrons Auger et perte d'énergie	7
I.2.4.a. Spectroscopie d'électron Auger	7
I.2.4.b. Spectroscopie de perte d'énergie	9
I.3. Défauts dans les matériaux	9
I.3.1. Défauts intrinsèques ou défauts lacunaires	9
Défauts de Schottky	9
Défauts de Frenkel	10
I.4. Défauts extrinsèques ou chimiques	12
I.5. Généralité sur les cristaux	12
I.5.1. Cristal réel	12
Interstitial	12
I.6. Autre type de défauts	13
I.6.1. Défauts surfaciques	13
I.6.2. Défauts volumiques	13
I.6.3. Défauts lacunaires chargés : F et F <sup>+</sup>	14
I.7. Pièges à trous	16
<b>Chapitre II : Théorie de la thermoluminescence</b>	
II.1 Introduction	17
II.2 Spectroscopie de l'alumine	17
II.3 Modèle théorique décrivant les émissions thermostimulées	20
II.4 Modèle de base de la thermoluminescence	20
II.5 Rendement de la thermoluminescence	23

II.6	Equations de Halpern et Braner	23
II.7	Description mathématique de la thermoluminescence	25
II.8.1	Modèle de Randall-Wilkins	25
II.8.2	Modèle de Garlik-Gibson	28
II.8.3	Modèle de May-Partridge ou modèle générale	30
II.9.	Effet pratique des paramètres cinétiques sur la forme de pic	32
II.9.1	Effet pratique de l'ordre cinétique $b$ sur la forme de pic	32
II.9.2	Effet de $n_0$ sur les courbes de TL	33
II.9.2.a	Première ordre	33
II.9.2.b	ordre général	33
II.9.3	Effet du facteur de fréquence $s$ sur les courbes TL	34
II.9.4	Effet de taux de chauffage $q$ sur les courbes TL	36
II.9.5	Effet de l'énergie d'activation $E$ sur les courbes TL	37

**Chapitre III : Application de la méthode de Chen et de Rasheedy  
à la détermination des paramètres de piégeage  $E$ ,  $b$  et  $s$**

III.1.	Introduction	40
III.2.	La méthode de Chen	40
III.3	La méthode de Rasheedy	43
III.4.	Evaluation des paramètres cinétiques	48
III.4.1.	Application de la méthode de Chen	48
III.4.2.	Application de la méthode de Rasheedy	54
III.5.	Comparaison entre la méthode de Chen et Rasheedy	56
III.6.	Conclusion générale	59
	Annexe A	60
	Annexe B	62
	Annexe C	68
	Bibliographie	73

## Introduction générale

La thermoluminescence notée en général par l'acronyme TL est une technique adaptée à l'étude des défauts dans les matériaux. Elle ne peut être observée que sur des matériaux non conducteurs ou sur quelques semi-conducteurs. Le signal  $I(\lambda)$  obtenu en TL est composé par un système de bandes. Chaque bande est en principe attribuée à un type de défaut. Ce défaut qui jouera par la suite le piège dépend d'un certains nombres de paramètres très mal conçu est complexe comme par exemple le facteur de fréquence  $s$ , la concentration des charges piégées  $n$ , l'énergie d'activation  $E, \dots$ . Une bande TL donnée est facilement affecté par ces facteurs. Des tentatives aussi nombreuses qu'elles soient ont été employées afin d'expliquer le comportement des spectres TL. Notre travail présenté ici est une contribution s'ajouteront à ces tentatives ayant pour objectif de retrouver certains paramètres en utilisant la méthode de Chen [1-2] ou de Rasheedy [3]. L'équation qui permet d'arriver au calcul de ces résultats est donnée dans le chapitres II et III. Comme les résolutions de ces équations sont difficiles analytiquement, nous avons procédé alors au développement d'un programme de calcul. Ce programme a permis d'obtenir des résultats comparables avec quelques résultats donnés en littérature.

Notre modèle est basé sur un système ayant un seul type de piège et nous avons également simplifié le problème en supposant que chaque électron libéré par le piège se recombine radiativement. Ce modèle bien qu'il soit simple montre combien la technique TL est complexe. Les résultats que nous avons obtenus ont aussi été vérifiés sur des courbes TL obtenues expérimentalement sur le matériau alumine.

Afin de présenter les différentes étapes de notre travail, nous avons structuré ce manuscrit comme suit:

Le premier chapitre traite de façon générale les notions des défauts que nous pouvons trouvés dans certains matériaux notamment les matériaux non conducteurs. Les interactions des particules charges ou des photons avec les matériaux sont aussi évoqués dans ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié les différents modèles présentés dans la littérature avec explication des différents paramètres impliqués dans une transition TL. Les résultats obtenus numériquement sur des spectres expérimentales sont exposés au troisième chapitre.

## I.1 Introduction

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique ou corpusculaire interagit avec un cristal, une fraction de l'énergie incidente est absorbée. Cette absorption d'énergie engendre des excitations électroniques et peut induire ou activer des défauts susceptibles de piéger des charges. Nous nous intéresserons au cours de ce travail sur ces phénomènes de charges piégées et à la luminescence produite lors des dépiegeages. Avant d'aborder la luminescence due aux charges piégées, nous examinerons l'interaction d'un rayonnement avec un solide.

## I.2. Interaction rayonnement/matière

### I.2.1. Différents rayonnements

Avant d'étudier l'interaction d'un rayonnement avec la matière, nous essayons d'abord de décrire les différents rayonnements. Ces derniers se classent en deux catégories : les rayonnements corpusculaires et les rayonnements électromagnétiques.

#### I.2.1.a. Rayonnements corpusculaires

Comme leur nom l'indique sont des particules ayant une masse  $m$  et une charge  $q$ , ils peuvent être animés d'une vitesse  $V$  et d'une énergie cinétique  $E_C$  avec  $E_C = \frac{1}{2} mV^2$ , les électrons ou les ions peuvent constituer ce type de rayonnement.

#### I.2.1.b. Rayonnement électromagnétique

Ce type de rayonnement est caractérisé par un champ électrique  $E$  et par un champ magnétique  $B$ . On peut les qualifier de particules de « masse nulle » mais ayant une énergie qui peut atteindre plusieurs mégaélectronvolts (MeV). Ce rayonnement est constitué par des photons. Le photon est défini comme étant une particule de masse et de charge nulle associée à la propagation de l'onde électromagnétique. Les RX,  $R\gamma$ , lumière visible, UV, IR,.....constituent ce type de rayonnement. L'énergie du rayonnement est quantifiée, elle est donnée par  $E = h\nu$  ou  $h$  est la constante de Planck est égale à  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s et  $\nu$  est la fréquence du rayonnement.

### I.2.2. Dualité onde-corpuscule

En physique, la dualité onde-corpuscule est un principe selon lequel tous les objets qui nous entourent dans cet univers présentent simultanément des propriétés d'onde et de particules. Ce concept fait partie du fondement même de la mécanique quantique. De Broglie et bien d'autres accordent à tous les objets une nature d'onde et de particule. Du point de vue théorie et dans le cas des électrons, on arrive à attribuer à l'électron en mouvement une longueur d'onde  $\lambda$ . Le raisonnement est comme suit :

Le photon est défini par une énergie  $E = h\nu$  et par une impulsion  $p = \frac{h}{\lambda}$ . L'électron de masse  $m$  animé d'une vitesse  $V$  ayant une énergie cinétique  $E = \frac{1}{2} mV^2$  et une quantité de mouvement  $p = mV$ . Si on considère que l'électron est comme le photon en égalisant les deux quantités de mouvement on arrive à déterminer la longueur d'onde associée à l'électron qui sera égale à :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

L'électron possède donc les propriétés d'une onde par cette longueur d'onde qu'on vient de déterminer et possède également les propriétés d'une particule par sa masse et son énergie cinétique.

### I.2.3 Emission de particules et techniques associées

Lorsqu'un solide est soumis à une interaction quelconque (photonique ou par des particules), diverses particules peuvent être émises. Le schéma de la figure I.1 illustre les différentes émissions. A chaque émission, on associe une technique d'analyse.

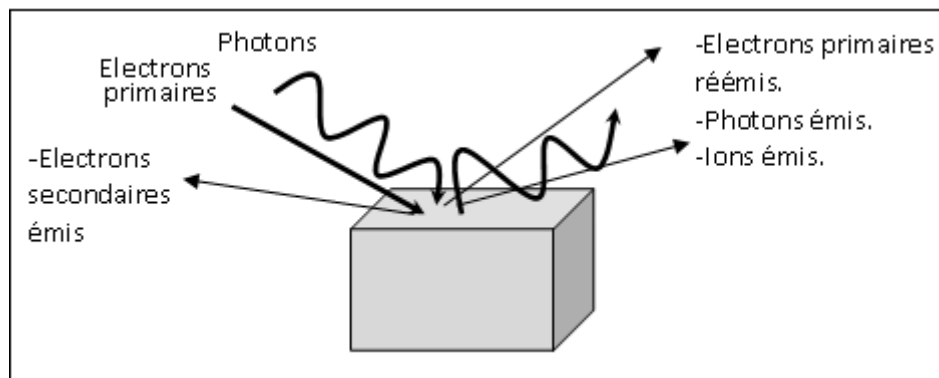


Figure I.1 : Emission de diverses particules dues à une interaction par des électrons ou par des photons. Les émissions sont des électrons primaires et secondaires, les photons sont dus à la luminescence du matériau, on peut avoir aussi une émission d'ions.

D'après cette figure, des émissions diverses sont enregistrées, elles sont composées de :

1. Des électrons primaires ayant réussi à sortir des solides sans pertes d'énergie après interaction.
2. Des électrons primaires ayant perdu une quantité d'énergie  $\Delta E$  lors de l'interaction.
3. Des électrons secondaires propres au solide émis par le mécanisme Auger ou par cascade.
4. Des photons si le matériau est luminescent sous excitation.
5. Des ions si l'interaction est assez énergétique.

Si on s'intéresse qu'à l'émission électronique le profil de la densité d'électrons réémis par le solide en fonction de l'énergie cinétique est donné par la figure I.2. Cette courbe est composée de quatre domaines. A chaque domaine peut correspondre une technique d'analyse adaptée à l'étude des surfaces.

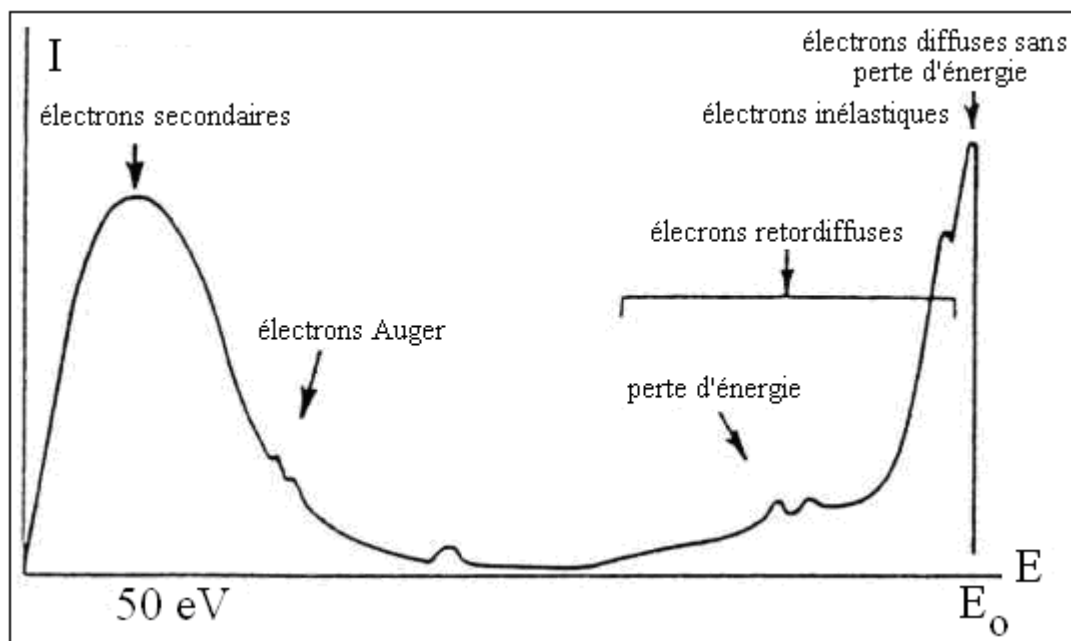


Figure I.2 : Distribution énergétique de la densité  $N(E)$  des électrons réémis en fonction de l'énergie cinétique.

Tous les électrons réémis par le solide sont présentés sur cette courbe. On passe des électrons secondaires d'énergie faible ( $< 50$  eV) aux électrons primaires réussissant de sortir du solide sans pertes d'énergie, c'est le domaine des électrons élastiques produisant un pic étroit appelé pic élastique centré à  $E_0$ . Entre ces deux domaines, deux émissions importantes, l'émission dite émission Auger et l'émission des électrons ayant perdu de l'énergie lors de leur parcours dans le solide. Ces deux émissions sont associées à des spectroscopies d'analyse des surfaces, la spectroscopie des électrons Auger connue sous l'acronyme anglo-saxon AES signifiant Auger Electron Spectroscopy et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS comme Electron Energy Loss Spectroscopy. Ces deux techniques dont un aperçu est donné ci-dessous, sont des techniques très sensibles aux phénomènes des surfaces, elles sont complémentaires l'une de l'autre et permettent une analyse de la composition chimique de la surface. Comme la corrosion qui est liée à l'oxygène, elle

est bien analysée par ces techniques notamment par la spectroscopie des électrons Auger qui permet de suivre l'évolution de la réponse Auger de l'oxygène.

## **I.2.4 Spectroscopie des électrons Auger et de pertes d'énergie**

### **I.2.4.a. Spectroscopie d'électrons Auger**

La spectroscopie d'électrons Auger est sans doute la technique la plus adaptée à l'analyse des surfaces. Elle est adaptée à l'étude des surfaces grâce à la profondeur à partir de laquelle les électrons réémis sortent. Les électrons sortant proviennent d'une couche de faibles épaisseurs (inférieure à 30 Å) soit l'épaisseur de quelques plans atomiques. Si la surface du matériau est atteinte par la corrosion, la spectroscopie des électrons Auger est capable de révéler la dégradation en surface engendrée par la corrosion. Si le matériau est un alliage, les signaux Auger relatifs aux éléments composant le matériau par une baisse de l'intensité, le changement de la forme du pic ou son déplacement chimique. Le principe de base de cette technique est illustré ci-dessous.

Prenons le cas d'un solide décrit énergétiquement par une bande de conduction, une bande de valence séparées par un domaine constituant le gap ou la bande interdite. Les niveaux profonds peuvent aussi être concernés. Lorsque l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons d'énergie  $E_p$ , il irradie le niveau profond si l'énergie primaire est suffisante, un électron est extrait de ce niveau, le trou créé est comblé par un électron du niveau supérieur et l'excès d'énergie entre les deux niveaux peut extraire un deuxième électron, figure I.3. Cet électron est appelé électron Auger. Si les niveaux impliqués par ce mécanisme sont dans la bande de valence, on peut avoir des informations sur cette bande. La transition Auger est caractérisée par une notation particulière. Si l'atome concerné est A, la notation est notée A-XYZ. On lit cette transition de la manière suivante : L'atome concerné par le processus Auger est A, X désigne le niveau irradié en premier Y est le niveau à partir duquel le trou créé sur X est comblé, Z désigne le niveau d'émission de l'électron Auger. Tous les éléments du

tableau de Mendeleïev donnent des transitions Auger et sont tabulées. On donne quelques exemples dans le tableau I.1.

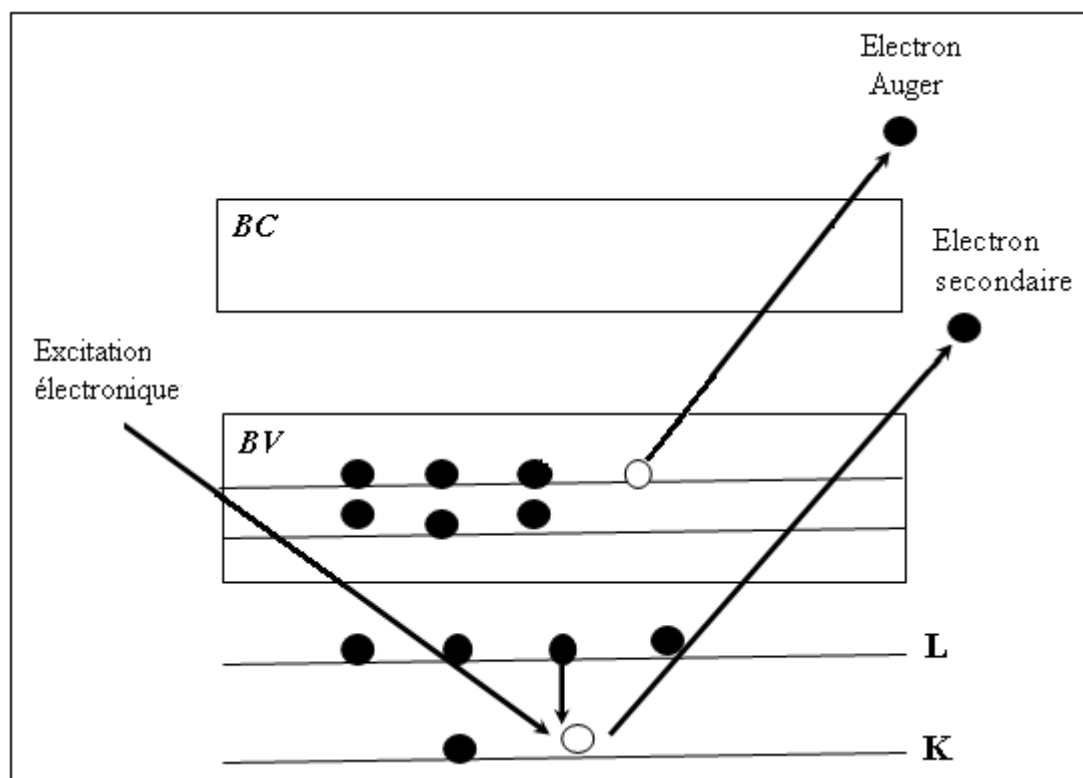


Figure I.3 : Mécanismes d'émission d'électron Auger.

Atome	Transition Auger
O (oxygène)	O-KLL ou O-KVV
Si (Silicium)	Si-LMM ou Si-LVV
C (carbone)	C-KLL ou C-KVV
In (indium)	In-MNN

Tableau I.1 : Quelques exemples de transitions Auger pour les éléments Oxygène, Silicium, Carbone et Indium. La lettre V désigne la bande de valence, les éléments lorsqu'ils sont sous forme de solide, certains niveaux forment la bande de valence.

### **I.2.4.b. Spectroscopie de pertes d'énergie**

La spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) est une technique complémentaire à la spectroscopie des électrons Auger. Techniquement et c'est ce qui est considérée comme un avantage, l'analyse AES et EELS utilisent le même dispositif expérimental et l'acquisition des spectres peut se faire en simultanée. Lorsqu'un faisceau d'électrons d'énergie primaire  $E_p$  traverse un matériau il subit des pertes d'énergie lors de l'interaction. Cette perte d'énergie  $\Delta E$  véhicule des informations importantes concernant le solide car elle est liée à l'état de surface, si cette dernière est caractérisée par des défauts, le signal EELS montre la présence des pics caractéristiques. Comme il s'agit d'une interaction électronique, la perte d'énergie est due essentiellement à l'interaction électron-électron.

## **I.3. Défauts dans les matériaux**

Un matériau solide est toujours constitué par des défauts. Ces défauts peuvent se présenter sous deux formes : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques, afin de bien comprendre ces formes de défauts prenons un cristal ionique à deux dimensions formés par deux ions de valence opposée.

### **I.3.1. Défauts intrinsèques ou défauts lacunaires**

Ces défauts appelés aussi défauts physiques sont caractérisés par un manque d'atome ou par un déplacement d'atome dans le solide, ils sont classés en défauts de Schottky et de Frenkel.

**-Défauts de Schottky:** 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, figure I.4 [4-5].

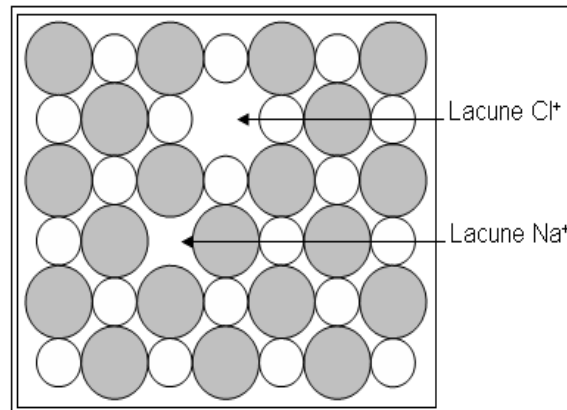


Figure I.4: défaut de Schottky.

- **Défauts de Frenkel:** lorsque la température s'élève, les cation quittent ses positions normales pour se placer en positions considérés comme des sites interstitielles par rapport au cristal parfait, cette paire lacune-atome interstitiel constitue le défaut de Frenkel figure I.5 [5-6].

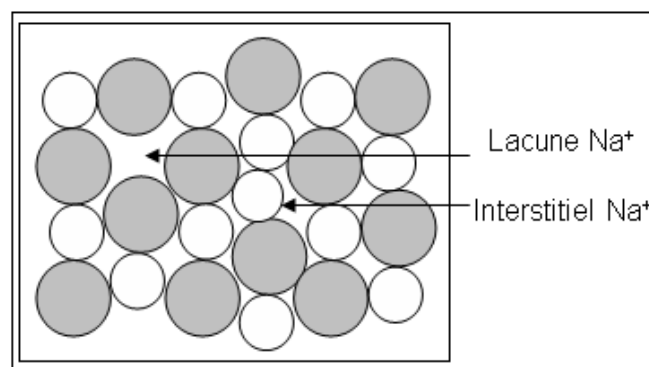


Figure I.5: Défauts de Frenkel.

- **Lacune:** les défauts les plus simple sont les lacunes (vacancy en anglais) c'est l'absence d'un atome ou d'un ion dans un cristal réel, se sont des défauts intrinsèques. Ils sont souvent observés sur les matériaux diélectriques ou sur certains sels (KBr, NaCl,...). Ces lacunes constituent des centres luminescents et peuvent être chargés par des électrons ou des trous, on reviendra sur ces défauts au paragraphe suivant.

#### I.4. Défauts extrinsèque ou chimiques

Les défauts extrinsèques ou chimiques sont constitués par des atomes étrangers ou impuretés. Souvent et notamment dans les matériaux isolants, ces impuretés sont introduite dans le cristal involontairement lors de la croissance et sont en général inévitables. Il se peut que dans certaines techniques, ces impuretés sont introduites de manière volontaire cette procédure est appelée dopage et consiste à améliorer certaines propriétés physique du matériau. Dans notre cas on s'intéresse aux impuretés présentes de manière involontaire leur taux se mesure en quelques fractions de ppm, figure I.6. La distribution de ces impuretés dans les sites du réseau donne une luminescence au cristal. Avant d'aborder cette propriété luminescente attribuée à certains défauts, nous examinerons les différents cristaux.

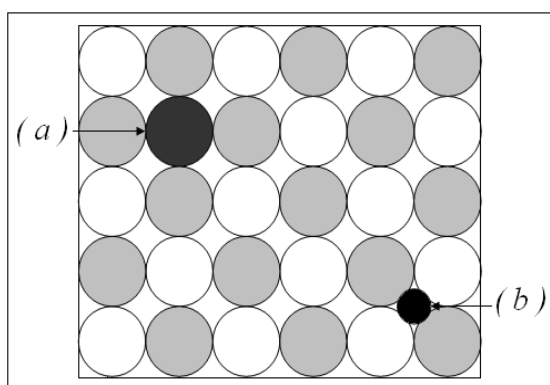


Figure I.6 : représentation schématique d'un atome étranger.  
(a) : substitutionnelle, (b) : interstitielle.

## I.5. Généralité sur les cristaux

Un cristal parfait est caractérisé par une répartition périodique des atomes (ou ions) dans une structure géométrique rigide et bien définie, appelée réseau cristallin. Tous les atomes du cristal sont obtenus par translation suivant le vecteur  $\vec{r}$  :

$$\vec{r} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

(a, b et c) sont les trois vecteurs de base et ( $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ ) sont des entiers.

La cohésion du cristal est assurée par des forces interatomiques d'attraction et de répulsion (liaisons ioniques et covalentes) conservant ainsi les constituants des solides dans des sites bien définis. Dans cette configuration, les atomes n'effectuent que des mouvements de vibration autour de ces positions. Par conséquent, le réseau cristallin peut être identifié par la maille cristalline. Celle-ci est une partie du réseau qui, par simple translation suivant les trois axes, reproduit la totalité du réseau.

La rupture de périodicité du réseau cristallin parfait est causée par la présence des défauts. Ce sont derniers déjà vu précédemment sont complètes par d'autres ci dessous.

### II.5.1. Le cristal réel

Le cristal réel est un réseau d'atomes ayant un arrangement régulier et périodique. La périodicité peut être perturbée ou rompue par la présence des défauts. Les défauts ont déjà été discutés au paragraphe précédent. Tous possèdent une énergie propre qui gouverne leur apparition et leur agencement dans le cristal. Les défauts qui peuvent être présents dans de tels cristaux sont multiples, ils sont constitués en général de ceux que nous avons cités auparavant (défauts intrinsèques, impuretés chimiques, ...) et aussi d'autres tels que :

**Interstitiels:** Une position est dite interstitielle lorsqu'un atome occupe l'espace libéré par l'intersection de quatre atomes si on est dans un réseau diatomique bidimensionnel. Cet espace interstitiel est estimé égal au minimum 36 %. Un atome peut facilement se loger dans un tel espace figure I.7.

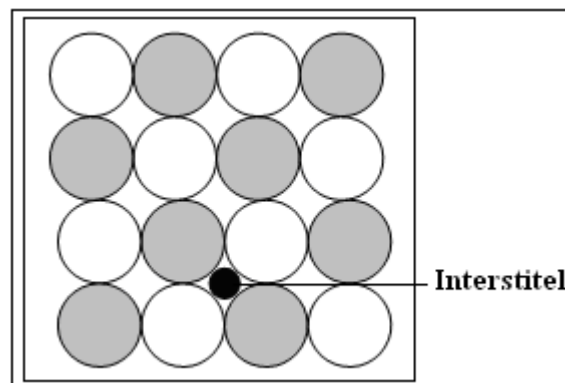


Figure I.7: représentation schématique d'un atome interstitiel

Dans le cas d'un dopage, les défauts lacunaires et interstitiels peuvent être entièrement responsables de la conductivité ou de la mobilité observée dans les cristaux ioniques ou semi-conducteurs, et peuvent changer profondément les propriétés optiques [7].

## I.6. Autres types de défauts

### I.6.1. Défauts surfaciques (dimension 2)

Ce sont les surfaces libres (perturbation du voisinage des atomes de surface qui ont perdu certains de leurs voisins) et les interfaces entre grains ou entre phases différentes.

On trouve aussi les fautes d'empilement, qui sont des perturbations de l'empilement des plans atomiques, et les joints de macles, qui sont des plans de symétrie (généralement denses) entre deux «grains» possédant une désorientation particulière.

### I.6.2. Défauts volumiques (dimension 3)

Les défauts dits «volumiques» sont essentiellement des cavités, des phases non désirées, des inclusions (morceaux de matière étrangère, provenant de l'élaboration, par exemple particules venant d'un creuset). Ils proviennent notamment de l'élaboration du matériau (frittage des céramiques, métallurgie des poudres ou

capillaires de fluide pour les cavités) ou de l'endommagement de celui-ci lors de son utilisation. On trouve aussi des défauts géométriques tels que les «cordes» dans les verres ou l'hétérogénéité de taille des bulles dans les matériaux mousseux.

### I.6.3. Défauts lacunaires chargés : Centre F et F<sup>+</sup>

Dans certains matériaux diélectriques, comme dans le cas de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'atome oxygène ou d'aluminium peut manquer et laissant derrière eux des lacunes. Afin que la neutralité électrique soit assurée (bilan des charges positives = bilan des charges négatives), les lacunes vidées de leur atomes peuvent être chargées. Si la lacune est une lacune d'oxygène, elle peut être soit chargée par deux électrons et constitue alors un centre appelé centre F. Elle peut également être chargée par un seul électron appelé centre F<sup>+</sup>. La lacune d'aluminium peut contenir des charges positives et constitue les centres V. Le schéma illustratif de la figure I.8 représente ces différents centres. Notons que la présence d'une impureté divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) engendre forcément la création d'un centre F<sup>+</sup>.

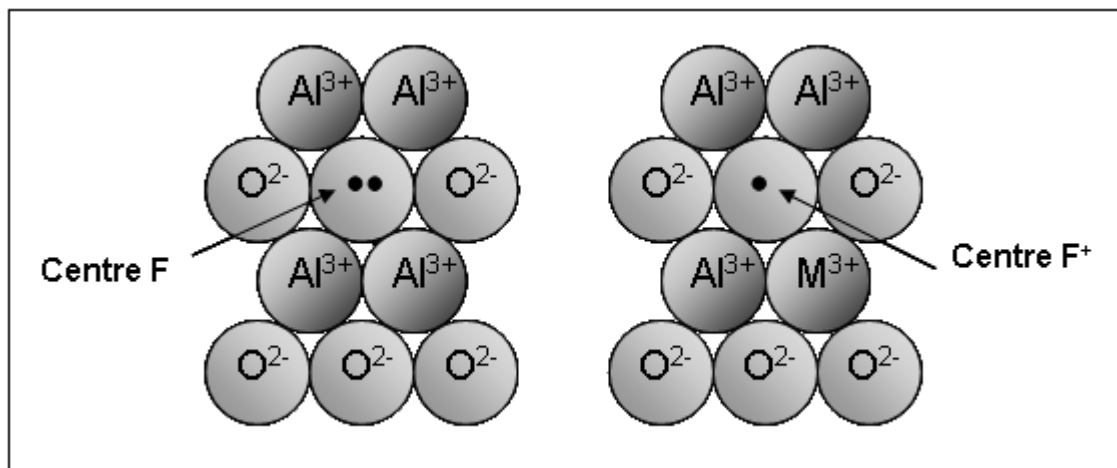


Figure I.8 : représentation schématique des centres F et F<sup>+</sup> dans le cas de l'alumine. M<sup>3+</sup> est une impureté quelconque.

Les centres F et F<sup>+</sup> présentent des bandes d'absorption et d'émission le diagramme de ces bandes est donné par la figure I.9. Comme nous allons traiter le matériau d'alumine, ce dernier contient le plus souvent l'impureté chrome Cr<sup>3+</sup>, nous ajoutons alors à ce diagramme optique les bandes d'absorption et d'émission du chrome Cr<sup>3+</sup>.

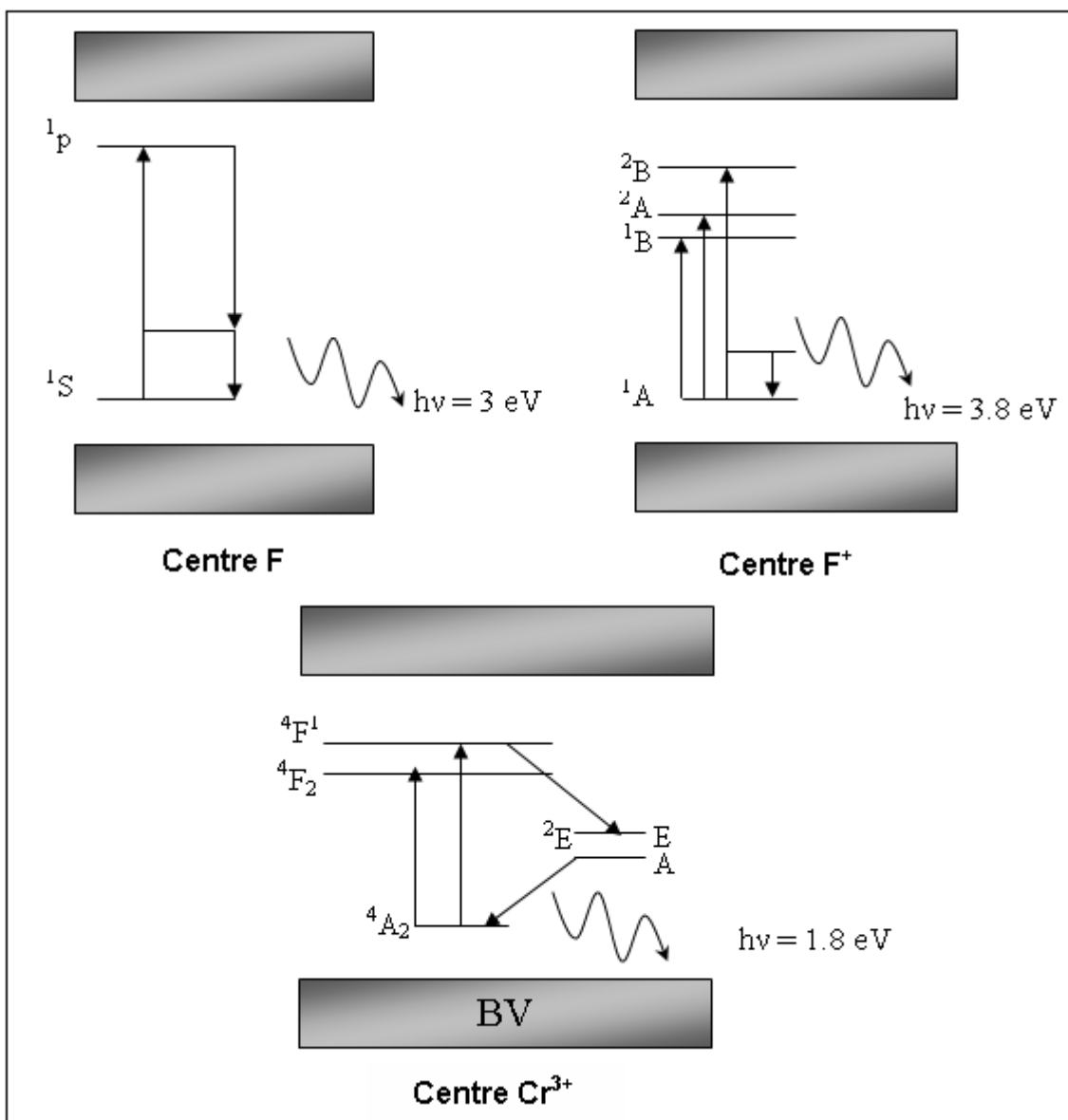


Figure I.9 : absorption et émission des divers centres (F, F<sup>+</sup> et Cr<sup>3+</sup>) dans l'alumine.

## I.7. Pièges à trous

Les différents défauts évoqués dans ce chapitre et notamment les centre F,  $F^+$  et  $Cr^{3+}$  constituent des pièges à électrons. Lorsque ces défauts absorbent de l'énergie, les charges sont piégées et ne peuvent être libérées du piège que lorsqu'ils reçoivent une énergie suffisante pour les délocaliser. On parle alors du processus piégeage-dépiégeage. Souvent le dépiégeage est accompagné par émission de photons. C'est l'étude de l'émission de ces photons que nous allons essayer de la comprendre. La notion des pièges, de l'émission photonique et de la théorie qui les régit est discutée au deuxième chapitre.

## **Chapitre II**

### **Théorie de la Thermoluminescence**

## II.1 Introduction

Nous avons introduit au chapitre I la notion des défauts ponctuels (intrinsèques ou extrinsèques). Ces derniers sont responsables des phénomènes luminescents. Nous examinerons dans ce chapitre quelques résultats expérimentaux obtenus en thermoluminescence. Il s'agit de la luminescence activée thermiquement obtenu sur un cristal de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La procédure et la méthode expérimentale sont décrites ci-dessous.

## II.2. Spectre de TL de l'alumine

La thermoluminescence est une technique qui permet de détecter l'émission de photons lors qu'un cristal irradié préalablement est porté à une certaine température. Le processus de TL est donc un processus indirect. L'alumine étant un matériau diélectrique caractérisé par la présence de certains défauts. Les impuretés les plus souvent observées dans ce cristal sont :

- Des impuretés divalentes :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- Des impuretés trivalentes de même valence que:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$

Des défauts absorbent de l'énergie lorsque le matériau est irradié par une radiation suffisamment énergétique, ou utilise en général une radiation RX. Cette étape d'irradiation a pour effet de peupler les centres pièges que constituent les différents défauts. Lorsque les pièges sont peuplés à une température  $T_0$ , ils resteront piégés tant que cette température n'évoluera pas. Si le matériau est chauffé à une température  $T > T_0$ , les charges piégées se libèrent progressivement en passant dans la bande de conduction et se recombinent avec un trou pour donner naissance à une émission de photon. Cette émission photonique activée par rapport d'énergie thermique ( $K_B T$ ) est appelée thermoluminescence. Le schéma de la figure II.1 illustre ce phénomène d'émission de photons.

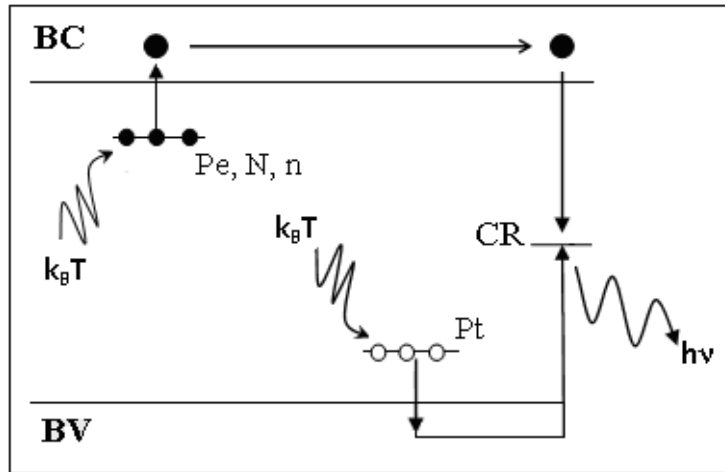


Figure II.1: schéma illustre le phénomène de la thermoluminescence.

Chaque photon émis est en principe une signature d'un défaut. Les figures II.2 et II.3 sont obtenues expérimentalement sur un échantillon d'alumine monocristalline. Le signal TL est composé par un ensemble de bandes détectées à différentes longueurs d'onde. Nous dénombrons trois localisées à 330 nm, 415 nm, 696 nm.

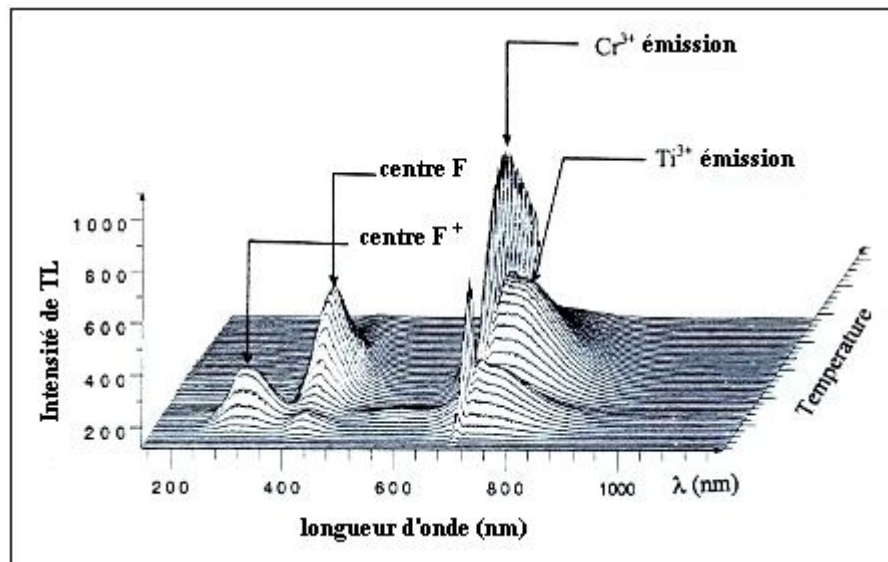


Figure II.2 : Spectres d'émission TL obtenus sur un échantillon d'alumine monocristalline irradié préalablement par des photons RX à basse température puis porté à une température  $T$  variable. On observe l'émission des différents centres formés par les lacunes d'oxygène et par les impuretés du chrome et du titane [8].

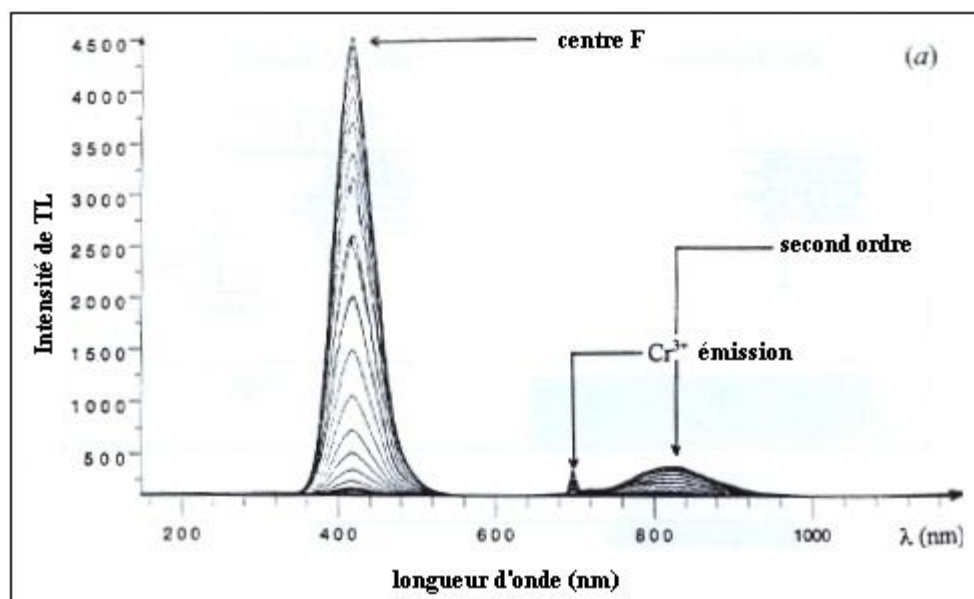


Figure II.3 : Spectres d'émission TL obtenus sur un échantillon d'alumine monocristalline irradié préalablement par des photons UV à basse température puis porté à une température  $T$  variable. On observe la dominance des centres F [8].

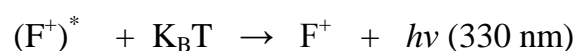
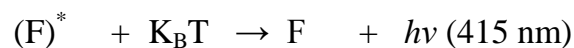
Comme sont interprétés dans la littérature [9], ces bandes sont attribuées à :

Centre  $F^+$  caractérisé par une émission de photon à 330 nm.

Centre F caractérisé par une émission de photon à 415 nm.

Centre impureté de chrome  $Cr^{3+}$  caractérisé par une émission de photon à 696 nm.

Les lacunes d'oxygène chargées (F,  $F^+$ ) et l'impureté chrome  $Cr^{3+}$  sont considérés comme des centres pièges, chacun d'eux piègent des électrons à la température d'irradiation  $T_0$  et seront considérés en état excité noté par  $(F)^*$ ,  $(F^+)^*$  et  $(Cr^{3+})^*$ . Ces états sont métastables, il suffit d'une énergie la moindre possible (de l'ordre thermique) pour que ces centres se relaxent radiativement. Lorsque le matériau est chauffé progressivement, avec une vitesse de chauffe constante, on constate une émission de photons caractéristique correspondant aux réactions de désexcitation suivantes :



Les différentes bandes observées sur les figures sont dues à ces processus de désexcitation.

### II.3. Modèles théoriques décrivant les émissions thermostimulés

Comme nous le constatons sur les enregistrements des spectres TL expérimentaux, nous nous rendons comptes de la difficulté d'établir une théorie qui permet de remonter aux spectres expérimentaux. Tous les modèles théoriques existants soulignent cette difficulté et se contentent d'utiliser des modèles très simplifiés pour arriver à décrire une seule bande. La difficulté comme nous l'évoquer est due au fait qu'une émission de photon est associé à un certain nombre de paramètre qu'on ne maîtrise pas tellement bien. Trois paramètres influent considérablement la détection d'une bande, ils peuvent agir sur l'intensité des photons émis, sur la position énergétique de la bande ou sur son élargissement. Ces trois paramètres sont :

$E$  : énergie d'activation et qui désigne la profondeur en énergie du piège

$s$  : facteur de fréquence et qui agit sur la position des bandes

$b$  : ordre cinétique un facteur variant entre 1 et 3.

On peut également ajouter un quatrième facteur qui est la concentration  $n$  des charges piégées. Dans ce travail, nous essayons de déterminer ces paramètres en utilisant une méthode de calcul numérique appelée méthode de Chen [1-2]. Avant de détailler le principe de cette méthode, nous exposons quelques modèles théoriques.

### II.4. Modèle de base de la thermoluminescence

Des modèles ont été proposés pour interpréter la variation de l'intensité de thermoluminescence ( $I_{TL}$ ) en fonction du temps. Le modèle le plus simple de la thermoluminescence ne fait intervenir que deux types de centres : un centre de piège à électron (PE) et un centre de recombinaison (CR), c'est le modèle OTOR (one - trap - one - recombination – center) [11-12].

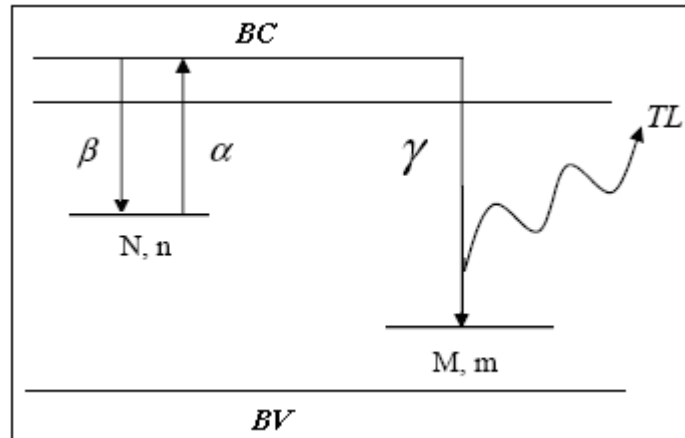


Figure II.4: model simple formé par un seul centre de piège et un seul centre de recombinaison.

Figure II.4 donne le model simple de la thermoluminescence, il y'a  $N$  pièges a électron activés par unité de volume.

$N$  est la concentration instantanée des électrons piégés.  $M$  la concentration des centres luminescents,  $BC$  la bande de conduction,  $m$  la concentration des trous,  $BV$  la bande de valence,  $\alpha$  la probabilité de dépiégeage,  $\beta$  la probabilité de repiégeage et  $\gamma$  la probabilité de recombinaison.

Dans la nature l'effet de la thermoluminescence est intervenu après une irradiation du matériau comme une première étape pour exciter les électrons du matériau, et un chauffage comme une deuxième étape pour libérer les électrons [12].

Supposons qu'initialement tous les centres sont inoccupés. Irradiions le solide par un rayonnement ionisant d'énergie supérieure au gap. Des électrons de valence sont transférés vers la bande de conduction (1) dans laquelle ils se déplacent librement tandis que les trous ainsi créés se déplacent dans la bande de valence. Par la suite, une partie des électrons sera piégée dans les centres pièges (2) et une partie des trous sera piégée dans les centres de recombinaison (3). Le reste des électrons retrouve son état initial en se recombinant avec des trous libres ou piégés (4). Si ce dernier processus est radiatif on observe une fluorescence.

Les électrons et les trous sont produits en paires électrons trous, ceci nous permet d'écrire l'équation de la neutralité électrique:

$$n + n_c = m \quad (\text{II.1})$$

$n$ : Densité d'électrons dans les pièges ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$m$ : Densité des trous dans le premier centre émetteur ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$n_c$ : Densité des électrons dans la bande de conduction ( $\text{cm}^{-3}$ ).

Comme  $n \gg n_c$  alors (II.1) devient  $n \approx m$

La deuxième phase consiste à libérer les charges piégées. En général, ceci s'effectue en chauffant l'échantillon avec une vitesse de chauffage constante. Pendant le chauffage en atteint une température où la probabilité de dépiégeage des électrons devient importante (5). Les électrons libérés se recombinent avec les trous piégés dans les centres de recombinaison (6). Cette recombinaison entraîne une émission de photons (7) dont l'énergie (la longueur d'onde) est caractéristique du centre de recombinaison. Une analyse spectrale de cette émission de la thermoluminescence permet de déterminer la nature de ce centre figure II.5 [13].

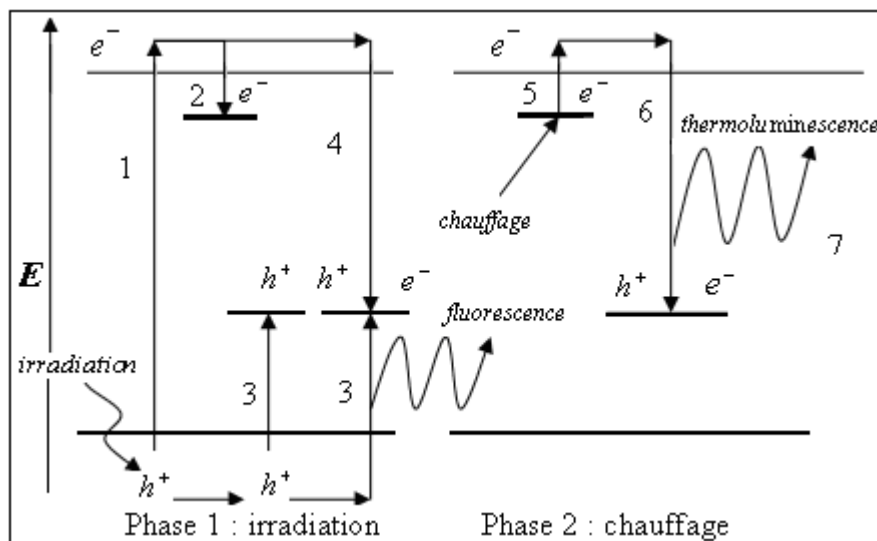


Figure II.5: Interprétation de l'irradiation et de la thermoluminescence dans le modèle simple [14].

## II.5. Rendement de la thermoluminescence

La désexcitation des porteurs de la bande de conduction vers le centre recombinant peut se faire de manière radiative, avec l'émission d'un photon détecté par TL, ou par une transition non radiative. Lors de la transition non radiative le porteur excité transfère son énergie au cristal sous forme de quanta de vibration du réseau. Un matériau thermostimulé émettra donc plus ou moins de lumière en fonction des probabilités de transitions radiatives  $P_r$ , indépendantes de la température et non radiatives  $P_{nr}$ , probabilité augmentant avec la température [15]. Il est alors possible de définir un rendement de luminescence  $\eta(T)$  tel que:

$$\eta(T) = P_r / (P_r + P_{nr})$$

## II.6. Equations de Halperin-Braner

Halperin et Braner [16] sont les premiers à avoir utilisé un ensemble de trois équations pour décrire le processus de la thermoluminescence. A partir du modèle qui est situé dans la figure I.4 on trouve les trois équations suivantes [17-18]:

1- L'équation (II.2) décrit la variation de la concentration des électrons piégés par unité de temps :

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

2- L'équation (II.3) décrit la variation de la concentration des trous dans les centres émetteurs par unité de temps :

$$\frac{dm}{dt} = \gamma m n_c \quad (\text{II.3})$$

Cette équation montre que le taux de recombinaison est proportionnel au nombre d'électrons libres  $n_c$  et le nombre des centres de recombinaison actifs  $m$ .

3-L'équation (II.4) décrit la variation de la concentration des électrons libres, celle-ci est déduite de l'équation de neutralité électrique de charge, elle peut être exprimée comme suit:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt}$$

En améliorant cette dernière relation, en utilisant les équations (II.2) et (II.3), on trouve:

$$-\frac{dn_c}{dt} = -\alpha n + \beta (N - n)n_c + \gamma mn_c \quad (\text{II.4})$$

Avec :  $N$ : Densité des pièges ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$\gamma$  : Coefficient de recombinaison ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ).

$\beta$  : Coefficient de repiégeage ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ).

$\alpha$  : Probabilité de dépiégeage ( $\text{s}^{-1}$ ) décrite par la statistique de Boltzmann.

En appliquant l'approximation faite pour l'équation de neutralité (II.1) à l'équation (II.4) on obtient :

$$\frac{dn_c}{dt} \approx 0, \frac{dn}{dt} \approx \frac{dm}{dt} \quad (\text{II.5})$$

A partir de (II.4) :

$$\frac{dn_c}{dt} \approx 0 \Rightarrow \alpha n - \beta (N - n)n_c - \gamma mn_c \approx 0 \quad (\text{II.6})$$

$$\alpha n - (\beta (N - n) + \gamma m)n_c \approx 0 \quad (\text{II.7})$$

$$\alpha n = (\beta (N - n) + \gamma m)n_c \quad (\text{II.8})$$

$$n_c = \frac{\alpha n}{(\beta (N - n) + \gamma m)} \quad (\text{II.9})$$

D'autre part on a :

$$-\frac{dm}{dt} = m\gamma n_c = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.10})$$

En remplaçant  $n_c$  par sa valeur, on trouve :

$$-\frac{dm}{dt} = \left[ \frac{\alpha n}{(\beta(N-n) + \gamma m)} \right] m \gamma = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.11})$$

Il s'ensuit donc :

$$I_{TL}(T) = \frac{\alpha n m \gamma}{\beta(N-n) + \gamma m} \quad (\text{II.12})$$

## II.7. Description mathématique de la thermoluminescence

Après leur piégeage par l'effet d'irradiation d'une matrice dopée, les électrons sont dépiégés par l'effet de stimulation thermique. Si aucun électron n'est repiéagé, l'intensité de la thermoluminescence est proportionnelle à la vitesse de libération des électrons. On parle alors d'une cinétique du premier ordre. Si la probabilité de repiéage est égale à la probabilité de transfert au centre luminescent, il s'agit alors d'une cinétique de deuxième ordre. Quand les conditions du premier et du deuxième ordre cinétique ne sont pas satisfaites, on obtient l'ordre cinétique général. C'est un traitement de cas intermédiaires [19].

Nous allons présenter maintenant des modèles mathématiques obtenus par la résolution analytique d'équations différentielles.

### II.8.1. Modèle de Randall et Wilkins

Randall et Wilkins [16] ont supposé que la probabilité du repiéage est négligeable devant celle de la recombinaison ( $\gamma \gg \beta$ ) et que le nombre d'électrons libres est faible devant le nombre d'électrons piégés ( $n_c \ll n$  (II.13)) [20]. Ces considérations conduisent à

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \quad (\text{II.14})$$

Ceci présuppose une cinétique du premier ordre. Ainsi la variation de  $n$  rapportée au temps  $t$  est proportionnelle à  $n$  durant la stimulation thermique :

$$\frac{dn}{dt} \approx -\alpha n \approx \frac{dm}{dt} \quad (\text{II.15})$$

En tenant compte des conditions suivantes :

- le repiégeage est négligeable devant la recombinaison ( $\beta \ll \gamma$ )
  - le nombre d'électrons libres est faible devant le nombre d'électrons piégés ( $n_c \ll n$ ),
- l'équation (II.12) devient:

$$I_{TL}(T) = -\frac{dm}{dt} = \frac{\alpha n m \gamma}{\beta(N-n) + \gamma m} = -\frac{dn}{dt}$$

$$I_{TL}(T) = -\frac{dm}{dt} = \frac{\alpha n m \gamma}{\gamma \left( \frac{\beta}{\gamma} (N-n) + m \right)} = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.16})$$

$$I_{TL}(T) = \left[ \frac{\alpha n}{\gamma m} \right] \gamma m = \alpha n = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.17})$$

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

$T$  donnée par  $dT = q \cdot dt$  où  $q = \frac{dT}{dt}$  ( $K \cdot s^{-1}$ ) représente la vitesse de chauffe.

La variation de la concentration prend la forme suivante

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n$$

$$\frac{dT}{dt} \frac{dn}{dT} = -\alpha n$$

$$q \frac{dn}{dT} = -\alpha n \quad (\text{II.18})$$

Initialement la concentration est  $n_0$  à la température  $T_0$ . En chauffant progressivement jusqu'à la température  $T$ , la concentration devient  $n$ . En intégrant membre à membre l'équation (II.18) devient:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{1}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \alpha \, dT \quad (\text{II.19})$$

En remplaçant  $\alpha$  par son expression, nous obtenons

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{II.20})$$

Après intégration, il vient:

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{II.21})$$

La variation temporelle du nombre d'électrons piégés  $n(t)$  prend la forme:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right) \quad (\text{II.22})$$

L'intensité thermostimulée  $I_{TL}(T)$  se déduit de l'équation (II.17) :

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{II.23})$$

On trouve finalement :

$$I_{TL}(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (\text{II.24})$$

Nous constatons que:

1. lorsque  $(s/q)$  devient grand, la température maximale des courbes est décalée vers une température plus basse.
2. l'aire sous la courbe est proportionnelle au nombre d'électrons initial piégé [21].
3.  $I_{TL}(T)$  est dépendante des quatre paramètres  $E$ ,  $s$ ,  $n_0$  et  $q$ .
4. au-dessus de  $T_m$ , la diminution de la deuxième exponentielle de l'équation (II.24) est beaucoup plus rapide que l'augmentation de la première exponentielle en bon accord avec le modèle de Randall-Wilkins ( $\gamma \gg \beta$ ).

Ce modèle est une simplification de la plupart des situations complexes dans des matériaux thermostimulés, car il considère qu'il y a seulement un état de pièges et un centre de recombinaison [23].

### II.8.2. Modèle de Garlik-Gibson [16]

Ils ont supposé que la probabilité de repiégeage est égale à la probabilité de recombinaison  $\frac{\gamma}{\beta}=1$ . La concentration des électrons piégés est négligeable devant la concentration des niveaux piégés ( $n \ll N$ ) et elle est équivalente à la densité des trous dans les centres émetteurs ( $n = m$ ) [23]. Ceci donne une cinétique du deuxième ordre. Donc la variation de  $n$  rapportée au temps  $t$  est proportionnelle à  $n^2$  durant la stimulation thermique. Les équations précédentes peuvent être réécrites comme suit :

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = \alpha n^2 \quad (\text{II.25})$$

Compte tenu de (II.18), il vient :

$$I_{TL}(T) = -\frac{dm}{dt} = \gamma mn_c = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.26})$$

On posant  $n = m$ , cette équation devient

$$I_{TL}(T) = \gamma nn_c = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.27})$$

On remplace  $n_c$  par sa valeur, soit:

$$I_{TL}(T) = -\frac{dm}{dt} = \gamma n \left( \frac{\alpha n}{(\beta N + \gamma m)} \right) = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.28})$$

$$I_{TL}(T) = n^2 \left( \frac{\alpha \gamma}{(\beta N + \gamma m)} \right) = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.29})$$

$$I_{TL}(T) = n^2 \frac{\alpha \gamma}{\beta(N - n + m)} = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.30})$$

On prenant  $\frac{\gamma}{\beta} = 1$ ,  $n = m$  et  $n \ll N$ , l'équation (II.30) devient :

$$I_{TL}(T) = n^2 \left( \frac{\alpha}{N} \right) = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{II.31})$$

Après les intégrations membre à membre de l'équation (II.31) on trouve la relation (II.32) :

$$n = n_0 \left( 1 + \frac{sn_0}{qN} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right)^{-1} \quad (\text{II.32})$$

On remplace  $n$  par sa valeur dans l'équation (II.31) :

$$I_{TL}(T) = s \frac{n_0^2}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{sn_0}{qN} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{-2} \quad (\text{II.33})$$

L'équation (II.33) peut être réécrite comme :

$$I_{TL}(T) = s'n_0^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{-2} \quad (\text{II.34})$$

La quantité ( $s' = \frac{s}{N}$ ) s'appelle le facteur pré-exponentiel et c'est une constante ayant des dimensions de ( $cm^3 s^{-1}$ ) [24-25].

### II.8.3. Modèle de May-Partridge ou modèle générale

May et Partridge [16] ont écrit une expression empirique pour tenir compte des situations expérimentales qui ont indiqué des processus intermédiaires.

Ils ont commencé par la prétention que la force des pièges est célibataire, comme déjà assumé pour les premiers et deuxièmes ordres cinétiques.

Supposons que le nombre  $n$  de porteurs de charge est proportionnel à  $n^b$ . Puis, le taux de probabilité d'évasion est :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \frac{n^b}{N^{b-1}} \quad (\text{II.35})$$

Ceux si l'ordre cinétique général [20].

On a partir de (II.35):

$$\frac{dn}{dt} = -s \frac{n^b}{N^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{II.36})$$

Réarranger l'équation (II.36) par séparation des racines, considérant un taux de chauffage linéaire  $dT = qdt$  :

$$\frac{dn}{n^b} = -\frac{s}{qN^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{II.37})$$

Par intégration de cette relation et par simplification on trouve :

$$n^b = n_0^b \left( 1 + \frac{(b-1)s}{q} \left( \frac{n_0}{N} \right)^{b-1} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{II.38})$$

L'intensité  $I_{TL}(T)$  est maintenant indiquée par :

$$I_{TL}(T) = \frac{sn_0^b}{N^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left( 1 + \frac{(b-1)s}{q} \left( \frac{n_0}{N} \right)^{b-1} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{II.39})$$

$$I_{TL}(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left( 1 + \frac{(b-1)}{q} s'' \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{II.40})$$

$$\text{Où : } s'' = s' n_0^{b-1} = s \left( \frac{n_0}{N} \right)^{b-1}$$

L'équation (II.40) d'ordre générale  $b$  est une équation semi-empirique basée à une généralisation du première ordre et deuxième ordre cinétique; c'est-à-dire lorsque ( $b = 1$ ) la précédente équation tend vers l'intégrale de l'équation de Randall-Wilkins qu'on appelle l'équation du premier ordre et lorsque ( $b = 2$ ) on peut retrouver l'intégrale de l'expression de Garlick-Gibson qu'on appelle l'équation du deuxième ordre [17-26].

La figure II.6 montre le processus de repiégeage et de recombinaison lorsque  $b$  est égal a ou différent de 1.

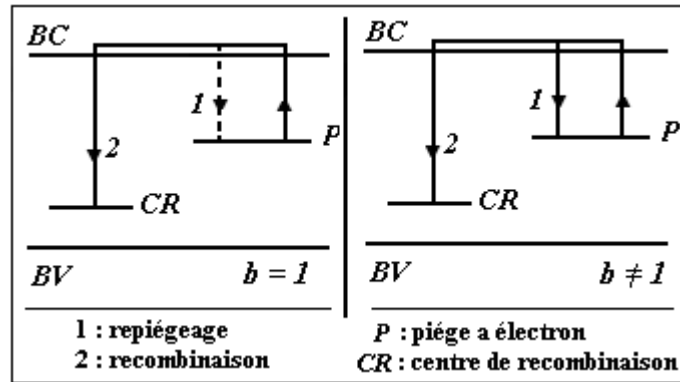


Figure II.6 : différent ordre cinétique, [27].

Les calculs ont été détaillés pour les ordres cinétiques dans les annexes.

## II.9. Effet des paramètres cinétiques sur la forme de pic

### II.9.1 Effet pratique de l'ordre cinétique $b$ sur la forme de pic

Fig. II.7.a donne deux courbes d'un type simple de piège sont comparées, l'un d'une cinétique du première ordre et l'autre du deuxième ordre cinétique. Les deux courbes ont été normalisées pour donner la même taille maximale, on utilisant les deux équations (II.24) et (II.34).

La différence de base entre le premier et deuxième ordre cinétique est indiquée dans la symétrie du TL. Le pic de premier ordre est asymétrique, au-dessus de la température du maximum  $T_m$ , l'intensité de TL est diminuée très rapidement avec l'augmentation de  $T$  parce que dans la première ordre le repiégeage ne joue pas un rôle, le deuxième ordre est presque symétrique, parce que le repiégeage retarde le processus de disparition de la concentration  $n_0$  et la probabilité de repiégeage est très importante par rapport à la probabilité de recombinaison [28], ce qui affermit les proposition du paragraphe II.8.1 et II.8.2. Une autre chose si en compare l'évolution de l'intensité en fonction de l'ordre cinétique figure II.7.b, on remarque que les pics prend même température maximal ( $T_m = 385$  (K)) avec une proportionnalité inverse entre l'ordre  $b$  et l'intensité, quand  $b$  augmente l'intensité diminue, en raison cette diminution a cause de taux de repiégeage des électrons, à chaque fois on augmente l'ordre de la cinétique la probabilité de repiégeage augmente par rapport la probabilité de recombinaison. Il est comme un indicateur du taux de repiégeage des électrons.

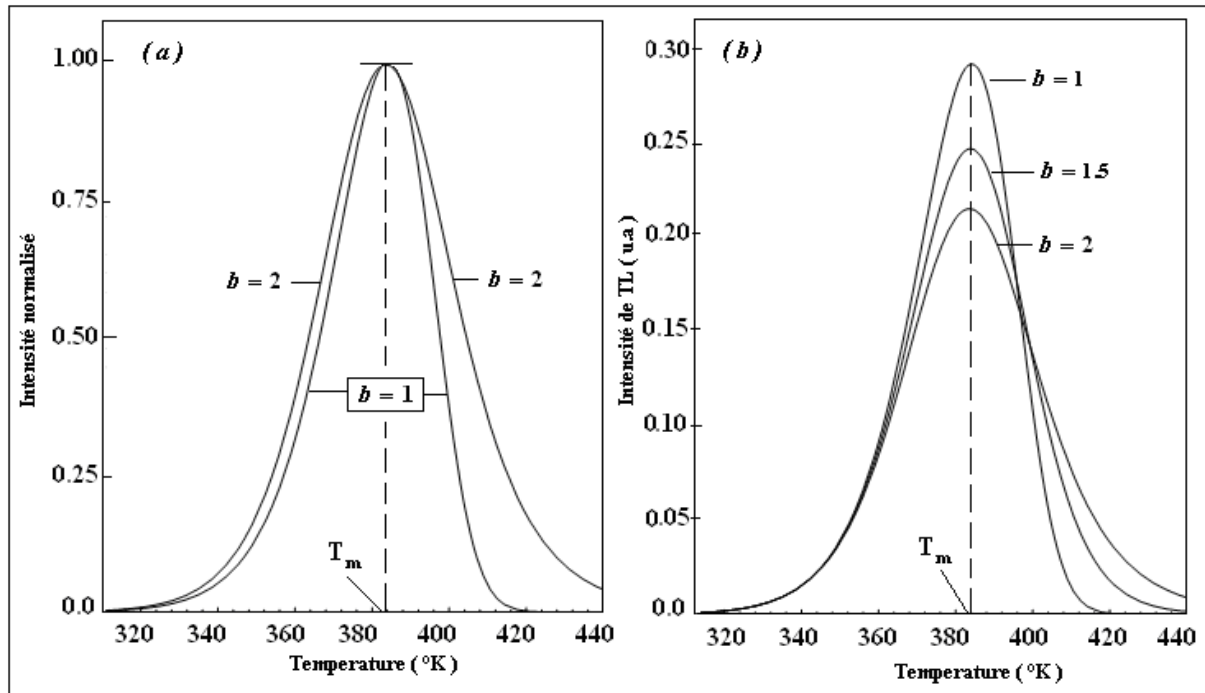


Fig. II.7 :L'effet pratique de l'ordre de la cinétique sur la forme de pic est illustré dans cette figure.

Avec:  $E=1$  eV,  $n_0=10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $N=10^{10}$   $\text{cm}^{-3}$ ,  $s=10^{10}$   $\text{s}^{-1}$ ,  $q=1$   $\text{K s}^{-1}$ .

## II.9.2. Effet de $n_0$ sur les courbes de TL

### II.9.2.a. Première ordre

D'après la figure II.8.a qui est tracée à partir de l'équation (II.24), on peut voir que chaque point de la courbe est proportionnel à  $n_0$ , c.-à-d. que l'intensité dépend de la concentration des charges dans les pièges, plus la concentration augmente plus le signal augmente. La température maximale ne pas décaler, Cela est dû au rôle de  $n_0$  comme un multiplicateur de l'intensité, ce qui signifie l'équation (II.24) du premier ordre cinétique.

### II.9.2.b ordre général

L'autre courbe figure II.8.b est tracée à partir de l'équation (II.39), on remarque dans ce cas:

1. Une diminution de la température maximale  $T_m$ , avec l'augmentation de  $n_0$ .
2. Une augmentation quadratique de l'intensité avec  $n_0$  à une température donnée au-dessous du pic.

Puisque la position du pic  $T_m$  dépend non seulement de  $E$  mais également de  $s''$  qui est augmente ou diminue on fonction de  $n_0$ .

Finalement on peut dire que la cinétique est du premier ordre si le maximum du pic de thermoluminescence  $T_m$  est constant lorsque la dose varie, si non elle est d'un ordre différent.

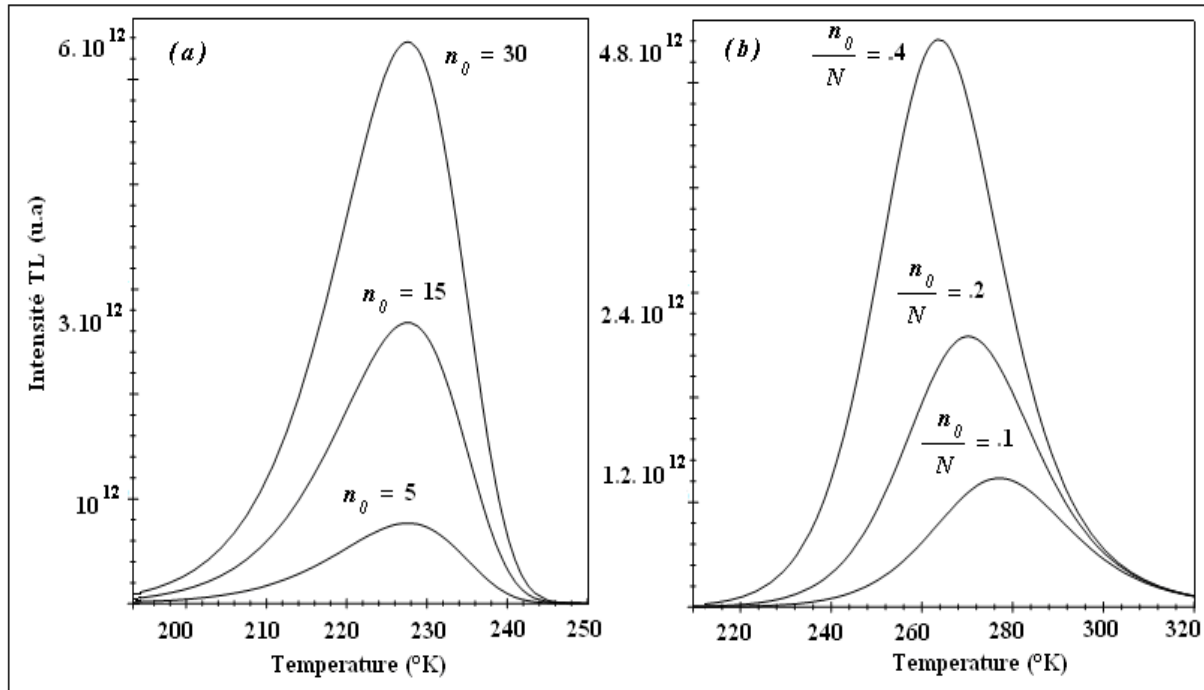


Figure II.8 : l'évolution de TL obtenue par la variation de la densité de charge et l'ordre cinétique, (a) :  $b = 1$ , (b) :  $b = 2$ .

### II.9.3. L'effet du facteur de fréquence $s$ sur les courbes TL

La figure II.9 montre l'évolution des courbes thermostimulés pour les trois valeurs de  $s$  :  $s = 10^{19} s^{-1}$ ,  $s = 10^{18} s^{-1}$ ,  $s = 10^{17} s^{-1}$ .

Avec  $n_0 = 10^{15} cm^{-3}$ ,  $N = 10^{15} cm^{-3}$ ,  $q_1 = 1 K s^{-1}$ ,  $E = 0.7 eV$ ,  $b = 2$ .

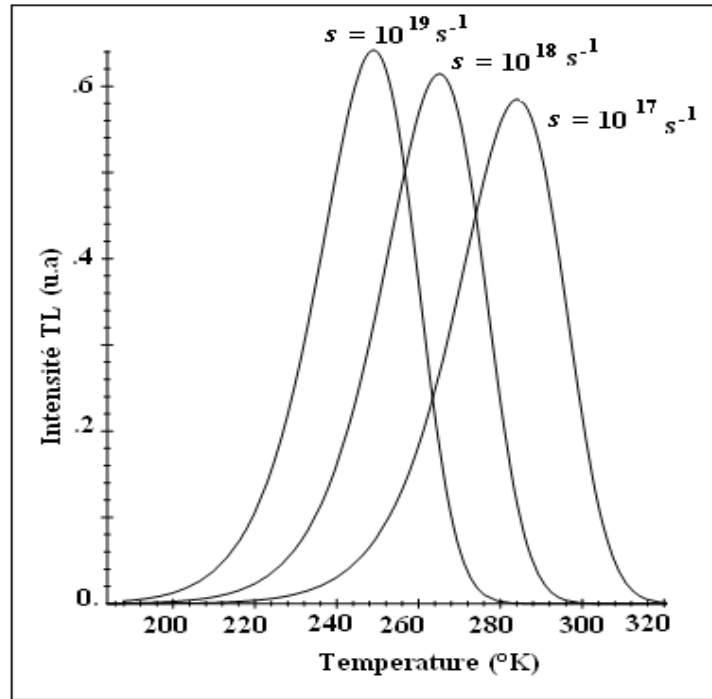


Figure II.9: l'évolution de TL en fonction du facteur de fréquence.

D'après cette figure, des modifications similaires peuvent être remarquées que le paramètre  $s$  est varié mais d'une manière opposée, si on diminue le facteur de fréquence on remarque une diminution et une retardation de l'intensité, un centre de piège avec un facteur à haute fréquence a besoin de moins d'énergie (une plus basse température) pour libérer un porteur de charge [28]. La diminution est venue de la durée de vie des électrons  $\alpha$  dans les pièges qui est inversement proportionnelle avec le facteur de fréquence  $s$ , la retardation est due au vidage plus lent des électrons piégés, d'où le signal apparaît plus lent et est faible.

Pour calculer le facteur de fréquence, on utilise les conditions au maximum de

l'intensité. 
$$\left. \frac{dI_{TL}(T)}{dT} \right|_{T_m} = 0$$

On dérive les équations (II.24), (II.33) et (II.39) et on tire le facteur de fréquence respectivement pour le premier, deuxième et l'ordre général :

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{II.41})$$

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \left( 2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - \frac{E}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{-1} \quad (\text{II.42})$$

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \left( 2b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - (b-1) \frac{E}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{-1} \quad (\text{II.43})$$

Pour  $b$  est égal à 1 et 2 on trouve les deux équations (II.41) et (II.42) respectivement [30-31].

L'absence de  $n_0$  dans l'équation (II.42) immédiatement prouve que le facteur de fréquence ne dépend pas de ce paramètre.

#### II.9.4. Effet du taux de chauffage $q$ sur les courbes TL

Dans la figure II.10.a et II.10.b on montre l'évolution des courbes thermostimulées en fonction de la température et en fonction du temps respectivement pour les trois valeurs de  $q$  :  $q_1 = 0.5 \text{ K s}^{-1}$ ,  $q_2 = 1 \text{ K s}^{-1}$ ,  $q_3 = 2 \text{ K s}^{-1}$ .

Avec:  $n_0 = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E = 0.6 \text{ eV}$ ,  $s = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $b = 2$ .

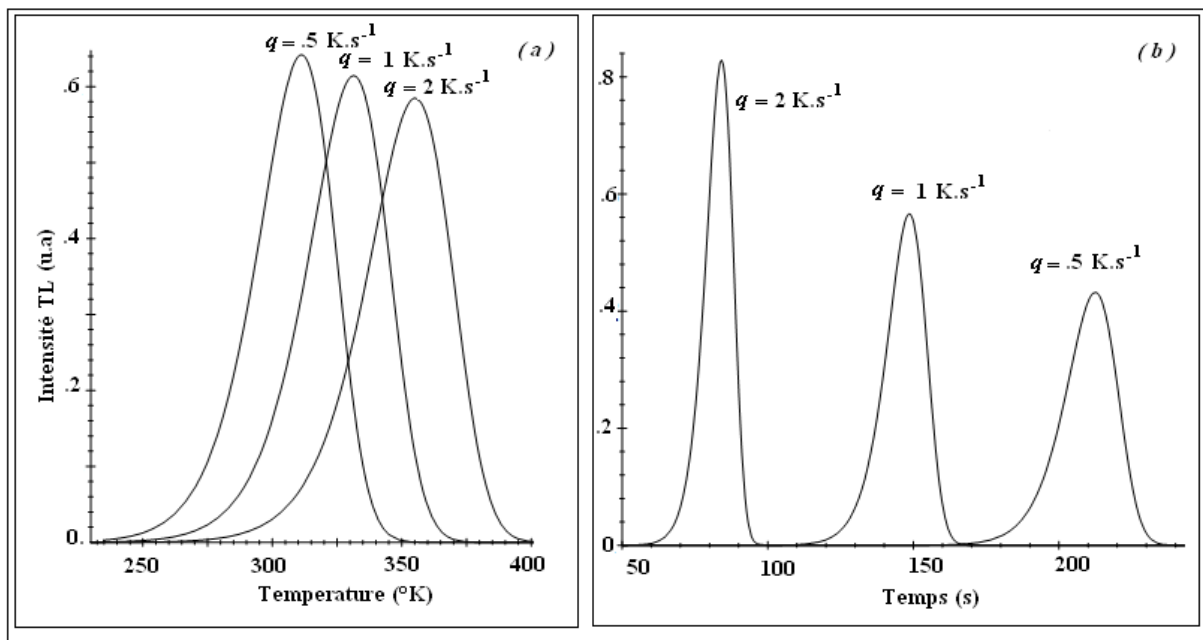


Figure II.10 : l'évolution de TL en fonction du facteur de fréquence,

(a) : par rapport le temps, (b) : par rapport la température.

On retire  $q$  à partir de les équations du facteur (II.41), (II.42) et (II.43) de fréquence pour la première, deuxième et l'ordre général respectivement [31] :

$$q = \frac{kT_m^2}{sE} \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{II.44})$$

$$q = \frac{kT_m^2}{sE} \left( 2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - \frac{E}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right) \quad (\text{II.45})$$

$$q = \frac{kT_m^2}{sE} \left( 2b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - (b-1) \frac{E}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right) \quad (\text{II.46})$$

Pour un piège donné ( $E$  et  $s$  sont des constantes) la température maximale  $T_m$  décale aux températures plus élevées à mesure que le taux de chauffage  $q$  augmente, son intensité diminue et sa largeur augmente, ce qui aboutit à une aire constante en théorie voir figure II.10.a. Puisque le côté droit des trois équations précédentes est une fonction croissante de  $T_m$  [14-28]. Une autre signification, si on prend l'équation (II.24) pour une courbe de premier ordre, la deuxième partie fraction est diminuée si le taux de chauffage est augmente, donc une diminution de l'intensité de TL, c'est le rôle du au dénominateur  $q$ .

La figure II.10.b illustre également qu'en cas de taux lent le signal du TL est intégré pendant un temps beaucoup plus long. Un taux de chauffage plus élevé améliorera le rapport de signal en fonction de temps [28].

### II.9.5. Effet de l'énergie d'activation $E$ sur les courbes TL

#### L'énergie d'activation $E$

C'est l'énergie  $E$ , exprimé en électro-volte (eV), assigné à un état ou à un niveau métastable dans l'espace interdit entre la bande de conduction  $BC$  et la bande valence  $BV$  d'un cristal. Cette énergie s'appelle également profondeur de piège. Le niveau métastable peut être un piège d'électron, près du  $BC$ , ou un piège de trou, près du  $BV$ , ou de centre luminescent, plus ou moins au milieu de l'espace de bande. Le métastable des niveaux sont provenu des défauts de la structure en cristal. Un cristal peut contenir plusieurs genres de pièges et de centres de luminescence.

La figure II.11 montre la structure la plus simple des bandes et les défauts continus.

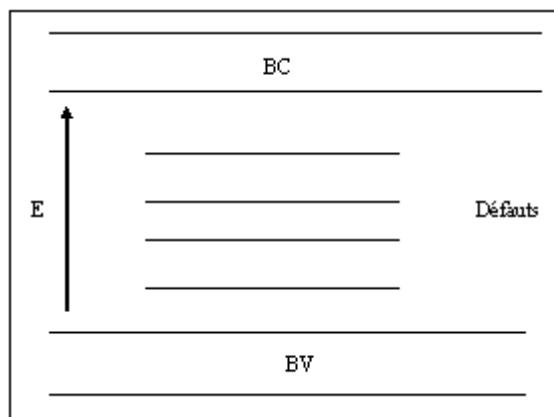


Figure II.11: Une structure de bande simple d'un isolant avec niveaux de défaut dans l'espace de bande.

On pose un exemple de mesure des trois courbes éventuelles de *TL* d'ordre général, calculé en utilisant trois valeurs différentes de l'énergie d'activation  $E = 0.7$  eV,  $1$  eV et  $1.3$  eV, voir figure II.12.

Avec:  $n_0 = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $s = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $b = 2$ ,  $q = 0.5 \text{ K s}^{-1}$ .

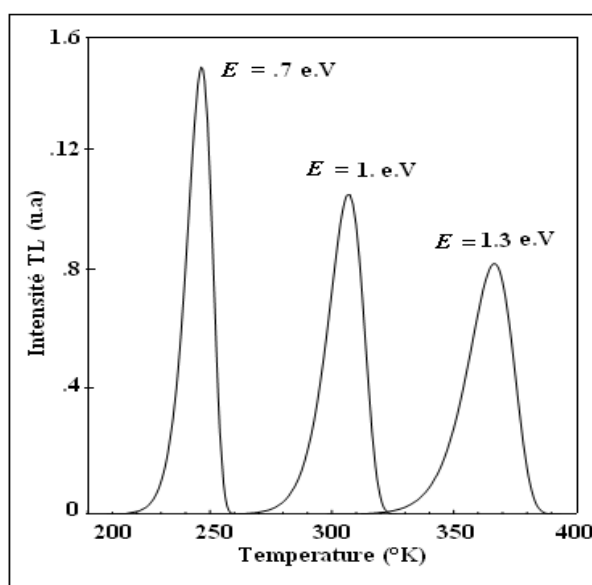


Figure II.12 : l'effet de l'énergie  $E$ , décalage du pic Vers les hautes températures.

Noter qu'à mesure que l'énergie  $E$  est augmentée, la courbe de l'intensité TL décale vers les températures plus élevées, mais la courbe maintient sa forme globale.

Une autre remarque, si on pose ( $\omega = T_2 - T_1$ ) pour des valeurs fixes de la dose et de taux de chauffage, la valeur de ( $\omega$ ) augmente si la valeur de  $E$  augmente, dans le chapitre suivant on verra quel est le rôle de cette valeur.

A chaque fois la température augmente l'intensité diminue ou le signal est plus faible que les autres signaux des deux courbes.

Comme nous avons dit précédemment que l'énergie  $E$  s'appelle l'énergie de profondeur, c.-à-d. il faut fournir une énergie suffisante pour libérer les électrons piégés selon la profondeur du piège. Cette énergie est équivalente à une petite température si le piège est situé au dessous de la bande de conduction donc on peut vider facilement et rapidement les pièges à électrons, et une température plus élevée si le piège est plus loin, est puisque  $E = K_B T_m$  on donne une température supérieure à  $T_m$  pour le dépiégeage; cela qui prend un grand temps  $T_m = T_0 + qdt$ . Une autre cause c'est le temps de séjour des électrons dans les pièges et a pour effet de retarder l'émission.

## **Chapitre III**

**Application de la méthode de Chen  
et de Rasheedy à la détermination des paramètres de  
piégeage  $E$ ,  $b$  et  $s$**

### III.1. Introduction

Ce troisième chapitre a pour but de déterminer numériquement quelques paramètres intervenant dans les équations obtenues par les approches théoriques. La méthode utilisée est celle de Chen, elle permet de déterminer l'énergie d'activation  $E$ , le facteur  $s$  et l'ordre cinétique  $b$ . Après avoir détaillé le principe de cette méthode, son application est d'abord testée sur des données relevées de la littérature pour voir la validité de notre méthode et notamment la validité du programme de calcul numérique que nous avons élaboré. La méthode est appliquée par la suite aux spectres expérimentaux obtenus sur l'alumine.

### III.2. Méthode de Chen

Chen [1-2] a développé une méthode de calcul qui permet de déterminer l'énergie d'activation  $E$  et l'ordre cinétique  $b$  dans le cas général. Il suppose que la forme d'une bande thermostimulée est une gaussienne, ce qui constitue une approximation car expérimentalement la bande d'émission TL obtenue est souvent déformée au-delà du pic central, une dissymétrie est toujours observée. Comme le montre la figure III.1, on détermine graphiquement la largeur à mi-hauteur centre sur le pic et délimitée par deux températures notées  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ).

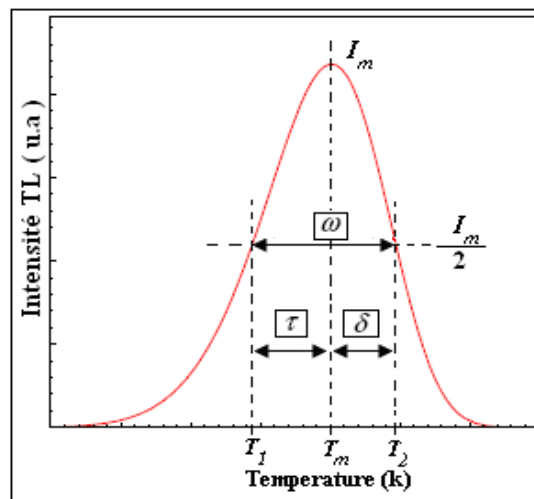


Figure III.1 Modèle de courbe utilisée par Chen pour déterminer les paramètres  $E$  et  $b$

La bande thermostimulée est centrée à une température notée  $T_m$  appelée en littérature température maximale mais en fait elle correspond au maximum de la courbe TL. Chen utilise les relations suivantes :

$$\delta = T_2 - T_m$$

$$\tau = T_m - T_1$$

$$\omega = T_2 - T_1$$

$$\mu_g = \delta / \omega$$

Ces grandeurs sont bien indiquées sur la courbe gaussienne de la figure III.1.

A partir de cette courbe, Chen propose une relation générale permettant de calculer l'énergie  $E$ . cette relation est donnée par :

$$E_\alpha = c_\alpha \left( \frac{k \cdot T_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2kT_m) \quad (\text{III.1})$$

Avec  $\alpha$  représente  $\delta$ ,  $\tau$  et  $\omega$ .

Les valeurs de  $c_\alpha$  et du  $b_\alpha$  sont données par le tableau III.1 :

$\alpha$	$c_\alpha$	$b_\alpha$
$\tau$	$1.51+3.0 (\mu_g - .42)$	$1.58+4.2 (\mu_g - .42)$
$\delta$	$0.976+7.3 (\mu_g - .42)$	0
$\omega$	$2.52+10.2 (\mu_g - .42)$	1

Tableau III.1 : coefficients de Chen pour  
un ordre cinétique quelconque

Pour le modèle simplifié, le premier ordre cinétique  $E$  est donné par :

$$E = \frac{KT_m^2}{\delta}$$

Pour le deuxième ordre cinétique  $E$  est égal à :

$$E = 2 \frac{KT_m^2}{\delta}$$

Cette méthode consiste à trouver la température maximale  $T_m$ , par des valeurs données de  $S$ ,  $b$ ,  $q$  et  $E$  ces valeurs utilisées étaient [16-17]:

$$\begin{aligned} 0.7 \leq b \leq 2.5 \\ 10^5 (s^{-1}) \leq S \leq 10^{13} (s^{-1}) \\ 0.1 (e.V) \leq E \leq 1.6 (e.V) \end{aligned}$$

Une fois que la valeur de  $T_m$  est trouvée, l'intensité  $I_m$  peut être trouvée en insérant la température au maximum dans l'équation (II.39). Les valeurs ( $T_1$ ,  $T_2$ ) peuvent être trouvées à partir de :

$$I_{TL}(T) = \frac{I_m}{2} \tag{III.2}$$

Après cela, les paramètres géométriques du pic, c'est-à-dire  $\delta$ ,  $\tau$ ,  $\omega$  et  $\mu_g$  sont trouvés, figure III.1.

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

La méthode permet en outre d'évaluer l'ordre cinétique  $b$  en déterminant le facteur de symétrie  $\mu_g$  par un programme à partir de la courbe  $\mu_g = f(b)$  dont le tracé est donné sur la figure III.2. En se basant sur l'équation d'ordre général de la TL, Chen a calculé

$\mu_g$  en fonction de l'ordre cinétique  $b$ . Pour le premier ordre  $\mu_g = 0.42$  et pour le deuxième ordre  $\mu_g = 0.52$  [33]. Cette méthode est facile à exploiter dans le cas de pics isolés mais n'est pas applicable pour des pics se chevauchant.

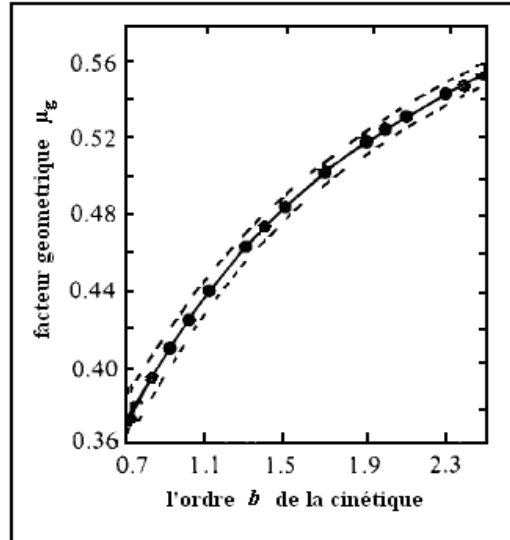


Figure III.2 : Facteur de symétrie  $\mu_g$  calculé en fonction de l'ordre cinétique  $b$  [33].

Le calcul du facteur de fréquence  $s$  s'appuie sur la formule donnant l'intensité du pic de TL pour un ordre général (II.43).

$$s = \frac{qE}{kT_m^2} \left( 2b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - (b-1) \frac{E}{kT_m^2} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right)^{-1}$$

### III.3. Méthode de Rasheedy

Rasheedy [3] a beaucoup travaillé sur la détermination numérique des paramètres de piégeage et de dépiégeage et a développé une méthode différente de celle de Chen pour obtenir les paramètres de piégeage à partir d'une courbe de TL donnée. Son modèle est basé sur une élaboration de la méthode de Mohrail [16]. Il est supposé qu'il y'a un seul pic de TL, la concentration des pièges  $n_0$  est proportionnelle à l'aire  $A$  sous la courbe. La concentration des charges piégées à n'importe quelle température  $T$ , pendant l'élévation de la température, est proportionnelle à l'aire  $A_i$  sous la courbe

donnant le signal TL. L'aire en question est comprise entre la température initiale  $T_i$  et la température finale  $T_f$ . A ces températures, l'intensité est nulle (figure III.3).

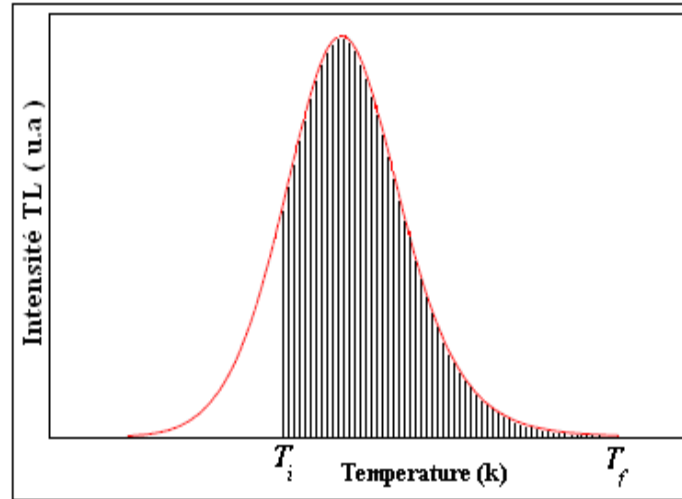


Figure III.3 : Modèle proposé par Rasheedy la partie hachurée est l'aire  $A_i$  telle qu'elle est définie dans le paragraphe

L'intensité thermostimulée  $I_{TL}(T)$  s'écrit comme suit :

$$I_{TL}(T) = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.3})$$

On considère l'intensité maximale  $I_m$  :

$$I_m = A_m^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.4})$$

$A_m$  est l'aire sous la courbe de TL entre  $T_m$  et  $T_f$ .

$$I_m = \frac{A_m^b}{N^{b-1}} s' \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.5})$$

( $I_1 = \frac{I_m}{2}$ ) et ( $I_2 = \frac{I_m}{2}$ ) sont les demi-intensités maximales, celles-ci se produisent aux températures  $T_1$  et  $T_2$ , respectivement.  $T_m$  est la température à laquelle l'intensité de TL est maximale.

On peut écrire  $I_1$  et  $I_2$  selon les quantités montrées dans la figure III.1, les équations suivantes peuvent également être écrites :

$$I_1 = \frac{I_m}{2} = \frac{A_1^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.6})$$

$$I_2 = \frac{I_m}{2} = \frac{A_2^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.7})$$

$A_1$  et  $A_2$  indiquent les aires sous la courbe calculées entre les températures  $T_1$  à  $T_f$  et  $T_2$  à  $T_f$ .

À partir de l'équation (III.6) on obtient:

$$\frac{A_1^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right) = \frac{1}{2} \frac{A_m^b}{N^{b-1}} s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$A_1^b s \exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right) = \frac{1}{2} A_m^b s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.9})$$

$$2 \frac{A_1^b}{A_m^b} = \frac{\exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{kT_1}\right)} \quad (\text{III.10})$$

$$\left(\frac{A_1}{A_m}\right)^b = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (\text{III.11})$$

Calculant le logarithme de l'équation (III.11) on obtient:

$$\ln\left(\frac{A_1}{A_m}\right)^b = \ln\left\{\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_1}\right)\right)\right\} \quad (\text{III.12})$$

$$b \cdot \ln\left(\frac{A_1}{A_m}\right) = \ln 2 - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_1}\right) \quad (\text{III.13})$$

$$\ln 2 = b \cdot \ln\left(\frac{A_m}{A_1}\right) - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_1}\right) \quad (\text{III.14})$$

À partir des équations (III.7) on obtient:

$$\frac{A_2^b}{N^{b-1}}s \exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right) = \frac{1}{2} \frac{A_m^b}{N^{b-1}}s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.15})$$

$$A_2^b s \exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right) = \frac{1}{2} A_m^b s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.16})$$

$$2 \frac{A_2^b}{A_m^b} = \frac{\exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{kT_2}\right)} \quad (\text{III.17})$$

$$\left(\frac{A_2}{A_m}\right)^b = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (\text{III.18})$$

Calculant aussi le logarithme de l'équation (III.18) on obtient:

$$\ln\left(\frac{A_2}{A_m}\right)^b = \ln\left\{\frac{1}{2}\exp\left(-\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_2}\right)\right)\right\} \quad (\text{III.19})$$

$$b \cdot \ln\left(\frac{A_2}{A_m}\right) = \ln 2 - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{III.20})$$

$$\ln 2 = b \cdot \ln\left(\frac{A_m}{A_2}\right) - \frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (\text{III.21})$$

L'équation (III.14) peut récrire aussi:

$$E = \left(\ln 2 - b \cdot \ln\left(\frac{A_m}{A_1}\right)\right)\left(\frac{kT_1T_m}{T_m - T_1}\right) \quad (\text{III.22})$$

Aussi l'équation (III.21) peut récrire:

$$E = \left(\ln 2 - b \cdot \ln\left(\frac{A_m}{A_2}\right)\right)\left(\frac{kT_2T_m}{T_m - T_2}\right) \quad (\text{III.23})$$

Eliminant le premier terme  $E$  des deux équations précédentes, il est facile de trouver une expression ce qui donne l'ordre cinétique  $b$ :

$$b = \frac{T_m(T_1 - T_2) \cdot \ln 2}{T_1(T_m - T_2) \cdot \ln\left(\frac{A_m}{A_1}\right) - T_2(T_m - T_1) \ln\left(\frac{A_m}{A_2}\right)} \quad (\text{III.24})$$

Pour calculer le facteur  $s$  on utilise l'équation (II.43).

La précision sur la profondeur du piège  $E$  obtenue avec cette méthode est très faible sur des courbes simulées. Cependant dans le cas des courbes expérimentales, des imprécisions dues à la position des trois points accentuent la précision. Cette méthode

est facile à exploiter dans le cas de pics isolés mais n'est pas applicable pour des pics se chevauchant [15]. Souvent un spectre expérimental est composé par une multitude de bandes.

Ces deux méthodes de Chen et de Rasheedy qu'on vient de décrire, sont utilisées dans ce travail et nous les avons appliquées aux traitements des signaux expérimentaux.

### **III.4. Evaluation des paramètres cinétiques**

#### **III.4.1 Application de la méthode de Chen**

Pour étudier la méthode de Chen, nous avons tracé des courbes théoriques de TL correspondant à l'équation (II.39) à partir d'une série des paramètres  $E$ ,  $s$  et  $b$  que nous injectons, cette procédure nous permet de vérifier la validité du programme de calcul que nous avons élaboré nous mêmes. Le programme de calcul a été développé en langage C<sup>++</sup>.

Pour s'assurer de la précision de notre programme, nous avons tracé six courbes correspondant à la relation II.39, ces courbes sont données par les courbes de la figure III.4.

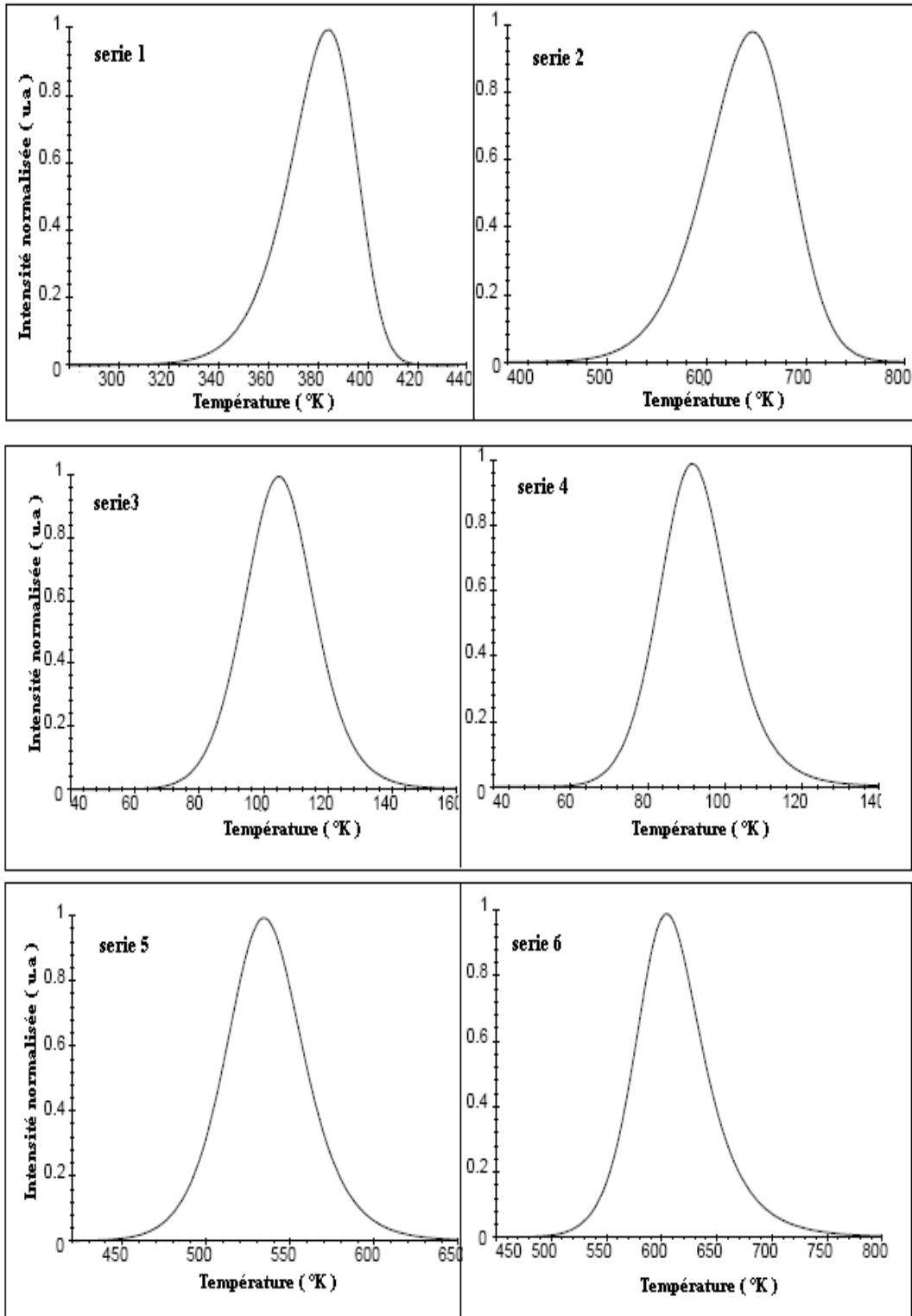


Figure III.4 : courbes théoriques obtenues à partir de l'équation II-39.

A partir de ces courbes, nous avons appliqué la méthode de Chen et nous avons donc déterminé les valeurs regroupées dans le tableau III.2 et colorées en gris.

N° courbes \ Paramètres	1	2	3	4	5	6
$b$	1.1	1.2	1.5	1.7	1.9	2.3
$n_0 (cm^{-3})$	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{15}$	$10^{16}$
$N (cm^{-3})$	$10^{13}$	$10^{15}$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{17}$	$10^{16}$
$S (s^{-1})$	$10^{12}$	$10^{10}$	$10^4$	$10^5$	$10^{14}$	$10^{13}$
$E (e.V)$	1	0.9	0.1	0.1	1.5	1.6
$q (k.s^{-1})$	1	4	0.5	0.5	2	10
$T_1 (k)$	367.33	423.13	86.43	74.75	510.24	573.95
$T_m (k)$	384.25	449.11	96.26	82.39	534.29	604.54
$T_2 (k)$	396.93	470.35	106.42	90.91	559.37	641.03
$\mu_g$	0.43	0.45	0.51	0.53	0.51	0.54
$E_\delta (e.V)$	1.05	0.94	0.11	0.11	1.64	1.72
$E_\tau (e.V)$	1.04	0.98	0.13	0.12	1.60	1.62
$E_\omega (e.V)$	1.05	0.96	0.12	0.12	1.63	1.67
$b$	1.05	1.18	1.53	1.644	1.79	2.27
$s_1$	$4.5 \cdot 10^{12}$	$7.28 \cdot 10^9$	$4.87 \cdot 10^4$	$1.27 \cdot 10^6$	$4.08 \cdot 10^{14}$	$1.15 \cdot 10^{14}$

Tableau III.2: paramètres cinétiques par Chen.

Nous remarquons que les valeurs obtenues par notre programme sont presque celles injectés dans la relation théoriques. Les précisions moyennes sur  $E$  et sur  $b$  sont très faibles,  $\Delta E = 0.0337$  eV,  $\Delta b = 0.0378$ . Ces erreurs sont mentionnées dans le tableau III-3

	L'ordre $b$		L'écart	L'énergie $E$		L'écart
	$b$	$b_1$	$ b - b_1 $	$E$	$E_1$	$ E - E_1 $
1	1.1	1.05	0.05	1.00	1.05	0.05
2	1.2	1.18	0.02 1	0.90	.96	0.06
3	1.5	1.53	0.03	0.10	.12	0.02
4	1.7	1.64	0.06	0.10	.12	0.02
5	1.9	1.79	0.02	1.50	1.63	0.013
6	2.3	2.27	0.03	1.60	1.67	0.07

Tableau III.3 : comparaison entre les paramètres produits et obtenus de l'énergie d'activation  $E$  et de l'ordre cinétique  $b$ , à partir des courbes théoriques

A partir de ces précisions, nous pouvons donc appliquer notre programme sur les courbes expérimentales obtenues sur l'alumine. Comme nous l'avons discuté au chapitre II, le spectre d'alumine obtenu en TL est composé essentiellement par deux bandes. La bande détectée à 415 nm attribuée au centre F et la bande centrée à 696 nm due à l'impureté chrome  $\text{Cr}^{3+}$ . La figure III.5 montre le signal TL de ces deux bandes.

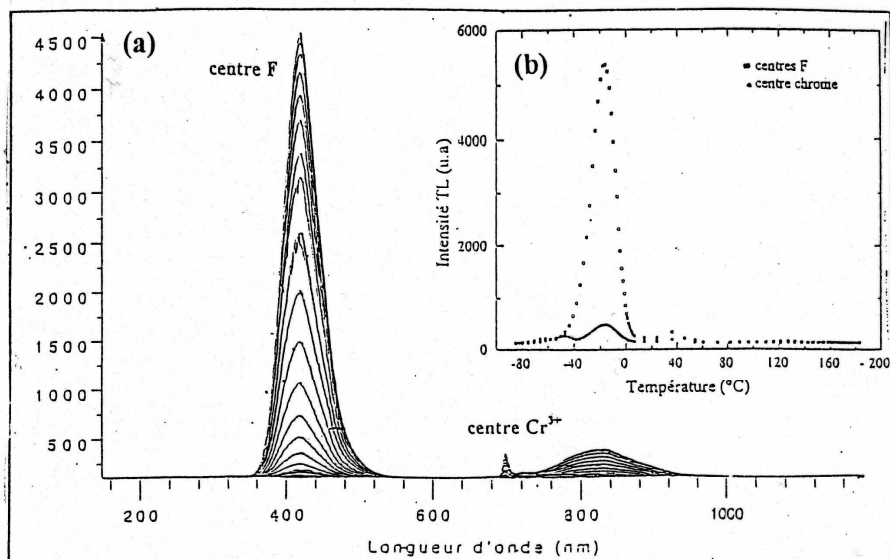


Figure III.5 : spectre des bandes thermostimulées de l'alumine monocristalline irradiée préalablement aux rayons UV pendant 5 min à 173 K [8].

Afin de traiter numériquement cette courbe par notre programme, nous devons reporter point par point les deux bandes des centres F et  $\text{Cr}^{3+}$ . Le report des points constituant le signal TL a été fait grâce à un logiciel de digitalisation qui reproduit exactement la courbe expérimentale. A titre indicatif, nous avons reporté sur les figures III.6 et III.7 les courbes expérimentales digitalisées que nous superposons à la courbe théorique de la relation II.39, nous constatons qu'il y a très peu de différence. Pour éviter les valeurs des intensités enregistrées lors de l'acquisition expérimentale, nous travaillons en intensité normalisée.

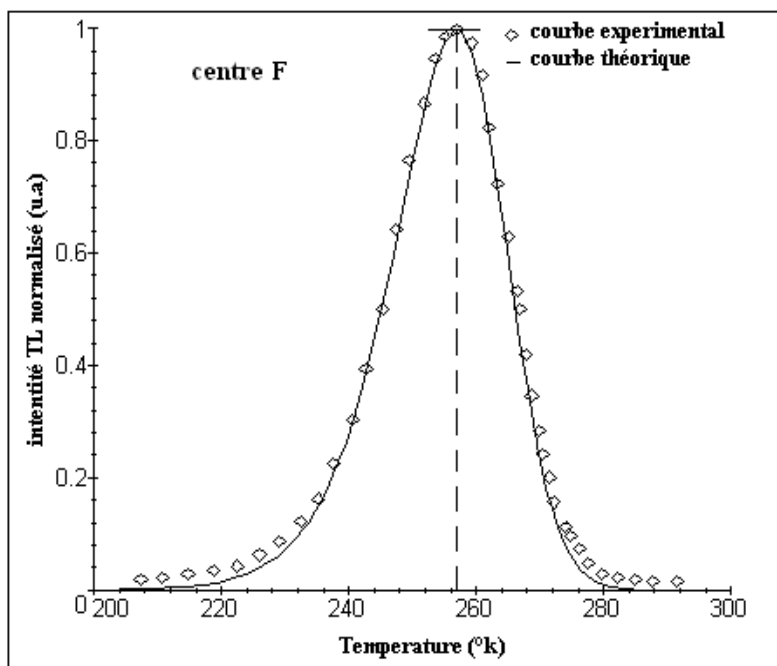


Figure III.6 : Courbe digitalisé et courbe expérimentale pour le centre F

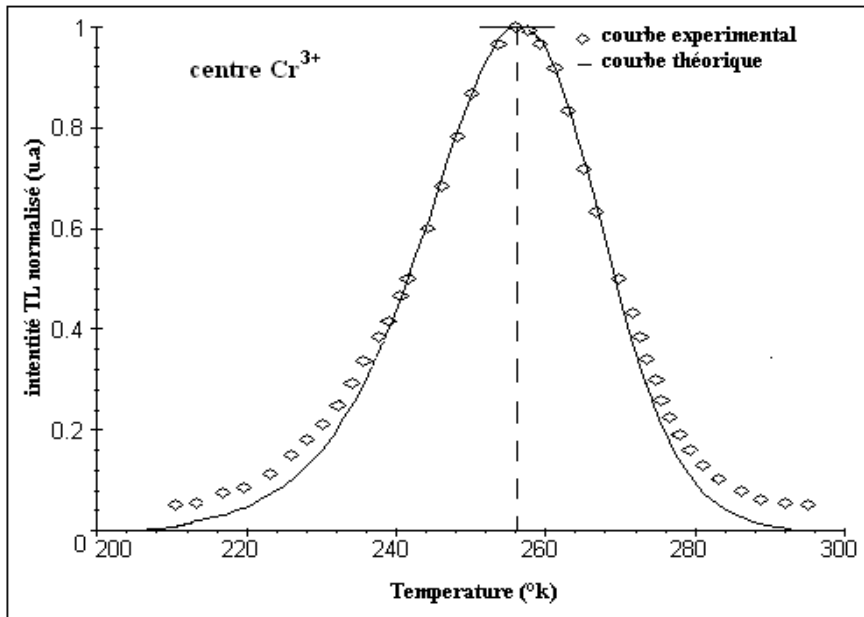


Figure III.7 : Courbe digitalisée et courbe expérimentale pour le centre de chrome

Ces courbes digitalisées sont traitées par notre programme qui a permis de déterminer les paramètres suivants rassemblés dans le tableau III.4 :

Paramètres Centres	$E$ (eV)	$b$	$s$ ( $\text{s}^{-1}$ )
F	0.69	1.13	$3.42 \cdot 10^{12}$
$\text{Cr}^{3+}$	0.55	1.28	$7.80 \cdot 10^9$

Tableau III.4 : Paramètres évalués numériquement à partir des bandes expérimentales

Les valeurs de ce tableau sont déterminées pour des valeurs initiales des densités de charges piégées  $n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  et de densité de pièges  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

### III.4.2. Application de la méthode de Rasheedy

On procède d'abord à tracer des courbes théoriques à partir de l'équation (II.39) pour l'ordre général  $b$ . Nous avons élaboré un deuxième programme qui permet de déterminer les paramètres  $b$  et  $E$  par une autre méthode que celle Chen. La méthode de Rasheedy discutée au paragraphe a été appliquée sur six courbes théoriques dont le tracé est donné par les figures III.4. Le but de cette étape est aussi pour tester la validité du programme que nous avons élaboré. Les valeurs déterminées à partir de ces courbes et en appliquant la méthode de Rasheedy sont cosignées dans le tableau III.5 et sont colorées en gris.

Courbes Fig.III- 4 Parameters	1	2	3	4	5	6
$b$	1.1	1.2	1.5	1.7	1.9	2.3
$n_0 (cm^{-3})$	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{15}$	$10^{16}$
$N (cm^{-3})$	$10^{13}$	$10^{15}$	$10^{17}$	$10^{16}$	$10^{17}$	$10^{16}$
$s (s^{-1})$	$10^{13}$	$10^{10}$	$10^4$	$10^5$	$10^{14}$	$10^{13}$
$E (e.V)$	1.00	0.90	0.10	0.10	1.50	1.60
$q (k.s^{-1})$	0.5	4	0.5	0.5	2	10
$T_1 (k)$	366.56	422.39	100.16	74.27	542.81	572.20
$T_m (k)$	384.36	449.34	96.30	82.51	572.60	604.81
$T_2 (k)$	397.78	470.21	106.95	91.16	603.62	642.63
$A_1 (u.a)$	20089.8	668113	26031.3	87466.8	44058.9	44042.9
$A_m (u.a)$	9294.07	33576.0	15351.8	52645.2	2840.7	27794.1
$A_2 (u.a)$	1627.37	6921.44	4413.33	15934.9	9858.06	9336.26
$b_1$	1.10	1.19	1.49	1.71	1.91	2.29
$E_1 (e.V)$	1.01	0.91	0.11	0.11	1.51	1.60
$s_1$	$1.254.10^{12}$	$3.05.10^9$	$8.79.10^3$	$3.14.10^5$	$2.136.10^{12}$	$1.11.10^{13}$

Tableau III.5 : Paramètres cinétiques par Rasheedy.

Nous avons calculé les erreurs commises dans l'application de notre programme, ces erreurs sont données par le tableau III.6 :

	L'ordre $b$		L'écart	L'énergie $E$		L'écart
	$b$	$b_I$	$ b - b_I $	$E$	$E_I$	$ E - E_I $
1	1.1	1.07	0.07	1.00	1.09	0.09
2	1.2	1.194	0.006	0.90	0.92	0.02
3	1.5	1.49411	0.00589	0.10	0.11	0.01
4	1.7	1.711	0.0011	0.10	0.11	0.01
5	1.9	1.907	0.007	1.50	1.52	0.02
6	2.3	2.285	0.0015	1.60	1.63	0.03

Tableau III.6: comparaison entre les paramètres produits et obtenus de l'énergie d'activation  $E$  et de l'ordre cinétique  $b$ , à partir des courbes théoriques.

La valeur moyenne des erreurs calculées sur  $b$  est et sur  $E$  sont respectivement :

$$\Delta b = 0.0048, \Delta E = 0.0074 \text{ eV}$$

Nous pouvons donc appliquer ce programme aux courbes expérimentales. Les courbes expérimentales traitées numériquement par la méthode de Rasheedy sont celles des centres F et de l'impureté  $\text{Cr}^{3+}$  données par les figures III.5 et III.6. Le calcul donne les valeurs résumées dans le tableau III.7 :

Paramètres Centres	$E$ (eV)	$b$	$s$ ( $\text{s}^{-1}$ )
F	0.70	1.08	$3.415 \cdot 10^{12}$
$\text{Cr}^{3+}$	0.56	1.25	$5.92 \cdot 10^9$

Tableau III.7 : Paramètres évalués numériquement par la méthode de Rasheedy à partir des bandes expérimentales

Les valeurs de densité de charge et de piège sont  $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

**III.5. Comparaison entre les deux méthodes Chen et Rasheedy**

Méthode		Chen	Rasheedy
Paramètres			
F	$E$	$0.69 \pm 0.03$	$0.70 \pm 0.01$
	$b$	$1.13 \pm 0.04$	$1.08 \pm 0.04$
	$s$	$3.42 \cdot 10^{12}$	$3.49 \cdot 10^{12}$
$\text{Cr}^{3+}$	$E$	$0.55 \pm 0.03$	$0.56 \pm 0.01$
	$b$	$1.28 \pm 0.04$	$1.247 \pm 0.0048$
	$s$	$7.80 \cdot 10^9$	$5.92 \cdot 10^9$

Tableau III.8: Comparaison des paramètres cinétiques calculés par les deux (Chen et Rasheedy) pour les centres F et  $\text{Cr}^{3+}$  de l'alumine.

Ce tableau comparatif montre que les deux méthodes convergent pour le cas de l'alumine. Les valeurs de l'énergie d'activation sont pratiquement identiques pour le centre F et pour le chrome  $\text{Cr}^{3+}$ . Une divergence est constatée pour le paramètre  $b$  notamment pour le centre F. La méthode de Rasheedy et comme elle se base sur le modèle à un seul piège donne une valeur de  $b$  pratiquement égale à 1 (1,077). D'après cette méthode le centre F est considéré comme le seul piège dans l'alumine, cette conclusion ne reflète pas tout à fait la réalité et la valeur de  $b$  doit être supérieur à 1. Celle donnée par la méthode de Chen semble tendre vers la réalité où le modèle simple des centres F dans l'alumine est à exclure. En tenant compte de ces valeurs obtenues par notre programme, la relation théorique est donnée par le tableau III.8 ci-dessous pour chaque centre et par les deux méthodes.

## Conclusion générale

Des modèles théoriques ont été utilisés dans ce travail dans le but de déterminer les principaux paramètres ( $E$ ,  $b$  et  $s$ ) de piégeage de charges. En raison de la complexité des paramètres piégeage-depiégeage et de l'émission de photon qui les accompagne, les modèles théoriques sont diverses et ne convergent pas tous. Notre part dans cette étude est d'utiliser la méthode Chen et la méthode de Rasheedy et de les appliquer aux mesures expérimentales obtenues sur l'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour parvenir à cette fin, nous avons élaboré un programme de calcul en langage C++. La validité des programmes a été d'abord vérifiée sur plusieurs courbes théoriques dont les paramètres  $E$ ,  $b$  et  $s$  sont connus à l'avance. Après avoir vérifié que notre programme donne les mêmes valeurs avec une erreur  $\leq 1\%$ , nous l'avons appliqué aux courbes expérimentales de TL de l'alumine alpha. L'alumine est un matériau qui contient plusieurs types de défauts dont certains sont émetteurs de photon sous excitation ionisante. Deux défauts sont caractérisés par la thermoluminescence TL, il s'agit des centres F donnant une émission vers 415 nm et de l'impureté de chrome Cr<sup>3+</sup> avec une émission à 696 nm. En général et à notre connaissance les paramètres cinétiques de piégeage de ces centres émetteurs ne sont pas connus avec précision. Bien que la méthode de Chen est très différente de celle de Rasheedy, la détermination des paramètres  $E$ ,  $b$  et  $s$  indique des valeurs rapprochées par la bande d'émission du centre F et par le chrome. L'énergie d'activation  $E$  calculée et qui se trouve aux alentours de 0.7 eV explique bien pourquoi on observe toujours une émission simultanée des centres F et Cr<sup>3+</sup> à des températures très basse.

### A. Les équations de Halperin et Braner :

Supposons le model simple un type de piège et un centre de recombinaison (OTOR), l'électron quitte le piège avec une probabilité :

$$\alpha = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

L'intensité  $I_{TL}(T)$  est égale à :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n + \beta(N - n)n_c \quad (\text{A.1})$$

Avec  $\beta$  la probabilité de repiégeage.

Le taux de recombinaison est proportionnel au nombre d'électrons libres  $n_c$ , et le nombre des centres de recombinaison active  $m$ .

$$I_{TL}(T) = -\frac{dm}{dt} = \gamma m n_c \quad (\text{A.2})$$

La variation de la concentration des électrons libres, elle se relie à la neutralité électrique de charge, elle peut être exprimée comme suivant:

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} \quad (\text{A.3})$$

Ou améliorer, en utilisant (A.1) et (A.2):

$$-\frac{dn_c}{dt} = -\alpha n + \beta(N - n)n_c + \gamma m n_c \quad (\text{A.4})$$

L'irradiation du matériau donne des paires d'électrons et donc l'équation de la neutralité électrique:

$$n+n_c = m \quad (\text{A.5})$$

Comme  $n \gg n_c$

On écrit alors :

$$n \approx m \text{ et } \frac{dn_c}{dt} \approx 0, \frac{dn}{dt} \approx \frac{dm}{dt} \quad (\text{A.6})$$

On a à partir (A.4) :

$$\frac{dn_c}{dt} \approx 0 \Rightarrow \alpha n - \beta(N - n)n_c - \gamma m n_c \approx 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\alpha n - (\beta(N - n) + \gamma m)n_c \approx 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\alpha n \approx (\beta(N - n) + \gamma m)n_c \quad (\text{A.9})$$

$$n_c \approx \frac{\alpha n}{(\beta(N - n) + \gamma m)} \quad (\text{A.10})$$

D'autre part on a :

$$-\frac{dm}{dt} = m\gamma n_c = -\frac{dn}{dt} \quad (\text{A.11})$$

En remplaçant  $n_c$  par sa valeur, On trouve finalement :

$$I_{TL}(T) = \left[ \frac{\alpha n}{(\beta(N - n) + \gamma m)} \right] m \gamma \quad (\text{A.12})$$

$$I_{TL}(T) = \frac{\alpha n m \gamma}{\beta(N - n) + \gamma m} \quad (\text{A.13})$$

### B.1. Le premier ordre de la cinétique:

Le model a été proposé par Randall et Wilkins, les considérations de cet ordre sont:

- le repiégeage est négligeable devant la recombinaison ( $\beta \ll \gamma$ ),
- le nombre d'électrons libres est faible devant le nombre d'électrons piégés ( $n_c \ll n$ ),

L'équation (A.13) devient:

$$I_{TL}(T) = \frac{\alpha n m \gamma}{\gamma \left( \frac{\beta}{\gamma} (N - n) + m \right)} = - \frac{dn}{dt}$$

$$I_{TL}(T) = \left[ \frac{\alpha n}{\gamma m} \right] \gamma m = \alpha n = - \frac{dn}{dt} \quad (\text{B.14})$$

On modifie l'écriture de la variation de la concentration :

$$\frac{dn}{dt} = - \alpha n$$

$$\frac{dT}{dt} \frac{dn}{dT} = - \alpha n$$

$$q \frac{dn}{dT} = - \alpha n$$

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

$$\left( q = \frac{dT}{dt} \right)$$

Où  $q$  est la vitesse de chauffage de dimension ( $K s^{-1}$ )

On intègre alors sur le temps, ou ce qui revient alors au même, sur la variation de température pour obtenir la population d'électrons dans les centres piègeurs :

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \frac{1}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \alpha dT \quad (\text{B.15})$$

On remplace  $\alpha$  par sa valeur :

$$\alpha = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

L'équation (A.15) devient comme suit :

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = -\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{B.16})$$

Après l'intégration on trouve:

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{B.17})$$

On obtient alors la variation temporelle du nombre d'électrons piégés  $n(t)$  :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right) \quad (\text{B.18})$$

Où  $n_0$  représente la quantité d'électrons piégés initialement après l'irradiation.

L'intensité thermostimulée  $I_{TL}(T)$  se déduit de l'équation (A.14) :

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{B.19})$$

On trouve finalement :

$$I_{TL}(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{s}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (\text{B.20})$$

## B.2. Le deuxième ordre Garlik et Gibson :

Les conditions de cet ordre sont les suivants:

- On tient compte de la probabilité de repiégeage et on considère que :  $\gamma = \beta$ .
- la concentration des électrons piégés est négligeable devant la concentration des niveaux piégés ( $n \ll N$ ),
- la concentration des électrons piégés est équivalente à la densité des trous dans les centres émetteurs ( $n = m$ ).

On injecte les considérations de ce modèle dans l'équation (A.13) :

1.  $n = m$  :

$$I_{TL}(T) = \frac{\alpha n m \gamma}{\beta(N-n) + \gamma m} = \frac{\alpha n^2 \gamma}{\beta(N-n) + \gamma m}$$

2.  $\gamma = \beta$  :

$$I_{TL}(T) = \frac{\alpha n^2 \gamma}{\gamma(N-n+n)} = n^2 \left( \frac{\alpha}{N} \right) = -q \frac{dn}{dT} \quad (\text{B.21})$$

Donc la variation de  $n$  (nombre d'électrons dans les centres piègeurs par unité de volume) rapportée au temps  $t$  est proportionnelle à  $n^2$  durant la stimulation thermique

Pour trouver  $n$  on intègre membre à membre l'équation (B.21), après séparation des racines:

$$- \int_{n_0}^n \frac{dn}{n^2} = \frac{q}{N} \int_{T(t_0)}^{T(t)} \alpha dT$$

$$\frac{1}{n} \Big|_{n_0}^n = \frac{qs}{N} \int_{T(t_0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT$$

Par simplification:

$$n = n_0 \left( 1 + \frac{sn_0}{qN} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) dT \right)^{-1} \quad (\text{B.22})$$

On remplace  $n$  par sa valeur dans l'équation (A.13):

$$I_{TL}(T) = s \frac{n_0^2}{N} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \left( 1 + \frac{sn_0}{qN} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT' \right)^{-2} \quad (\text{B.23})$$

L'équation (B.23) peut être réécrite comme :

$$I_{TL}(T) = s'n_0^2 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \left( 1 + \frac{s'n_0}{q} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp \left( -\frac{E}{kT'} \right) dT' \right)^{-2} \quad (\text{B.24})$$

La quantité  $(s' = \frac{s}{N})$  s'appelle facteur pré-exponentiel et c'est une constante ayant de dimension de  $(cm^3 s^{-1})$ .

### B.3. Troisième ordre:

C'est un cas intermédiaire entre le premier ordre et le deuxième ordre cinétique. Par analogie entre le modèle simple et le modèle du second ordre on peut écrire :

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \frac{n^b}{N^{b-1}} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{n^b}{N^{b-1}} \quad (\text{B.25})$$

Cette équation se réécrit en tenant compte de la vitesse de chauffe  $q$  donnée par  $dT = qdt$  :

$$\frac{dn}{n^b} = -\frac{s}{qN^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT$$

Par intégration de cette relation :

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^b} = -\frac{s}{qN^{b-1}} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{B.26})$$

On trouve :

$$-\frac{1}{n^{b-1}} \Big|_{n_0}^n = -\frac{s}{qN^{b-1}} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (\text{B.27})$$

Par simplification on trouve :

$$n^b = n_0^2 \left( 1 + \frac{(b-1)s}{q} \left( \frac{n_0}{N} \right)^{b-1} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{B.28})$$

L'intensité  $I_{TL}(T)$  est maintenant indiquée par :

$$I_{TL}(T) = s \frac{n_0^b}{N^{b-1}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left( 1 + \frac{(b-1)s}{q} \left( \frac{n_0}{N} \right)^{b-1} \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT' \right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{B.29})$$

$$I_{TL}(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left(1 + \frac{(b-1)}{q} s'' \int_{T(t=0)}^{T(t)} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right)^{\frac{b}{b-1}} \quad (\text{B.30})$$

$$\text{Où : } s'' = s' n_0^{b-1} = s \left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1}$$

## C.2. La méthode de Chen

### 1. Déclaration des constants :

Pas 0.001

Conteur 500

$K_B$  1.381e-23

e 1.602e-19

$T_i$  0.001

$T_f$  1000.0

b, s, E, q;

### 2. Calcul des paramètres cinétiques $E_1$ , $b_1$ et $s_1$ :

Prendre les températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_m$  puis calculer le facteur géométrique  $\mu_g$

$$\mu_g = (T_m - T_2) / (T_m - T_1)$$

#### 2-1. Calcul de l'énergie d'activation E :

La valeur de  $E$  calculée par les relations suivantes :

$$E_1 = (((1.51 + (3 * (\mu_g - 0.42))) * T_m * T_m / (T_m - T_1)) - ((1.58 + (4.2 * (\mu_g - 0.42))) * 2 * T_m)) * (k / q)$$

$$E_2 = (((0.976 + (7.3 * (\mu_g - 0.42))) * T_m * T_m / (T_2 - T_m))) * (k / q)$$

$$E_3 = (((2.52 + (10.2 * (\mu_g - 0.42))) * T_m * T_m / (T_2 - T_1)) - (2 * T_m)) * (k / q)$$

#### 2-2. Calcul de l'ordre cinétique b :

Le calcul de l'ordre cinétique fait comme suivant :

If ( $\mu_g > 0.36$  ||  $\mu_g \leq 0.42$ )

$$b_1 = (\mu_g - 0.247) / 0.177;$$

```

else
if (  $\mu_g > 0.42 \parallel \mu_g \leq 0.46$ )
b_1 = ( $\mu_g - 0.29$ ) / 0.133;
else
if (  $\mu_g > 0.46 \parallel \mu_g \leq 0.48$ )
b_1 = ( $\mu_g - 0.326$ ) / 0.106;
else
if (  $\mu_g > 0.48 \parallel \mu_g \leq 0.52$ )
b_1 = ( $\mu_g - 0.366$ ) / 0.078;
else
if (  $\mu_g > 0.52 \parallel \mu_g \leq 0.58$ )
b_1 = ( $\mu_g - 0.397$ ) / 0.064;

```

### 2-3. Calcul de s :

$$s1 = (q * e * E\_1 / (K * T\_max * T\_max)) * \exp(e * E\_1 / (K * T\_max))$$

### 3. Affichage de Resultats trouvé :

*E, b, s,  $\mu_g$*

**Fin de programme.**

## C.2. La méthode de Rasheedy

### 1. Déclaration des constants :

Pas 0.001  
Conteur 500  
 $K_B$  1.381e-23  
e 1.602e-19  
 $T_i$  0.001  
 $T_f$  1000.0  
b,  $n_0$ , s, E, q, N;

### 2. Calcul des paramètres cinétiques $E_1$ , $b_1$ et $s_1$ :

Pour calculer les paramètres cinétiques il faut calculer les températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_m$  puis les intégrales ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_m$ ) de l'intensité à partir  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_m$  jusqu'à  $T_f$  respectivement.

#### 2-1. Calcul des températures $T_1$ , $T_2$ et $T_m$ :

```
{  
Calcul de  $T_m$   
max = f( $T_i$ );  
for (  $T = T_i$  ;  $T < T_f$  ;  $T = T + pas$  )  
    {  
        if ( f (  $T$  ) > max )  
            {  
                max = f (  $T$  );  
                 $T_m = T$  ;  
            }  
    }  
  
Calcul de  $T_1$   
for (  $T = T_i$  ;  $T < T_m$  ;  $T = T + pas$  )  
    {
```

```

if ( ( 0.5 * max ) > f ( T ) )
    {
        f ( T ) == ( 0.5 * max );
        T_1 = T ;
    }
}
Calcul de T_2
for ( T = T_m ; T < T_f ; T = T + pas )
    {
        if ( ( 0.5 * max ) < f ( T ) )
            {
                f ( T ) == ( 0.5 * max );
                T_2 = T ;
            }
    }

```

Ou max est l'intensité maximale.

## 2-2. Calcul des surface $A_i$ :

```

{
    w = ( c - a ) / contour ;
    for ( i = 1 ; i < contour ; i++ )
        {
            z+ = w * ( f ( a + i * w ) + 4 * f ( a + w / 2 + i * w ) + f ( a + ( i + 1 ) * w
        ) ) / 6 ;
        }
    return z;
}

```

Ou  $f(a)$  est la fonction théorique de l'intensité de la thermoluminescence.

**2-3. Calcul de l'énergie d'activation E :**

$$E_{-1} = (\ln(2) - (b * \ln(A_m / A_1))) * (k * T_m * T_1 / (T_m - T_1)) / e$$

**2-4. Calcul de l'ordre cinétique b :**

$$b = T_m * (T_1 - T_2) * \ln(2) / ((T_1 * (T_m - T_2) * \ln(A_m / A_1)) - (T_2 * (T_m - T_1) * \ln(A_m / A_2)))$$

**2-5. Calcul de s :**

$$s1 = (q * e * E_{-1} / (K * T_{max} * T_{max})) * \exp(e * E_{-1} / (K * T_{max}))$$

**3. Affichage de Resultats trouvé :**

*E, b, s T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>m</sub>*

**Fin de programme.**

## Bibliographie

- [1] R. Chen.  
J. Electro hem. Soc.: Solid States Science (1969) 1254
- [2] M. S. Rasheedy.  
J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 1291
- [3] C. Kittel.  
7<sup>eme</sup> édition. Dunod, Paris, 1998
- [4] J. P. Mercier, W. Kurz, G. Zambelli.  
Introduction à la science des matériaux. 2002. pages 520. Vol. 1
- [5] J. F. Marucco.  
Chimie des solides .2004.Université Paris-XI 565 2004
- [6] N.W. Ashcroft, N. D. Mermin, F. B. H. Kachkachi.  
Physique des solides. 1<sup>ere</sup> édition. 2002. 1012 pages.
- [7] M. Ghamnia, C. Jardin, B. Phil-Mag.  
Vol 76, N° 6 (1997) 875.
- [8] K. H Lee, J. H. Cawford.  
The American Physical Society (1979) 3217.
- [9] V. Pagonis, G. Kitis et C. Furetta.  
Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. (2006).
- [10] A. Triolo, M. Brai, A. Bartolotta, M. Marrale.  
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 560 (2006) 413
- [11] F. Ferey, P. Grosseau, B. Guilhot, P. Iacconi, M. Benabdesselam.  
Solid State Ionics 141–142 (2001) 567
- [12] G. Molnar.  
Thèse de Doctorat de Sciences. Université de NICE-SOPHIA ANTIPOLIS et  
Université de EOTVOS LORAND, France, 2000

- [13] F. Michael, L. Annunziata, M. El Baradei, Werner Burkart.  
Handbook of Radioactivity Analysis. 1326 pages, 2003.
- [14] A. Petitfils.  
Thèse de Doctorat. Université Toulouse III. France.189 page.2007.
- [15] C. Furetta.  
Handbook of Thermoluminescence. 465. (2003).
- [16] Y.Kirsh. Phys. Stat. Solid. (1992).
- [17] R. Chen, N. Kristianpoller, Z. Davidson.  
Journal of luminescence 23 (1981) 293
- [18] G. Bizarri. Thèse de Doctorat. France. 2003.
- [19] G.BIZARRI.Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - LYON I. France.  
186.2003.
- [20] M. Yen William, S. Shionoya, and H. Yamamoto.  
Practical Applications of Phosphors. 586. (2007).
- [21] O. J. D. Santos. Master en Physique.  
Université Fédérale de Sergipe. Brésil.2002.
- [22] R. Chen, S. W. S. McKeever.  
Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena.576. (1997).
- [23] C. M. Sunta, W.E. R. N. Kulkarni, F. Ayta, R. Chen. S. Watanabe.  
Radiation Protection Dosimetry. Vol. 71, No. 2, (1997) 93
- [24] R. Chen, V. Pagonis.  
J. Phys. D. Appl. Phys. 41 (2008)
- [25] R. Chen, D.J.Huntley, G.W.Berger.  
Phys. stat. sol. (a) 79 (1983). 251
- [26] C. Furetta, Pao-Shan Weng.

Operational Thermoluminescence Dosimetry.260. (1998).

[27] A.J.J. Bos.

Radiation Measurements. 41. (2007). 45

[28] A. Necmeddin YAZICI, M. Yakup HACI\_IBRAH\_IMO\_GLU et J. Metin BED\_IR. Turk J Phy. 24. (2000). 623

[29] R. Chen, S. A. A. Winer.

J. Journal of Applied Physics. Vol 41 N° 13 (1970). 2532

[30] T. K. Kim, C. N. Whang, H. S. Choi.

Journal of the Korean Physical Society, Vol. 6, No. 2, (1993) 176.

[31] R. Chen, A. Hag-Yahya, B. Sackler.

Radiation Protection Dosimetry, Vol. 65, Nos. 1-4. (1996) 17

[32] R. Chen.

Surface Science400 (1998) 258

## Le programme qui utiliser dans ce travail

Clear all

Close all

Clc

%Déclaration des constant expérimentaux%

n0 = 2.5e+9\*ones(1,1001);

S = 1e+11\*ones(1,1001);

B = 0.5\*ones(1,1001);

K = 8.617e-5\*ones(1,1001);

E = 0.2\*ones(1,1001);

T = 70:0.1:170;

I = n0.\*(S./B).\*exp(-E./(K.\*T)).\*exp((-S./B).\*((K.\*T.^2)./2).\*(1-(2.\*K.\*T)/E)).\*exp(-E./(K.\*T))

% Calculer I<sub>max</sub>%

I<sub>max</sub> = max(I)

% Calculer I<sub>max</sub> unitaire %

I = I./I<sub>max</sub>;

I<sub>max2</sub> = max(I)/2;

y = 0.5\*ones(1,1001);

% Tracerv le graphe I(T)%

plot(T,I,T,y)

xlabel('Temperateur (k)')

ylabel('Intensité normalisée (Ua)')

```
legend('Serie1')
```

```
%on prendre les valeurs de T1,T2,Tm à partir de graphe qui déjà tracer%
```

```
T1 =87.8
```

```
T2 =96.4
```

```
Tm =92.8
```

```
w=T2-T1
```

```
j =T2-Tm
```

```
L =Tm-T1
```

```
g =j/w
```

```
%calculer l'énergie d'activation a partir de oméga "w" %
```

```
cw =2.52+10.2*(g-0.42)
```

```
bw =1
```

```
k1 =8.617e-5
```

```
Ew =cw*((k1*Tm^2)/w)+(bw*2*k1*Tm)
```

```
%calculer l'énergie d'activation à partir de sigma "j" %
```

```
cj =0.976+7.3*(g-0.42)
```

```
bj =0
```

```
Ej =cj*((k1*Tm^2)/j)+(bj*2*k1*Tm)
```

```
%calculer l'énergie d'activation à partir de tau "L" %
```

```
cL =1.51+3.0*(g-0.42)
```

```
bL=1.58+4.2*(g-0.42)
```

```
EL =cL*((k1*Tm^2)/L)+(bL*2*k1*Tm)
```

```
%calculer l'ordre cinétique "b" %
```

$b=(10 \cdot g)-3.2$

% calcule le facteur de fréquence "s"%

$B1=0.5$

% Calculer s à partir de oméga "sw"%

$sw=(B1/Tm^2) \cdot (Ew/k1) \cdot (1/(1+(b-1) \cdot (2 \cdot k1 \cdot Tm/Ew))) \cdot \exp(Ew/(k1 \cdot Tm))$

% Calculer s à partir de sigma "sj"%

$sj=(B1/Tm^2) \cdot (Ej/k1) \cdot (1/(1+(b-1) \cdot (2 \cdot k1 \cdot Tm/Ej))) \cdot \exp(Ej/(k1 \cdot Tm))$

% Calculer s à partir de tau "sL"%

$sL=(B1/Tm^2) \cdot (EL/k1) \cdot (1/(1+(b-1) \cdot (2 \cdot k1 \cdot Tm/EL))) \cdot \exp(EL/(k1 \cdot Tm)).$

# Chapitre I :

# INTERACTION

# RAYONNEMENT

# MATIERE

## **I.1 Introduction :**

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique ou corpusculaire interagit avec un cristal, une fraction de l'énergie incidente est absorbée. Cette absorption d'énergie engendre des excitations électroniques et peut induire ou activer des défauts susceptibles de piéger des charges. Nous nous intéresserons au cours de ce travail à ces phénomènes de charges piégées et à la luminescence produite lors des dépiégeages. Avant d'aborder la luminescence due aux charges piégées, nous examinerons l'interaction d'un rayonnement avec un solide

## **I.2 Définition du rayonnement (radiation) :**

Les radiations sont une émission d'énergie sous forme électromagnétique (ondulatoire) ou corpusculaire. Cette énergie se mesure en Joule (J) ou en électronvolt (eV).

## **I.3 Les type des rayonnements :**

### **I.3.1 Rayonnements corpusculaires :**

Comme leur nom l'indique sont des particules ayant une masse  $m$  et une charge  $q$ , ils peuvent être animés d'une vitesse  $v$  et d'une énergie cinétique  $E_c$  avec  $E_c = mv^2$ , les électrons ou les ions peuvent constituer ce type de rayonnement.

### **I.3.2 Rayonnement électromagnétique :**

Ce type de rayonnement est caractérisé par un champ électrique  $\vec{E}$  et par un champ magnétique  $\vec{B}$ . On peut les qualifier de particules de « masse nulle » mais ayant une énergie qui peut atteindre plusieurs mégaélectronvolts (MeV). Ce rayonnement est constitué par des photons. Le photon est défini comme étant une particule de masse et de charge nulle associée à la propagation de l'onde électromagnétique. Les RX, lumière visible, UV, IR,.....constituent ce type de rayonnement. L'énergie du rayonnement est quantifiée, elle est donnée par  $E = h \nu$  ou  $h$  est la constante de Planck égale à  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s et  $\nu$  est la fréquence du rayonnement ( $s^{-1}$ ).

## **I.4 Dualité onde-corpuscule :**

En physique, la dualité onde-corpuscule est un principe selon lequel tous les objets qui nous entourent dans cet univers présentent simultanément des propriétés d'onde et de particules. Ce concept fait partie du fondement même de la mécanique quantique.

De Broglie et bien d'autres accordent à tous les objets une nature d'onde et de particule.

D'un point de vue théorique et dans le cas des électrons, on attribue à l'électron en mouvement une longueur d'onde  $\lambda$ . Le raisonnement est comme suit :

Le photon est défini par une énergie  $E=h\nu$  et par une impulsion  $p=\frac{h}{\lambda}$ . L'électron de masse  $m$  animé d'une vitesse  $v$  ayant une énergie cinétique  $E=\frac{1}{2}mv^2$  et une quantité de mouvement  $p=mv$ . Si on considère que l'électron est comme le photon en égalisant les deux quantités de mouvement on arrive à déterminer la longueur d'onde associée à l'électron qui sera égale à :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$$

L'électron possède donc les propriétés d'une onde par cette longueur d'onde qu'on vient de déterminer et possède également les propriétés d'une particule par sa masse et son énergie cinétique.

### I.5 Classification des rayonnements :

On classe les rayonnements par le schéma suivant :

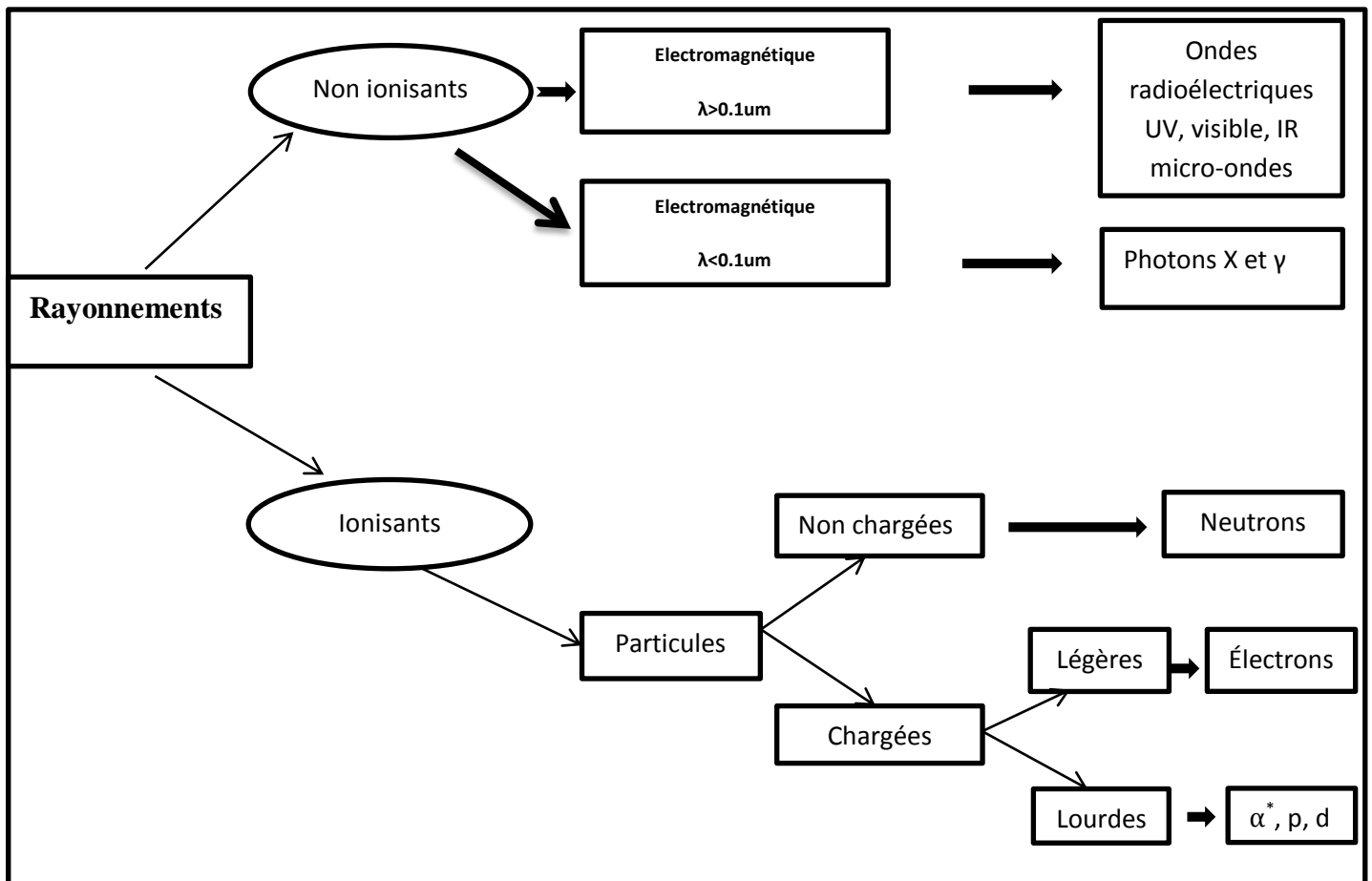


Figure I.1 : Classification des rayonnements

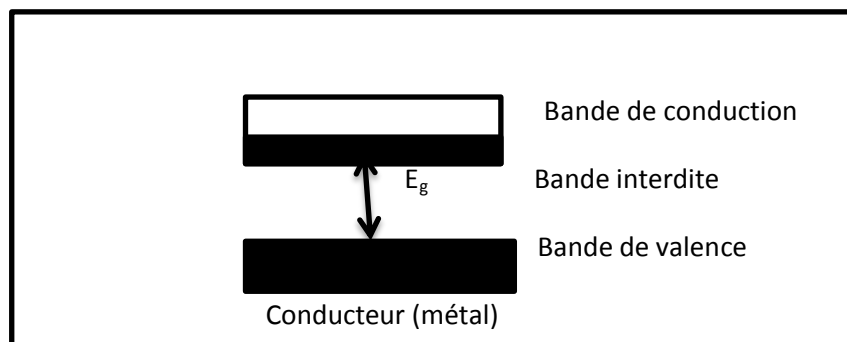
## I.6 Définition de la matière :

La matière est la substance qui compose tout corps ayant une réalité tangible. Ses trois états les plus connus sont l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux. Elle occupe de l'espace et la quantité de matière se mesure à l'aide de la masse (lorsqu'il s'agit de compter des particules de matière, on utilise la mole). Dans cette étude, on s'intéresse aux trois types de matière : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. [1]

## I.7 Les type des matières :

### I.7.1 Conducteur :

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium. Ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Les électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent un courant. [2]

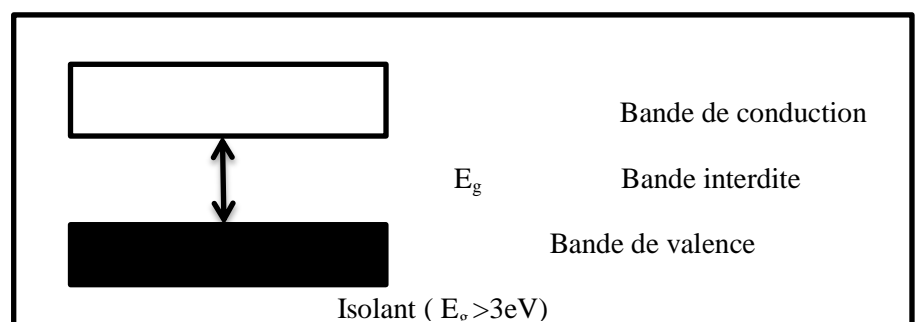


Figures I2 : schéma de conducteur

### I.7.2 Isolants :

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas de courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant [2].

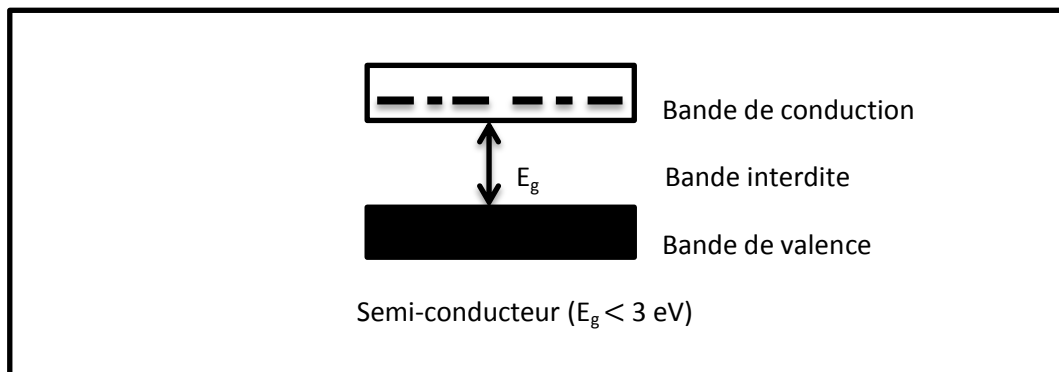
Figures I3 : schéma d'isolants



### I.7.3 Semi-conducteurs :

Par son habilité à conduire le courant, un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant. Un semi-conducteur à l'état pur (intrinsèque) n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant. Les éléments uniques les plus utilisés pour les semi-conducteurs sont le silicium, le germanium et le carbone. Des éléments composés tels l'arséniure de gallium sont aussi couramment utilisés pour les semi-conducteurs.

Les semi-conducteurs à élément unique se caractérisent par des atomes à quatre électrons de valence [2]



Figures I.4 : Schéma de semi-conducteur

### I.8 Emission de particules et techniques associées :

Lorsqu'un solide est soumis à une interaction quelconque (photonique ou par des particules), diverses particules peuvent être émises. Le schéma de la figure I.5 illustre les différentes émissions. A chaque émission, on associe une technique d'analyse

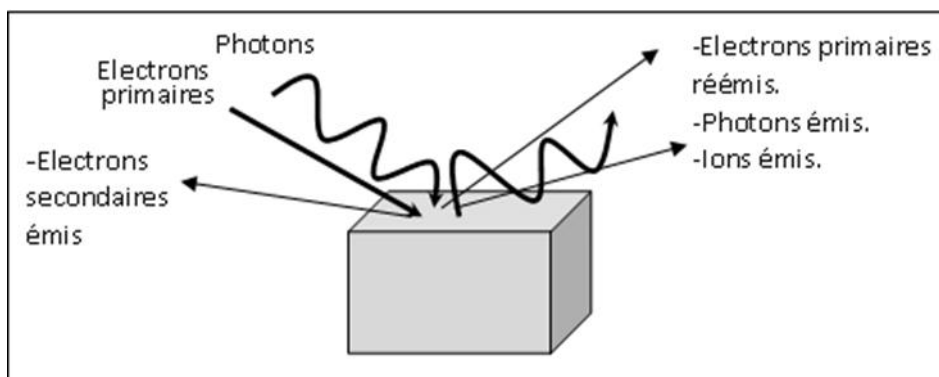


Figure I.5. : Emission de diverses particules dues à une interaction par des électrons ou par des photons.

Les émissions sont des électrons primaires et secondaires, les photons sont dus à la luminescence du matériau, on peut avoir aussi une émission d'ions [3].

D'après cette figure I.5, des émissions diverses sont enregistrées, elles sont composées de :

1. Des électrons primaires ayant réussi à sortir des solides sans perdre d'énergie après interaction.
2. Des électrons primaires ayant perdu une quantité d'énergie  $\Delta E$  lors de l'interaction.
3. Des électrons secondaires propres au solide émis par le mécanisme Auger ou par cascade.
4. Des photons si le matériau est luminescent sous excitation.
5. Des ions si l'interaction est assez énergétique.

Si on ne s'intéresse qu'à l'émission électronique, le profil de la densité d'électrons réémis par le solide en fonction de l'énergie cinétique est donné par la figure I.6. Cette courbe est composée de quatre domaines. A chaque domaine peut correspondre une technique d'analyse adaptée à l'étude des surfaces.

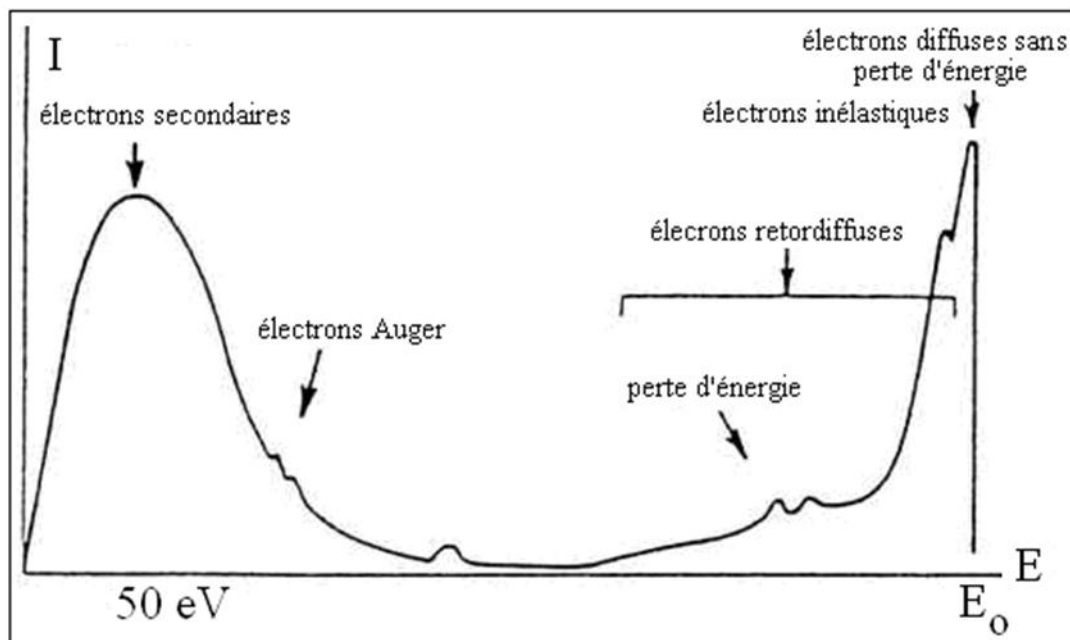


Figure I6. : Distribution énergétique de la densité  $N(E)$  des électrons réémis en fonction de l'énergie cinétique. [3]

Tous les électrons réémis par le solide sont présentés sur cette courbe. On passe des électrons secondaires d'énergie faible ( $< 50$  eV) aux électrons primaires réussissant à sortir du solide sans pertes d'énergie, c'est le domaine des électrons élastiques produisant un pic étroit appelé pic élastique centré à  $E_0$ . Entre ces deux domaines, deux émissions importantes, l'émission dite émission Auger et l'émission des électrons ayant perdu de l'énergie lors de leur parcours

dans le solide. Ces deux émissions sont associées à des spectroscopies d'analyse des surfaces. La spectroscopie des électrons Auger connue sous l'acronyme anglo-saxon AES signifiant Auger Electron Spectroscopy et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons EELS comme Electron Energy Loss Spectroscopy. Ces deux techniques sont des techniques très sensibles aux phénomènes des surfaces, elles sont complémentaires l'une de l'autre et permettent une analyse de la composition chimique de la surface [3].

### II.1 Introduction :

Un cristal n'est jamais parfait, il contient de très grandes quantités d'impuretés ou de défauts ponctuels dont certains peuvent constituer des sites « pièges » pour les électrons libérés par irradiation. Continuellement au cours du temps, au passage d'une particule radioactive, des électrons libérés par l'irradiation sont ainsi piégés dans états physiques dits métastables.

### II.2 Historique :

En 1663, Sir Boyle observa une lueur en réchauffant un diamant dans l'obscurité au contact de son corps. Dès 1930, des physiciens du solide (Urbach et Frisch) étudièrent les pièges à électrons dans les cristaux. Daniels fut le premier à voir en cette thermoluminescence un outil intéressant de datation des roches éruptives et des céramiques. Ces travaux furent poursuivis par Houtermans qui proposa de l'appliquer à l'étude de l'histoire thermique des météorites, la dosimétrie, la paléoclimatologie, la géothermie, ... La thermoluminescence n'a été utilisée à des fins de dosimétrie que lorsque la technologie des photomultiplicateurs (1950) a permis la détection de très faibles quantités de lumière. La dosimétrie par thermoluminescence a donc connu un essor considérable depuis sa mise au point dans les années 1950. Elle trouve ses nombreuses applications dans le domaine environnemental et personnel.

### II.3 Les Matériaux à large gap :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité d'occuper des niveaux d'énergie compris que dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites (voir Figure II.1).

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. Dans le sens des énergies croissante, la dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence » (notée **BV**). La bande d'énergie permise qui la suit immédiatement est appelée « bande de conduction » (notée **BC**). Elle peut être vide ou partiellement remplie, selon le type de matériaux (conducteurs, semi-conducteurs ou isolants).

La figure II.1 présente schématiquement l'ensemble **BV**–gap–**BC**. La largeur du gap est notée  $E_G$  [4].

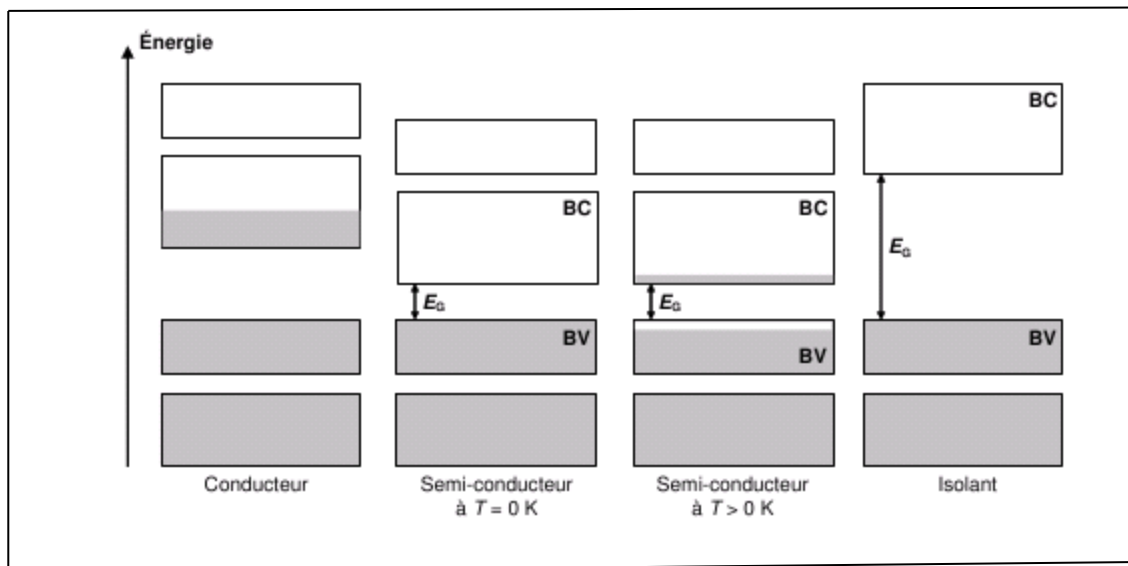


Figure II.1 : Schéma de bandes types pour les conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Les rectangles représentent les bandes permises et les zones grisées représentent les états occupés. L'espace entre les bandes permises correspond aux états interdits [4].

#### II.4 Les niveaux d'énergie piège :

En pratique, un solide n'est jamais parfait. Il contient des impuretés, des défauts de structure ponctuels ou étendus et du désordre. Chaque défaut, impureté crée un niveau d'énergie permis, quasi-discret, à l'intérieur de la bande interdite du solide : on les appelle niveaux pièges (appelés traditionnellement pièges).

Ces pièges sont caractérisés par leur profondeur en énergie, c'est-à-dire la distance en énergie à la bande (**BC**, **BV**) la plus proche. Si ces derniers sont plus proches de la **BC**, on parlera de pièges à électrons. À l'inverse, s'ils sont plus proches de la **BV**, on parlera de pièges à trous.

Ces pièges ont la capacité de capturer des porteurs présents dans BC ou BV, notamment après irradiation. Il y a création de paires électron-trou. Cette capture est appelée « piégeage » [4].

#### II.5 Définition et principe de la Thermoluminescence :

La thermoluminescence est le phénomène physique d'émission de lumière par les atomes ou les molécules. Pour être luminescents, ces atomes doivent avoir été préalablement excités par un apport d'énergie. Certains matériaux minéraux ont la propriété d'accumuler au cours du temps, de l'énergie au niveau atomique,

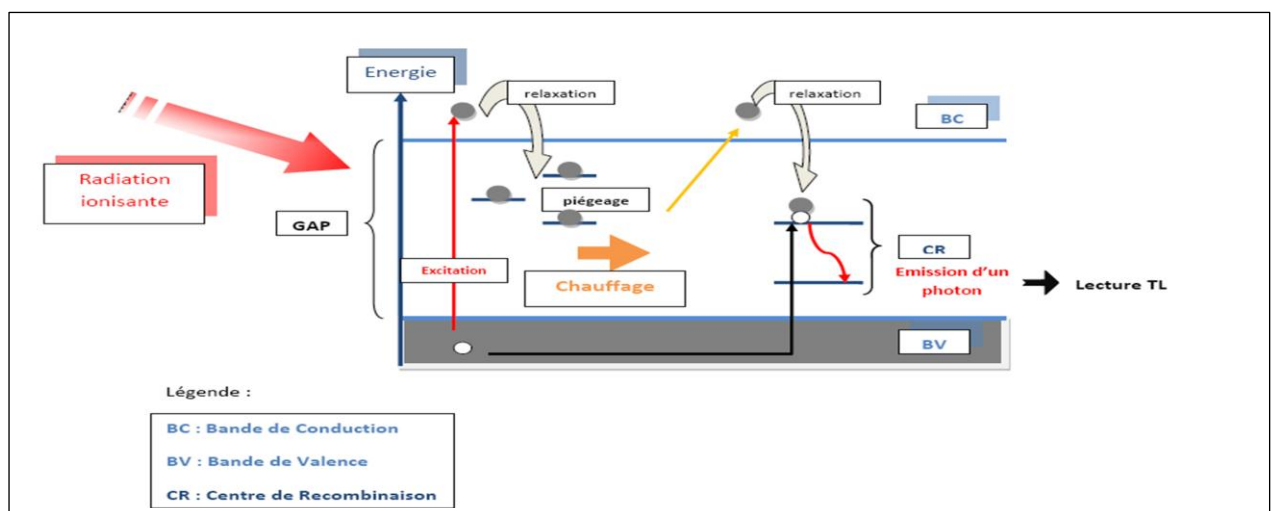
Le matériau est irradié dans le lieu où il se trouve (irradiation  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ). Les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , ionisent les atomes sur leur passage, ces atomes emmagasinent de l'énergie sous forme d'électrons de la bande de conduction excités puis piégés dans des défauts cristallins au niveau d'impuretés métastable, qui se comportent comme des activateurs. Certains électrons peuvent ainsi restés piégés pendant une durée qui dépend des caractéristiques du centre piège et de la température du milieu d'enfouissement. Cette durée peut aller de quelques secondes à quelques centaines voire millions d'années. A température ambiante, les pièges sont suffisamment stables, l'émission spontanée est pratiquement nulle [5].

La thermoluminescence se produit lorsque ces cristaux (isolants) sont chauffés à une certaine température. L'apport d'énergie thermique, selon la température atteinte, peut "vider" les pièges. Les électrons alors libérés dans le cristal rencontrent d'autres sites cristallins où ils sont capturés (en se recombinant par exemple avec un trou positif créé lors de l'irradiation) appelés centres luminogènes qui sont excités par ces charges en mouvement (Figure II.2).

Le centre luminogène perd son énergie excédentaire sous forme de photon (lumière visible) : c'est la luminescence induite par chauffage ou la thermoluminescence.

Le phénomène est rarement visible à l'œil nu et nécessite des lecteurs appropriés.

On mesure ainsi un signal de luminescence (Figure II.2) par chauffage qui est proportionnel au nombre d'électrons libérés, lui-même proportionnel à la dose d'irradiation accumulée depuis le dernier vidage des centres pièges. Les centres de piégeage sont vidés par la lecture du détecteur qui est ainsi remis à zéro [6].



FigureII.2. Principe de la Thermoluminescence [7]

### II.5.1 Peuplement des pièges par irradiation :

On soumet le matériau à une radiation ionisante, cette radiation doit transmettre une énergie suffisante (au moins l'énergie du gap) pour exciter un électron présent dans la **BV** et permettre son passage dans la **BC**. L'électron laisse une lacune dans la **BV**, appelée trou. Il y a création d'une paire électron-trou représentée sur la Figure II.3

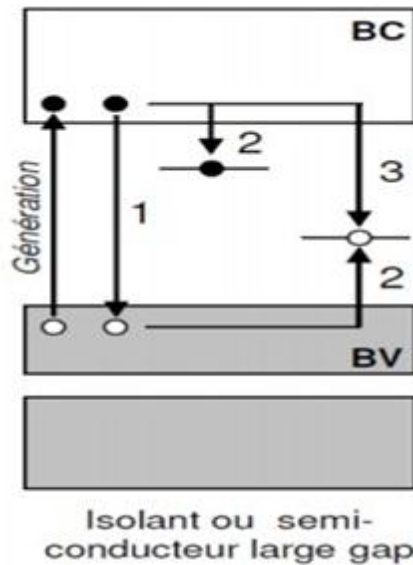


Figure II.3 : Génération et relaxation d'une paire électron-trou

1 : recombinaison directe

2 : piégeage d'un électron ou d'un trou

2+3: recombinaison indirecte [4]

Après création de la paire électron-trou, le solide contenant des électrons dans la **BC** et des trous dans la **BV** n'est pas dans un état énergétiquement stable et les porteurs de charges tendent à se relaxer en allant spontanément occuper des états de plus basse énergie, notamment les pièges (piégeage).

La Figure II.3 illustre les trois voies distinctes de relaxation de la paire électron-trou : la recombinaison directe (1) et la recombinaison indirecte (2+3) ramènent le matériau à un état stable, alors que la relaxation des électrons (ou des trous) dans les pièges du matériau conduit à un état métastable (2). Si l'électron excité se relaxe en tombant sur un des niveaux d'énergie permis présents dans le gap, on dit qu'il est piégé. On peut avoir le même processus pour le trou qui se piège sur un défaut du matériau. Il ne perd alors qu'une partie de l'énergie gagnée lors de son excitation. La relaxation étant incomplète, cette voie d'évolution conduit à un état métastable qui peut perdurer très longtemps si le piège impliqué est « profond ». La profondeur du piège est la différence d'énergie entre le niveau piège à électron (resp. à trou) et

le bas de la BC (resp. le haut de la BV). Le dépiégeage de la charge ne peut se réaliser qu'au travers d'un nouvel apport d'énergie extérieur.

### II.5.2 Lecture de la thermoluminescence :

Le matériau est chauffé pour « dépiéger » les électrons (les trous). Les électrons sont à nouveau excités et atteignent la BC (la BV). Certains se relaxent dans des pièges («repiégeage»), d'autres se recombinent sur des défauts où sont piégés des trous (électrons).

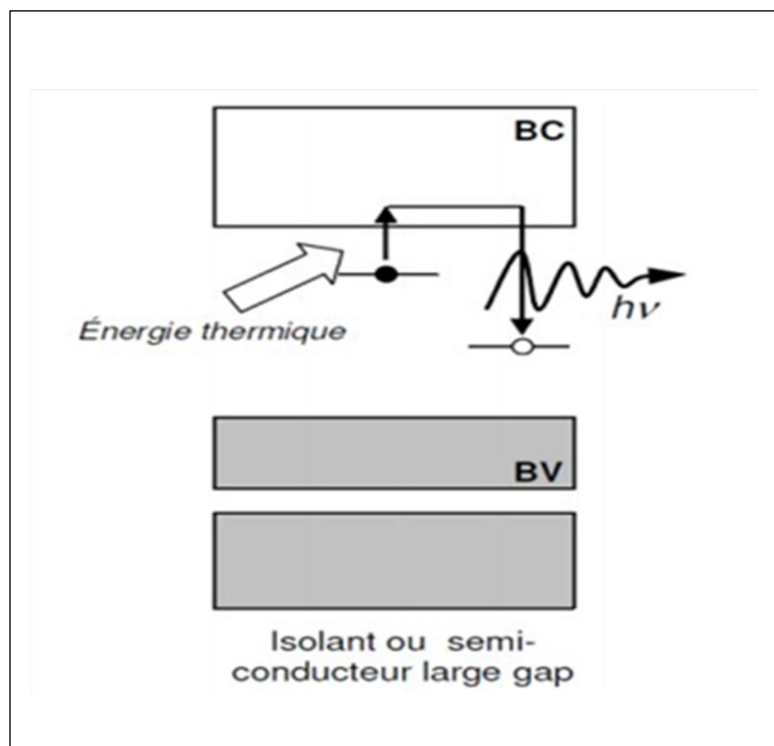


Figure II.4 : Longtemps après l'irradiation le porteur se dépiège sous l'effet d'une stimulation thermique et vient se recombiner de manière radiative

C'est la recombinaison indirecte (voir Figure II.3). Si les recombinaisons sont radiatives, elles s'accompagnent de l'émission d'un photon qu'il est possible de détecter. C'est la lumière stimulée thermiquement ou TL. (La Figure II.4) illustre ce principe [4].

### II.5.3 Mesures de la thermoluminescence :

#### II.5.3.1 Le Thermogramme :

Les photons émis par stimulation thermique, en chauffant linéairement avec le temps, sont détectés sur tout le spectre accessible du photomultiplicateur (200 ~ 900 nm). Les

thermogramme sont les « observables expérimentales » classiques de la TL. Il s'agit de courbes où l'intensité de luminescence, intégrée sur toutes les longueurs d'ondes détectables par le photomultiplicateur, est portée en fonction de la température du matériau (voir Figure II.5).

En principe, chaque niveau piège fournit un pic. Qualitativement, la position des pics reflète la position des pièges dans le gap. La température associée à un pic représente la profondeur du piège, plus la température est élevée, plus le piège est profond. Le thermogramme nous donne des informations sur les pièges (centres à priori non luminescents) ainsi que sur les centres de recombinaison. [4]

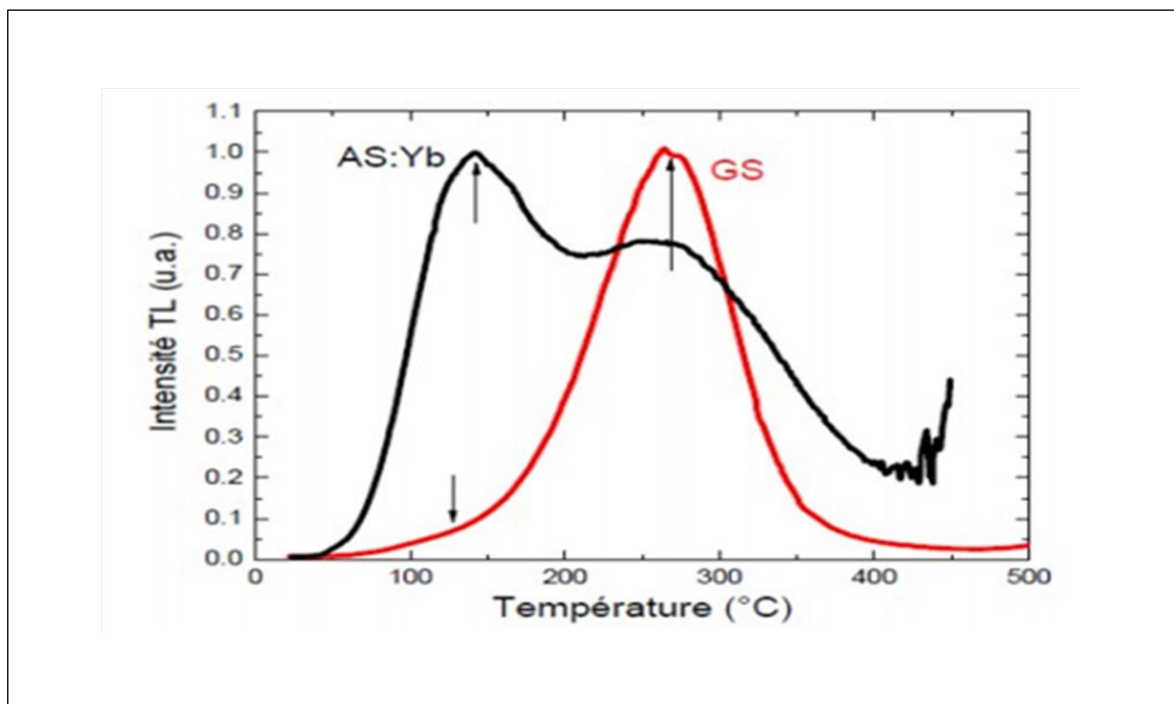


Figure II.5 : TL intégrée en longueur d'onde d'échantillons d'aluminosilicate dopé Yb (AS: Yb) et de Germano silicate (GS) après irradiation aux X [4].

### II.5.3.2 La résolution spectrale :

Le spectre de TL, illustré sur la Figure II.6, montre spécifiquement les centres luminescents qui ont été altérés par irradiation. À l'aide d'un analyseur optique multicanaux, on est capable de remonter à la composante spectrale de la luminescence à chaque température du thermogramme.

On peut tracer des courbes en trois dimensions où l'intensité lumineuse est portée en fonction de la température et de la longueur d'onde.

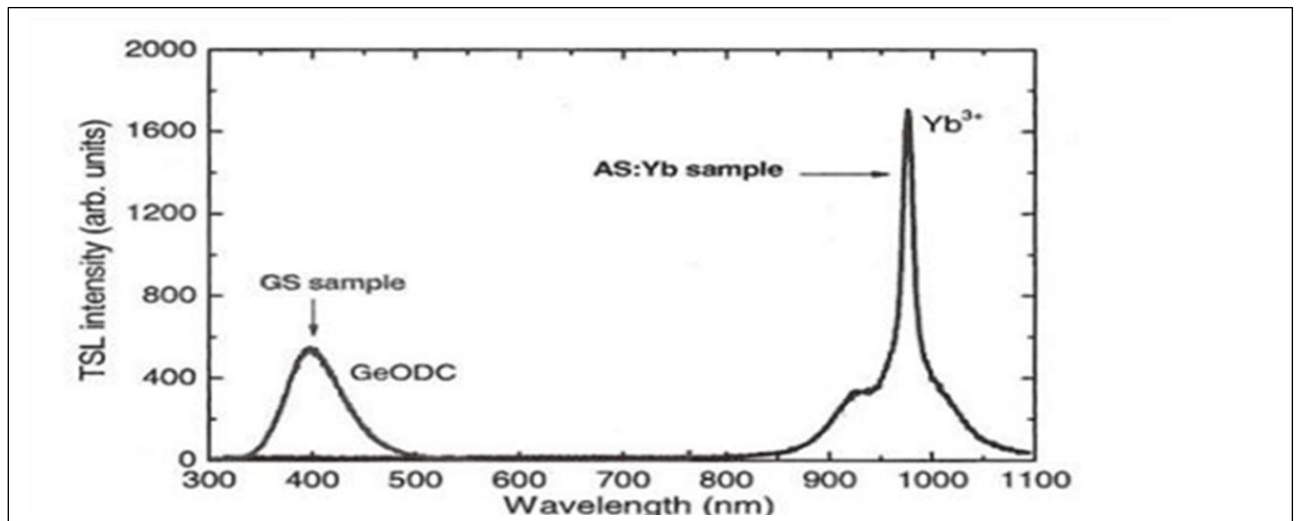


Figure II.6: Analyse spectrale de TL d'échantillons de (AS:Yb) et GS après irradiation aux RX [4]

## II.6 Les applications de thermoluminescences :

Le phénomène de la TL a été largement étudié par de nombreux chercheurs. La compréhension du mécanisme d'occurrence de l'émission stimulée thermiquement est le domaine important de la recherche fondamentale. De nombreux chercheurs ont suggéré leur point de vue pour le mécanisme TL pour les matières activées pures et impuretés. Avec l'expansion des connaissances de la physique de l'état solide, il est un sujet de recherche pour donner le dernier mécanisme plausible de TL. Cependant, la compréhension actuelle de la TL a exploré le potentiel de très hautes applications dans divers domaines. La modernisation et le développement de l'instrumentation et une meilleure compréhension de la TL ont aidé les professionnels à résoudre leurs problèmes dans de nombreux domaines. Les applications de la TL sont résumées dans ce qui suit [8] :

### II.6.1 Application de thermoluminescence à la géologie :

La géologie est l'une des premières disciplines à accepter la technique de TL dans son pli dans une variété d'applications, telles que la datation de la minéralisation, les activités ignées.

La technique de TL a été trouvée utile dans la datation des spécimens d'origine géologiquement récente où toutes les autres méthodes classiques échouent. Dans un échantillon géologique, le TL commence à se constituer à partir du moment de sa cristallisation et continuer

normalement tout au long de son existence, en raison de la radioactivité présente dans les substances minérales et les matériaux environnants, jusqu'à ce que sa saturation. Si l'on sélectionne un matériau ayant une radioactivité négligeable dans ce (par exemple quartz) le TL accumulé représente la plupart du temps le débit de dose de l'environnement à un endroit d'où l'échantillon géologique a été recueilli. L'accumulation de TL peut être affectée par la lumière naturelle en particulier sa composante ultraviolette. En géologie le blanchiment de la lumière du soleil est considéré comme la base pour dater l'événement géologique. L'exposition des grains de sable à la lumière du soleil pendant leur altération et le transport à travers le vent et l'eau des résultats dans le blanchiment de leur TL géologique. Ce blanchiment est assez efficace pour réduire le niveau de thermoluminescence à une valeur négligeable. Ces particules de sable blanchies, une fois embarqués dans une dune de sable ou de l'eau de Javel, s'abri de toute exposition à la lumière solaire. Cela permet d'acquérir des particules plus TL en raison de l'exposition aux radiations de leur nouvel environnement dans la dune de sable ou sur la plage. À l'heure actuelle à l'aide unique âge technique de grain d'échantillons géologiques peut être estimée jusqu'à 50 millions d'années avec une précision de + 5% ou -5%

### **II.6.2 Application de thermoluminescence à la biologie et la biochimie :**

L'application de la technique de TL dans l'étude des systèmes biologiques et biochimiques est de plus en plus favorisée ces derniers temps. Les tentatives ont été couronnées de succès dans l'étude des hydroxyles et des acides aminés benzoïque, des protéines, des acides nucléiques, les feuilles des plantes, les algues et les bactéries. Les résultats de TL pourraient indiquer la bonne stabilité de l'Orthoform de l'acide benzoïque, le transfert moléculaire d'irradiation dans les acides nucléiques.

### **II.6.3 Application de thermoluminescence à l'archéologie :**

La technique de thermoluminescence a été trouvée pour être un grand succès dans la datation des échantillons de poterie ancienne. Cette méthode convient pour les raisons suivantes:

- 1) Elle donne la date de tirs de fours de l'échantillon (les autres méthodes dépendent principalement de la forme et du style de la poterie et donc en corrélation avec la civilisation à laquelle il appartenait).
- 2) La datation par TL est possible, même au-delà de 30000 ans, mais l'âge minimum est de 50 ans avec une précision de  $\pm 1$  an.

3) l'authentification et la détection de la contrefaçon peuvent être rapidement et facilement fait en utilisant cette méthode.

Le TL / OSL datation est faite à partir d'un grain de quartz qui est recueillie de la poterie ou de la brique en lisant le TL-sortie. La TL de l'échantillon est principalement dû à TL inclusions minérales sensibles (principalement de quartz) dans la matrice argileuse hôte de la poterie. La technique de la datation de la poterie est très similaire à celle effectuée dans des échantillons géologiques. En archéologie, un événement plus précis et défini est la base - la cuisson au four. Cet événement est considéré comme le début de la «TL horloge» pour la datation archéologique. Quel que soit TL été enregistré plus tôt dans l'inclusion minérale due à des irradiations internes et externes au cours des temps géologiques (depuis la cristallisation) sont considérée comme effacée lors de la cuisson au four. Après l'apparition de la «TL horloge» (cuisson au four) de la poterie commence la construction de TL due à l'irradiation interne à partir d'émanations radioactives de l'uranium (U), le thorium (Th) et le potassium (K) contenu dans l'argile et externes radiations du fond cosmique sur le site d'excavation. Typiquement, le taux d'irradiation totale est de l'ordre de 1 rad par an, dont la majeure partie est des radiations internes et le restant dû à l'irradiation des sols et des rayons cosmiques.

Une fois qu'un TL accumulé dans l'échantillon a été mesuré et exprimée en termes de dose absorbée par des techniques d'étalonnage appropriées et si le taux d'irradiation totale pour l'échantillon a pu être établi, l'âge archéologique peut être obtenu simplement en divisant le premier par le second.

âge = dose accumulée /débit de dose annuelle.

#### **II.6.4 Application de thermoluminescence au contrôle de la qualité dans l'industrie :**

Dès 1938, l'application de la TL dans le contrôle de feldspath dans les produits en céramique a été décrite. La quantité de TL donnée par une céramique après irradiation artificielle est une indication directe de son feldspath contenu à des niveaux de traces. Ainsi, dans l'industrie céramique où un processus particulier est répété un grand nombre de fois pour produire des lots des certains matériaux, les variations contrôlables dans le contenu feldspath peuvent être vérifiés rapidement et efficacement. L'efficacité de certain catalyseur de surface comme  $Al_2O_3$  peut être rapidement et efficacement évaluée par leur TL sensibilités. Les défauts de réseau qui permettent les réactions d'adsorption pourraient également jouer un rôle

dans la TL émise par ces substances et la nature et l'intensité de TL peut exercer une activité corrélée avec l'activité catalytique. La courbe de préchauffage TL dans un tel cas peut être utilisée comme critère pour le contrôle des paramètres de préparation d'un catalyseur désiré. En principe, la méthode TL peut être utilisée dans le contrôle de la qualité de la plupart des verres, des céramiques et des produits semi-conducteurs; Récemment il a été montré dans le cas de fibres textiles que les changements TL lumineux courbe à basse température peuvent être mises en corrélation avec les différences de structure et / ou des impuretés constituées par des traceurs chimiques.

Cependant ceux-ci ne sont pas encore reçu l'attention des industries. Dans le monde scientifique actuel, les radiations ionisantes ont été jugées très utiles dans l'ingénierie, la médecine, la science et la technologie. Les professionnels les utilisent à chaque marche de la vie. Dans toutes les applications, la quantité exacte d'absorption de l'énergie de rayonnement dans le matériau exposé est un facteur important pour obtenir les résultats souhaités. Une meilleure utilisation peut être obtenue principalement par une détermination précise de l'énergie absorbée à partir du champ de rayonnement et permet la répartition de cette énergie absorbée au sein du matériau. Les mesures de ces quantités constituent la base de la dosimétrie et les systèmes utilisés à cette fin sont désignés comme dosimètres. Les professionnels ont travaillé dans ce sens et normalisé de nombreuses méthodes d'analyse pour estimer les doses de radiations [8].

Les techniques importantes développées et utilisées sont les

1. Technique Fluorescence.
2. Méthode bioluminescence.
3. Diffuse technique de réluctance.
4. Technique de luminescence stimulée thermiquement [TLD]
5. Technique de luminescence stimulée optiquement [OSL]
6. Electron technique de résonance paramagnétique [EPR dosimétrie]

La base principale de la thermoluminescence Dosimétrie (TLD) est que la sortie de TL est directement proportionnelle à la dose de rayonnement reçue par le phosphore et fournit par conséquent les moyens d'estimation de l'irradiation inconnue. En outre, TL peut fournir une mesure passive parfaite à savoir les niveaux d'irradiation intégrés sur de longues périodes de l'ordre de même des années. Ainsi, il trouve une utilisation immense dans le suivi des doses reçues par les travailleurs de rayonnement sur une base régulière.

Il convient toutefois de garder à l'esprit que la plupart des luminophores TL ne sont pas équivalents de tissus (en termes d'absorption d'énergie par irradiation) et d'où la dose pertinente qui est médicalement significative à un travailleur de rayonnement à partir du point de vue de la protection ne soit pas facile à obtenir. Certains des luminophores comme  $\text{ViE}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{BeO}$  etc. qui sont des tissus presque équivalentes Le score 4 points précis sur d'autres comme  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$   $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  etc qui sont cependant plus sensibles.

De nombreux luminophores ont été développés pour TLDs. Le potentiel de TL-dosimètre application est très élevé. Ils ont été trouvés très utiles dans de nombreux domaines en raison de plusieurs caractéristiques favorables telles que la sensibilité élevée, de petite taille, la capacité de couvrir une grande plage d'exposition / dose, réutilisabilité, insensible aux conditions environnementales. Dans le passé, les professionnels ont utilisé la technique film badge dans la pratique réelle. Plus tard, ils ont constaté que la technique de TLD est préférable pour de nombreuses raisons. Et par conséquent, au cours des dernières trois à quatre décennies, ils ont développé et mis en place la technique de TLD. Ceci est devenu populaire maintenant un jour d'applications en vue de thermoluminescence dosimétrie et radioprotection. Les dosimètres ont été largement utilisés pour la dosimétrie en fantôme et in vivo, dans des applications médicales. Un autre domaine où les dosimètres thermoluminescents ont trouvé une utilisation personnelle pour le suivi des travailleurs sous rayonnements.

En raison de leur capacité à intégrer sur de longues périodes de temps et de mesurer une exposition très faible, ils ont été largement employés pour la surveillance environnementale. Les gTLD ont été utilisés dans la surveillance de la protection pour la mesure tels que les niveaux de rayonnement de fuite sur et autour des conteneurs de source, la mesure de la dispersion de l'air autour des installations supérieures ouvertes, la zone de surveillance autour des installations de rayonnement, etc.

Rapport d'évanouissement rapide de TL principale basse température carillonné de certains luminophores tels que  $\text{CaSO}_4$ : Dy a utilisé pour l'estimation du temps d'exposition après l'irradiation. Il a été constaté que cette technique permet également de détecter et d'évaluer les doses de neutrons thermiques et rapides. Étant donné que les luminophores TLD insensibles aux neutrons thermiques sont également disponibles, combinaison de dosimètre peut être utilisée pour l'estimation de la dose gamma et des neutrons thermiques dans la zone mixte. En outre, TL dosimétrie comprennent également la datation archéologique à savoir la datation des poteries et céramiques anciennes, l'espace dosimétrie, dosimétrie des rayonnements non ionisants tels que les UV et micro-ondes dosimétrie. Si dosimètre UV a

une sensibilité proche de la réponse thermique de la peau humaine, il doit fournir une mesure de la valeur thermique efficace de l'énergie UV.

D'autre part TLDs peut également trouver utile dans l'agriculture. Dans ce domaine, ils utilisent principalement concernés par haut niveau dosimétrie des photons, comme la mesure de la dose dans la conservation des aliments, la stérilisation par irradiation des semences, la lutte antiparasitaire, etc. Formellement, la mesure de la dose dans l'agriculture a insisté sur des dosimètres chimiques par exemple système ferrique ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). TLDs constituent une méthode moins coûteuse et sont applicables dans l'intervalle de dose de  $10^{-4}$  à  $10^8$  rads.

**On peut résumer les applications de TL en deux familles :**

### **1 - Les datations :**

Parmi les cristaux pouvant présenter le phénomène de thermoluminescence, on trouve la baryte (sulfate de baryum  $BaSO_4$ ), la calcite (carbonate de calcium  $CaCO_3$ ), la fluorite (fluorure de calcium  $CaF_2$ ), la Célestine (sulfate de strontium  $SrSO_4$ )....

On utilise ce phénomène de thermoluminescence :

- en archéologie, pour la datation de poteries, d'éléments architecturaux en terre cuite, de fours .....

- en géologie, étude des roches ignées (granite, basalte..) permettant de dater les éruptions de volcans (on a pu ainsi dater une coulée issue du volcan de Volvic à  $45000 \pm 8000$  ans) ou des cratères de météorites ou l'étude des stalagmites (calcite).

Les datations ne peuvent dépasser 700 000 ans avec des marges d'erreur de l'ordre de 10%. [1]

### **2 - Dosimétrie par thermoluminescence :**

On peut aussi utiliser la thermoluminescence pour mesurer des doses de radiations ionisantes. En effet plus la dose de radiation reçue par un matériau adéquat (on utilise dans certains dosimètres des cristaux de fluorure de lithium LiF) est importante, plus le nombre d'électrons piégés est important et plus est intense la lumière émise ensuite par chauffage du cristal.

On peut ainsi surveiller les doses de radiations auxquelles sont soumis certains techniciens d'appareils radiologiques ou certains opérateurs de centrales nucléaires.

En médecine également on peut surveiller les doses d'irradiation absorbées par les tissus traités en radiothérapie [9].

III.1. Les relation empirique des courbes de TL :

Le modèle utilisé pour décrire mathématiquement la TL est le modèle prenant en compte un seul piège à électron (PE) et un seul centre de recombinaison (CR).

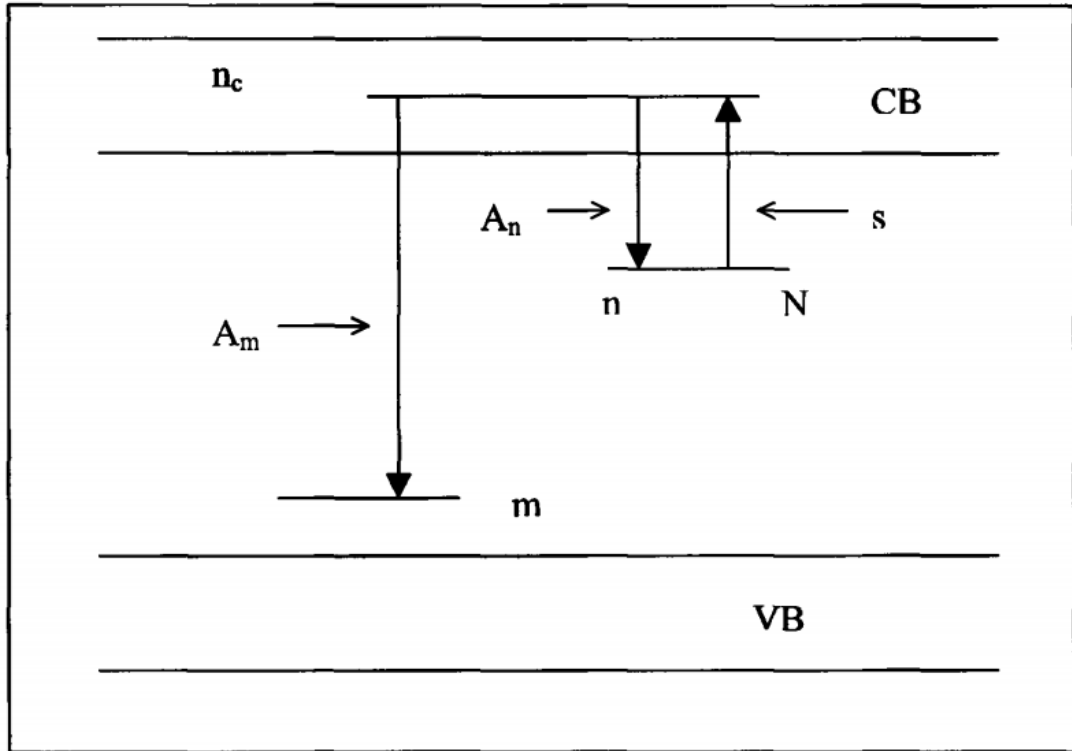


Figure III.1 : Modèle simple de la bande d'énergie pour un seul piège à électron (PE) et un seul centre de recombinaison (CR).

Avec :

$A_m$  : Taux de recombinaison ( $cm^3/s$ ).

$m$  : densité de centre de recombinaison (CR).

$s$  : fréquence de dépiégeage ( $S^{-1}$ ).

$A_n$  : Taux de repiégeage ( $cm^3/s$ ).

$N$  : densité de piège à électron (PE).

$n_c$  : densité d'électron dans BC ( $cm^{-3}$ ).

$$I = - \frac{dm}{dt} = A_m m n_c \dots\dots\dots (1).$$

Cette équation indique que le taux de recombinaison est proportionnelle au nombre d'électron libres  $n_c$  et de trou  $m$ .

Une seconde équation traite de la variation de la population d'électron dans des pièges  $n$ , et tient compte de l'excitation des électrons de conduction dans la bande de conduction ainsi que le dépiégeage possible :

$$\frac{dn}{dt} = -s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) + n_c (N-n) \dots \dots \dots (2).$$

$A_n$  Et  $A_m$  sont supposées indépendantes de la température.

L'équation (2) indique le taux de variation  $n_c$  est donnée par le taux de libération des électrons moins le taux de recombinaison en  $m$  et dépiégeage dans  $N$ .

La troisième équation concerne la neutralité de charge, elle peut être exprimée sous la forme :

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt} \dots \dots \dots (3).$$

On remplace les équations (1) et (2) dans l'équation (3) :

$$\frac{dn_c}{dt} = s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) - n_c m A_m - n_c (N-n) A_n \dots \dots \dots (4).$$

Deux hypothèses de base ont été prises pour résoudre la précédente série des équations :

$$n_c \ll n \dots \dots \dots (5).$$

et :  $\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn}{dt} \right| \dots \dots \dots (6).$

L'équation (6) signifie que la concentration de porteurs dans la BC ne change pas c'est-à-dire :

$$dn_c = 0 \dots \dots \dots (7).$$

Dans ce cas, l'équation (4) obtient :

$$n_c = \frac{s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{m A_m + (N-n) A_n} \dots \dots \dots (8).$$

Puis l'intensité est donnée par (en replace (8) à (1)) :

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{m A_m + (N-n) A_n} A_m m \dots \dots \dots (9).$$

Posons:

$$\delta = \frac{A_n}{A_m} \dots \dots \dots (10).$$

L'équation (9) devient:

$$I = - \frac{dm}{dt} = n s \exp \left( - \frac{E}{KT} \right) \left[ 1 - \frac{\delta(N-n)}{\delta(N-n)+m} \right] \dots\dots\dots (11).$$

L'équation (11) devient l'équation d'un piège générale pour la TL [14].

$A = n s \exp \left( - \frac{E}{KT} \right)$  : est le nombre d'électron thermiquement libéré de la BC /unité de temps.

$B = \left[ 1 - \frac{\delta(N-n)}{\delta(N-n)+m} \right]$  : la fraction des électrons de la BC subissant une recombinaison de cette équation.

**III.1.1. 1<sup>er</sup> ordre cinétique :**

En effet, la cinétique de 1<sup>er</sup> ordre est le cas lorsque la recombinaison domine ce qui signifie que :

$$A_m m \gg (N - n) A_n \dots\dots\dots (12).$$

Ou :  $\delta = 0 \dots\dots\dots (13).$

L'équation de l'intensité devient alors :

$$I = - \frac{dm}{dt} = n s \exp \left( - \frac{E}{KT} \right) \dots\dots\dots (14).$$

L'hypothèse (7) donne:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} \quad \text{ou :} \quad m = n + c^{ste}$$

Et ainsi l'équation (14) devient :

$$I = \frac{dn}{dt} = n s \exp \left( - \frac{E}{KT} \right) \dots\dots\dots (15).$$

Puis:

$$\frac{dn}{n} = -s \exp \left( - \frac{E}{KT} \right)$$

L'expérience de la TL ayant débuté au temps 0 à la température T avec la vitesse de chauffage  $\beta$ , nous posons :

$$dT = \beta dt \quad \implies \quad dt = \frac{dT}{\beta} \dots\dots\dots (16)$$

En remplace (16) dans (15) en obtient :

$$\frac{dn}{n} = -\frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$$

On a:

$$n = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) dT \right]$$

Donc:

$$I(T) = -\frac{1}{\beta} \frac{dn}{dt} = n \frac{s}{\beta} \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) = n_0 \frac{s}{\beta} \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) dT \right] \dots\dots\dots (17).$$

L'équation (16) donne l'expression de  $T_L$  du 1<sup>er</sup> ordre cinétique :

$I(T) = n_0 \frac{s}{\beta} \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{KT} \right) dT \right]$	..... (18).
---	-------------

**III.1.2. 2<sup>eme</sup> ordre cinétique :**

L'hypothèse de dépiégeage de Garlick et Gibson stipule que :

$$m A_m \ll (N - n) A_n$$

Puis l'intensité est donnée par :

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{(N-n)A_n} \dots\dots\dots (20).$$

D'autre part, en supposant que le piège est loin de la saturation, ce qui signifie  $N \gg n$  on obtient :

$$I = -\frac{dm}{dt} = \frac{mA_m s n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{N A_n} \dots\dots\dots (21).$$

En utilisation la condition  $m=n$ , la dernière équation devient:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{A_m s n^2 \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{N A_n} \dots\dots\dots (22).$$

Qui, avec  $s' = s m A_m / N A_n$  est l'équation Garlick et Gibson.

En supposant maintenant égalité entre  $A_m$  et  $A_n$ , on obtient la même équation de Garlick et Gibson avec  $s' = \frac{s}{N}$

$$I(T) = -\frac{1}{\beta} \frac{dn}{dt} = n^2 \frac{s'}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \dots\dots\dots (23).$$

Avec :

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right]$$

L'équation (20) devient :

$$I(T) = n_0^2 \frac{s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{\beta N} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{-2}$$

Cette équation est appelée équation du second ordre. [14]

**III.1.3. Ordre cinétique général :**

Les formes de premier et second ordre de l'équation de thermoluminescence ont été élaborées avec le recours à des hypothèses simplificatrices spécifiques.

Cependant, lorsque ces hypothèse simplificatrices ne sont pas vérifiées, le pic de thermoluminescence ne conviendra ni à la première cinétique ni la cinétique de second ordre. May et Partridge (1964) [13] ont utilisé pour ce cas une expression empirique pour l'ordre général b, à savoir :

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \dots\dots\dots (24).$$

L'équation (24) appelée la relation de l'ordre cinétique général, à partir de cette équation, on peut écrire :

$$-\frac{dn}{n^b} = s' \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dt \dots\dots\dots!$$

(25).

Avec b défini comme paramètre d'ordre général et qui n'est pas nécessairement 1 ou 2.

Cette dernière expression permet de fournir une expression générale qui satisfasse non seulement le 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre cinétique lorsque b = 1 et b = 2, mais permet également d'inclure toutes les autres valeurs plausibles de b, y compris des valeurs non entières entre 1 et 2 ou même en dehors de cette fourchette. Ce modèle est donc appelé le modèle cinétique d'ordre générale. Bien que cette expression ait été proposée par ces auteurs en utilisant le

même modèle que celui de Garlick et Gibson, la pratique générale est maintenant de l'appliquer à toute forme de courbe expérimentale particulière.

L'intégration de l'équation (2) devient :

$$I = s' n_0^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ \frac{(b-1)s' n_0^{b-1}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

Où  $s = s'' n_0^{b-1}$  avec l'unité  $s^{-1}$  comme le facteur de fréquence  $s$ .

En remplace  $s$  par sa valeur on obtient :

$$I = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[ \frac{(b-1)s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

Lorsque  $b = 2$ , on peut retrouver l'intégrale de l'expression de Garlick-Gibson qu'on appelle "équation du second ordre". Lorsque  $b = 1$ , la précédente équation tend vers l'intégrale de l'équation de Randall-Wilkins qu'on appelle "équation du première ordre".

En résumé, un centre de piégeage est caractérisé par deux paramètres : son énergie d'activation ( $E$ ) et son facteur de fréquence ( $s$ ). Un troisième paramètre est l'ordre de cinétique ( $b$ ) qui est lié à la forme du pic de TL et caractérise le mécanisme de dépiégeage [13] [14].

### IV.1 Introduction :

Ce quatrième chapitre a pour but de déterminer numériquement quelques paramètres intervenant dans les équations obtenues par les approches théoriques. La méthode utilisée est celle de Chen, Elle permet de déterminer l'énergie d'activation  $E$ , le facteur de fréquence  $s$  et l'ordre cinétique  $b$ . Après avoir détaillé le principe de cette méthode, son application est d'abord testée sur des données relevées de la littérature pour voir la validité de notre méthode et notamment la validité du programme de calcul numérique

### IV.2 Méthode de Chen :

Chen a développé une méthode de calcul qui permet de déterminer l'énergie d'activation  $E$  et l'ordre cinétique  $b$  dans le cas général. Il suppose que la forme d'une bande thermostimulée est une gaussienne, ce qui constitue une approximation car expérimentalement la bande d'émission TL obtenue est souvent déformée au-delà du pic central, une dissymétrie est toujours observée. Comme le montre la figure IV.1, on détermine graphiquement la largeur à mi-hauteur centre sur le pic et délimitée par deux température notées  $T_1$  et  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) [16].

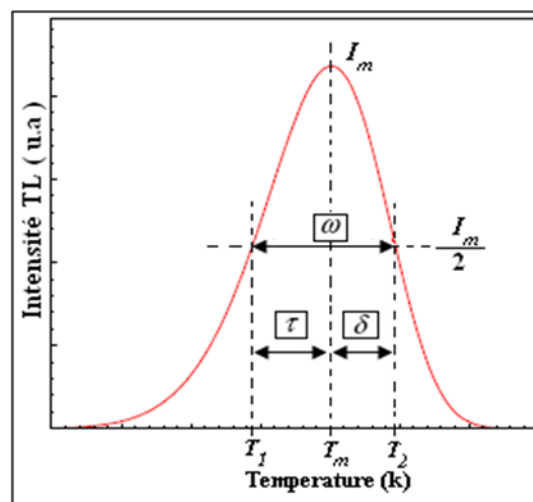


Figure IV.1 : Modèle de courbe utilisée par Chen pour déterminer les paramètres  $E$ ,  $s$  et  $b$ .

La bande thermostimulée est centrée à une température notée  $T_m$  appelée en littérature température maximale mais en fait elle correspond au maximum de la courbe TL. Chen utilise les relations suivantes :

$$\delta = T_2 - T_m$$

$$\tau = T_m - T_1$$

$$\omega = T_2 - T_1$$

$$\mu_g = \delta / \omega$$

Ces grandeurs sont bien indiquées sur la courbe gaussienne de la figure IV.1.

A partir de cette courbe, Chen propose une relation générale permettant de calculer l'énergie E.

Cette relation est donnée par :

$$E_\alpha = c_\alpha \left( \frac{KTm^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2K T_m) \quad [15]$$

Avec  $\alpha$  représenté  $\delta$ ,  $\tau$  et  $\omega$ .

Les valeurs de  $c_\alpha$  et du  $b_\alpha$  sont données par le tableau IV.2 :

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

Tableau IV.2: coefficient de Chen pour un ordre cinétique quelconque

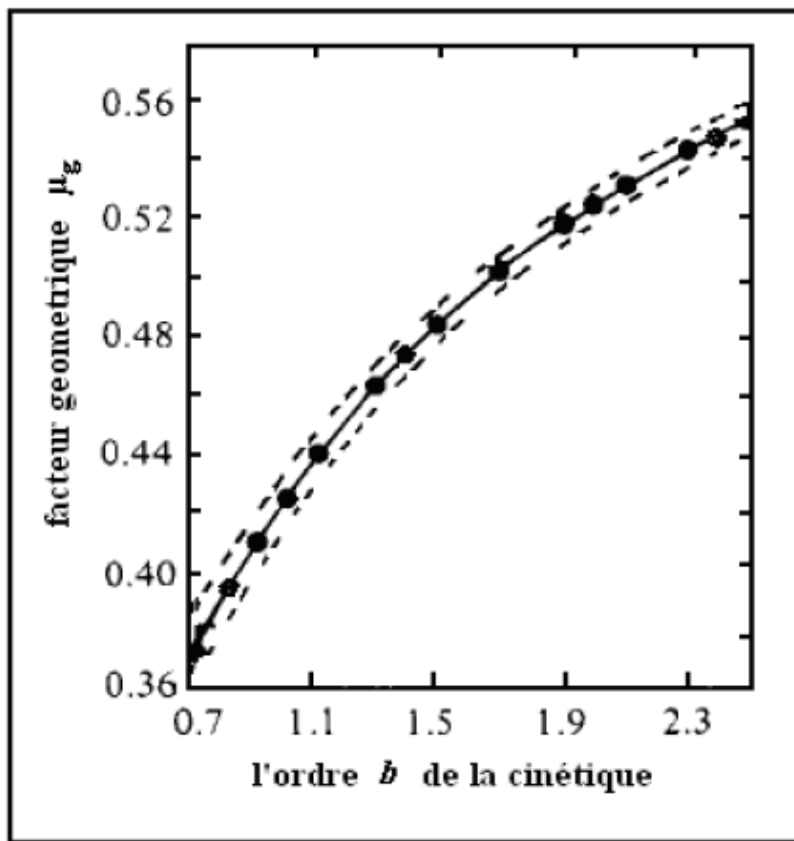
Chen propose aussi une relation générale permettant de calculer le facteur de fréquence  $s$  et l'ordre cinétique  $b$  :

$$s = \left( \frac{\beta}{Tm^2} \right) \left( \frac{E}{K} \right) \left( \frac{2KTm}{E} \right) \frac{1}{1 + (b-1) \left( \frac{2KTm}{E} \right)} \exp\left( \frac{E}{KTm} \right) \quad [15]$$

$b$  peut être approché par l'équation :

$$b = 10\mu_g - 3.2 \quad [15]$$

Dans le cas général la méthode permet d'évaluer l'ordre cinétique  $b$  en déterminant le facteur de symétrie  $\mu_g$  par un programme à partir de la courbe  $\mu_g = f(b)$  dont le tracé est donné sur la figure IV.3.[15]



**Figure IV.3 : Facteur de symétrie  $\mu_g$  en fonction de l'ordre cinétique  $b$  [15]**

Une approximation consiste à supposer que le graphe  $b=f(\mu_g)$  avec  $1 < b < 2$  est une droite qui a pour équation  $b=a_1*\mu_g+a_2$

1) pour le 1<sup>ère</sup> ordre  $b=1 \rightarrow \mu_g=0.42$  [16]

2) pour le 2<sup>ème</sup> ordre  $b=2 \rightarrow \mu_g=0.52$  [16]

On obtient un système de deux équations à deux variables

$$b=1=a_1*0.42+a_2 \quad (1).$$

$$b=2=a_1*0.52+a_2 \quad (2).$$

La résolution de ce système donne :

$$a_1=10$$

Et :

$$a_2=-3.2$$

D'où

$$b=10*\mu_g-3.2$$

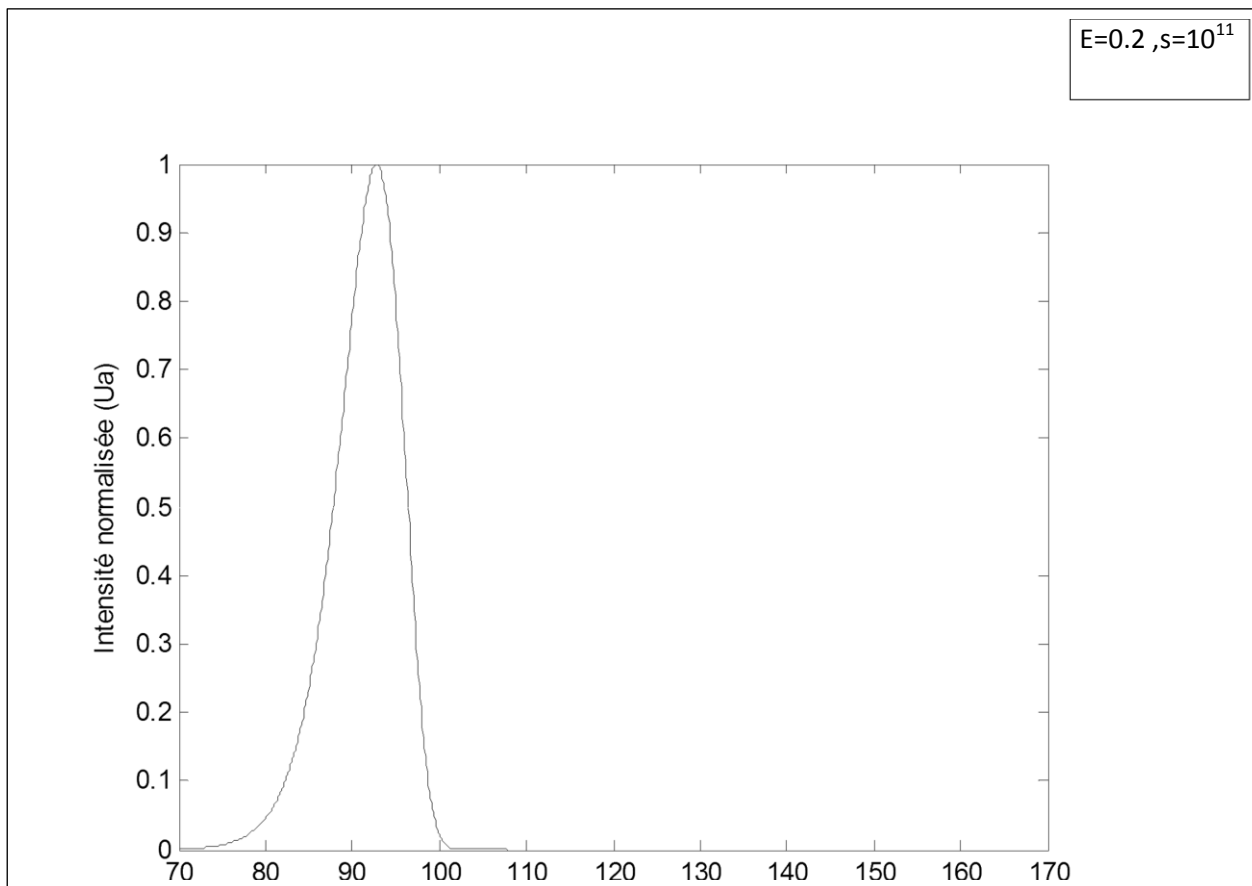
**IV.3 Application de la méthode de Chen :**

Pour étudier la méthode de Chen, nous avons tracé des courbes théoriques de Tl en 1<sup>ère</sup> ordre correspondant à l'équation suivante :

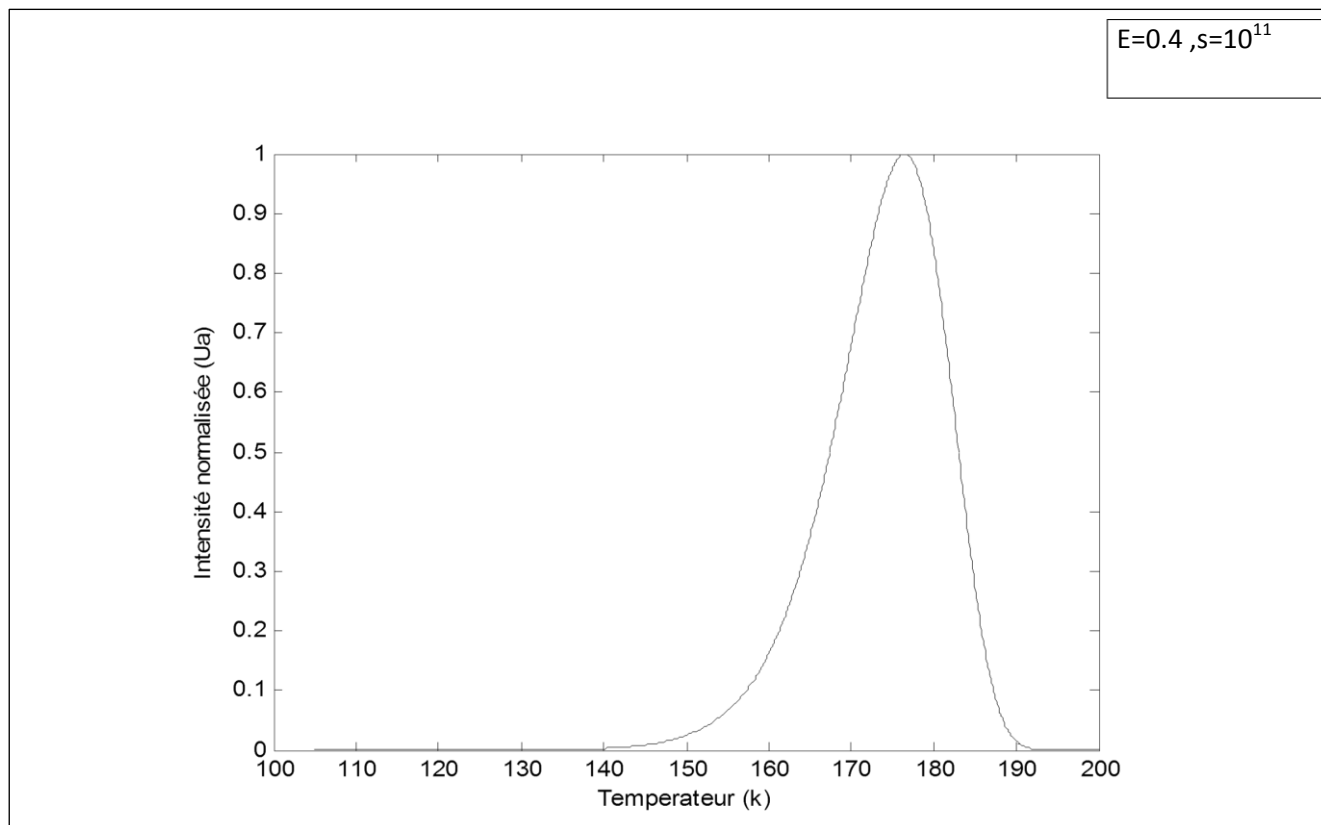
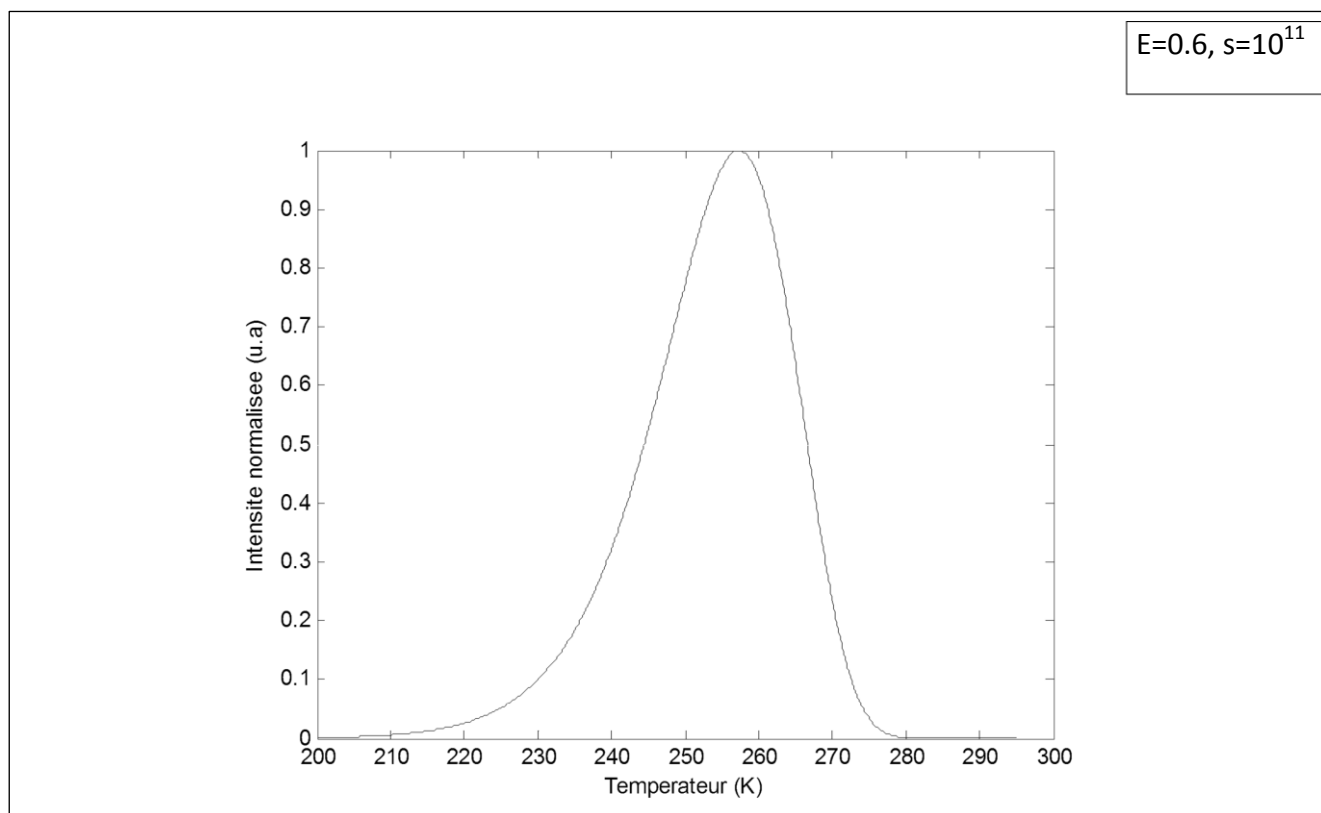
$$I(T) = n_0 \frac{s}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right] \dots\dots\dots(*)$$

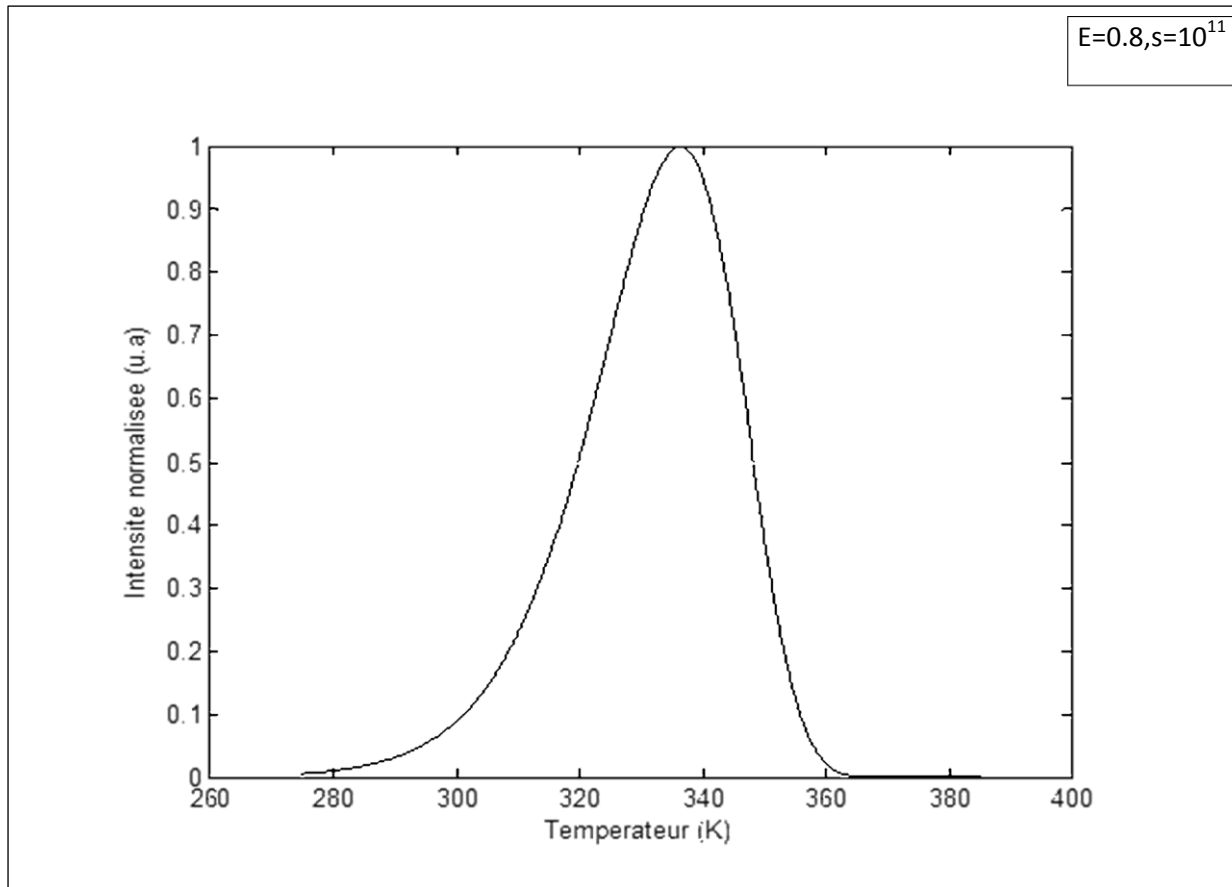
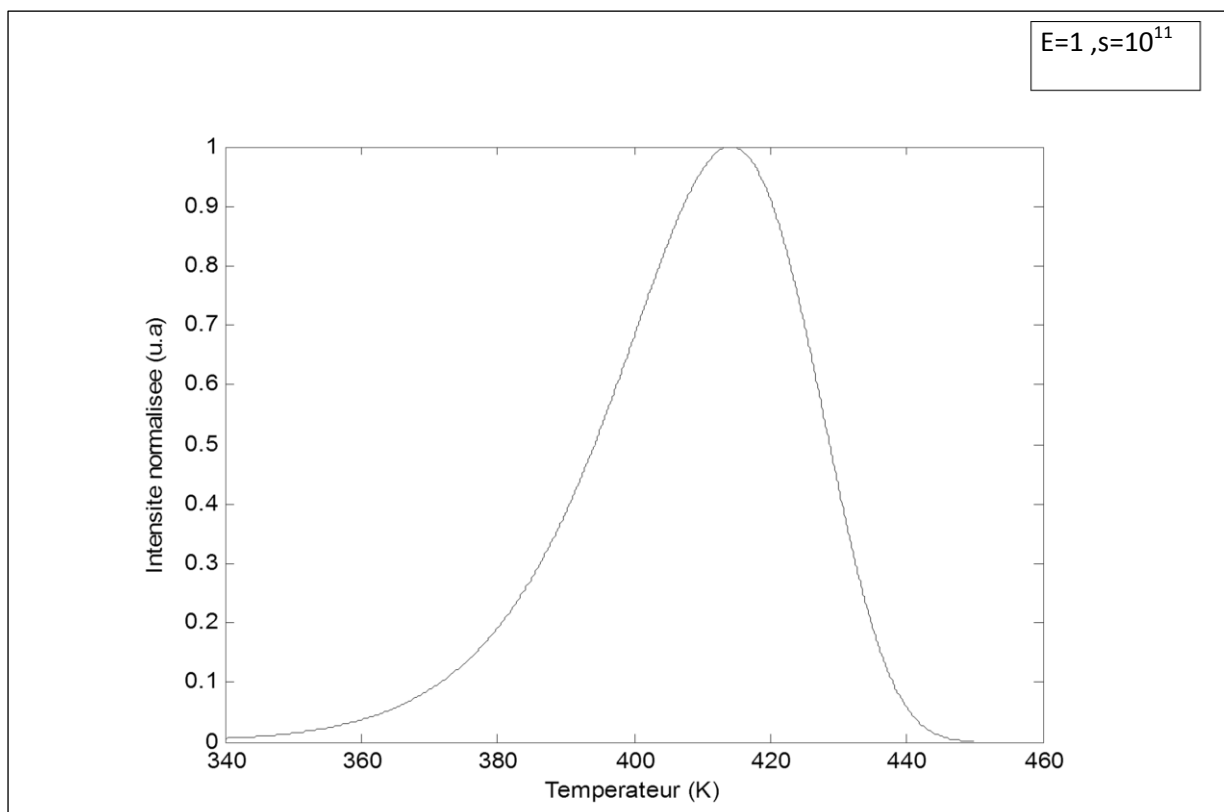
A partir d'une série des paramétrés E, s et b que nous injectons dans l'équation (\*), Nous traçons les courbes correspondantes et grâce à un programme Matlab, nous retrouvons les paramètres E, s et b extraits par la méthode de Chen. Nous comparerons par la suite les valeurs extraites avec les valeurs injectées.

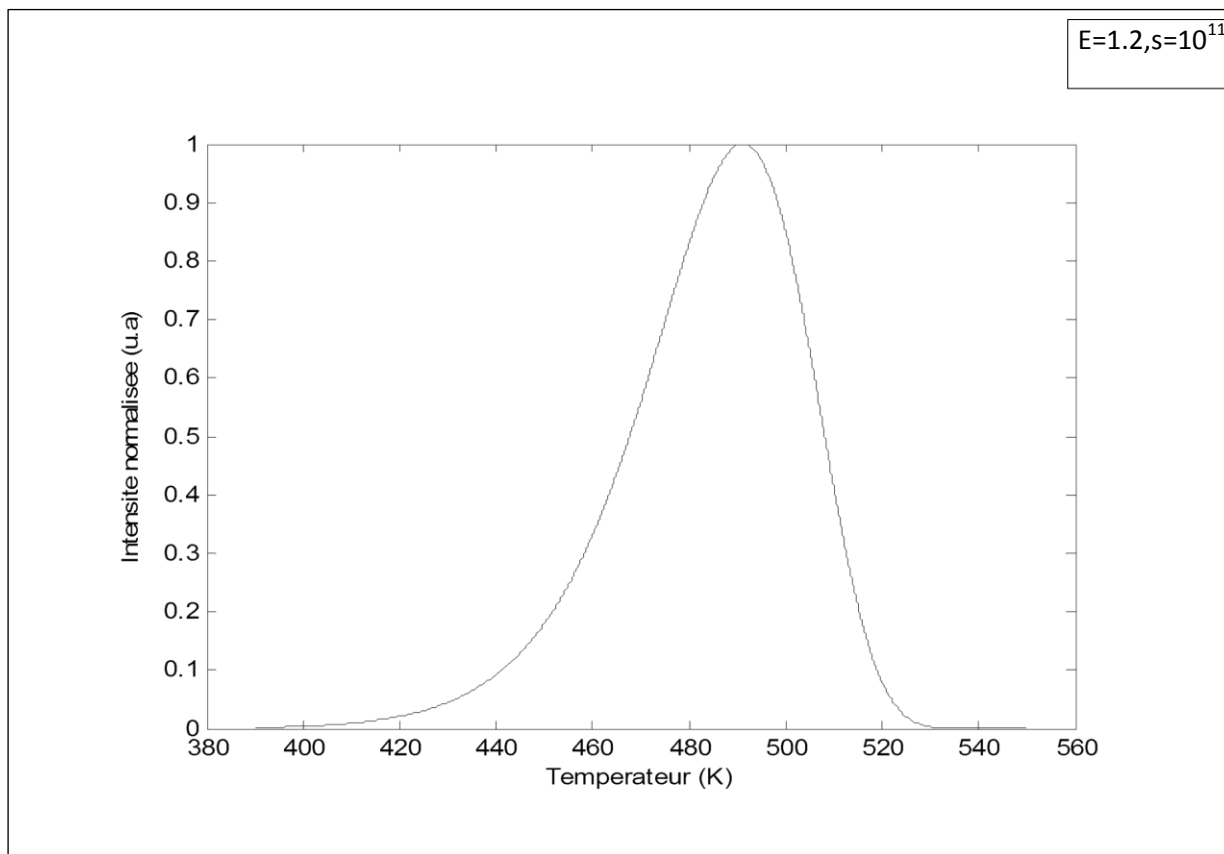
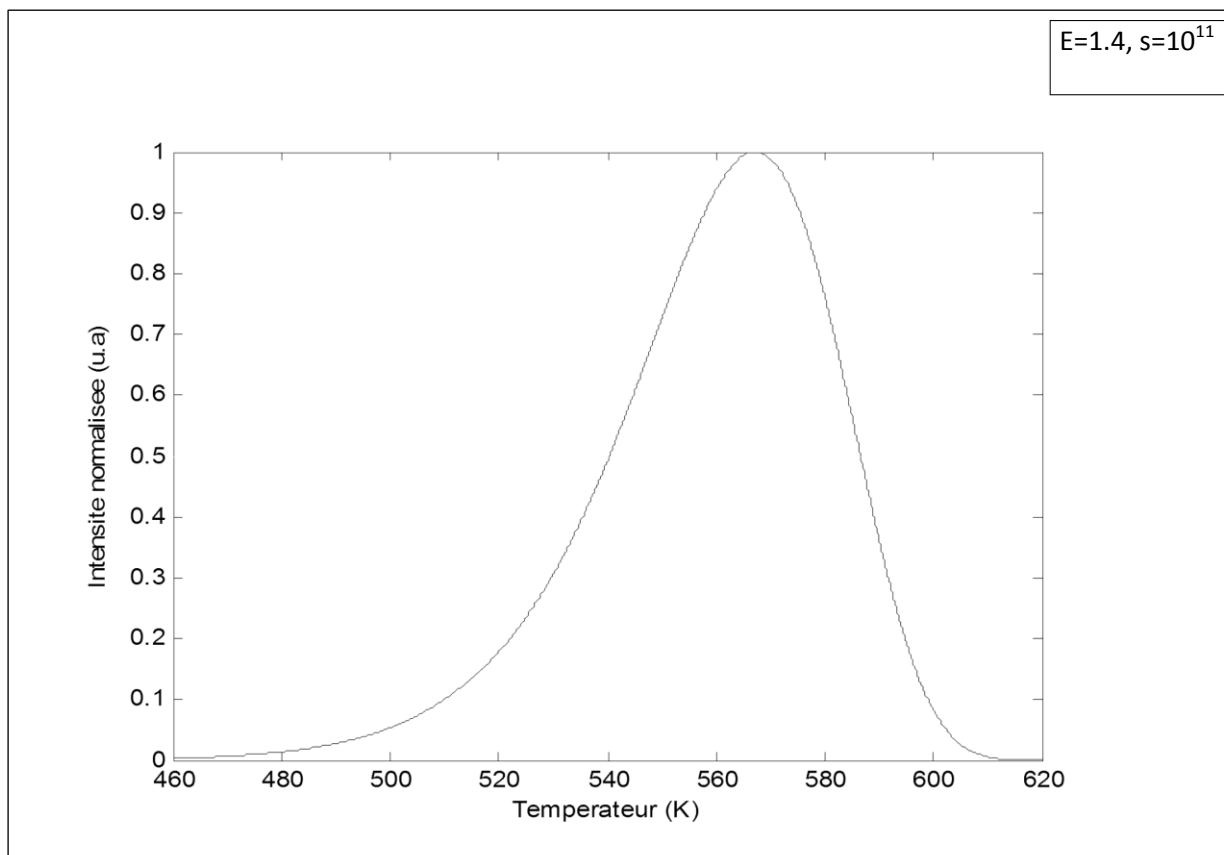
Les courbes étudiées sont représentées dans les figures suivantes :

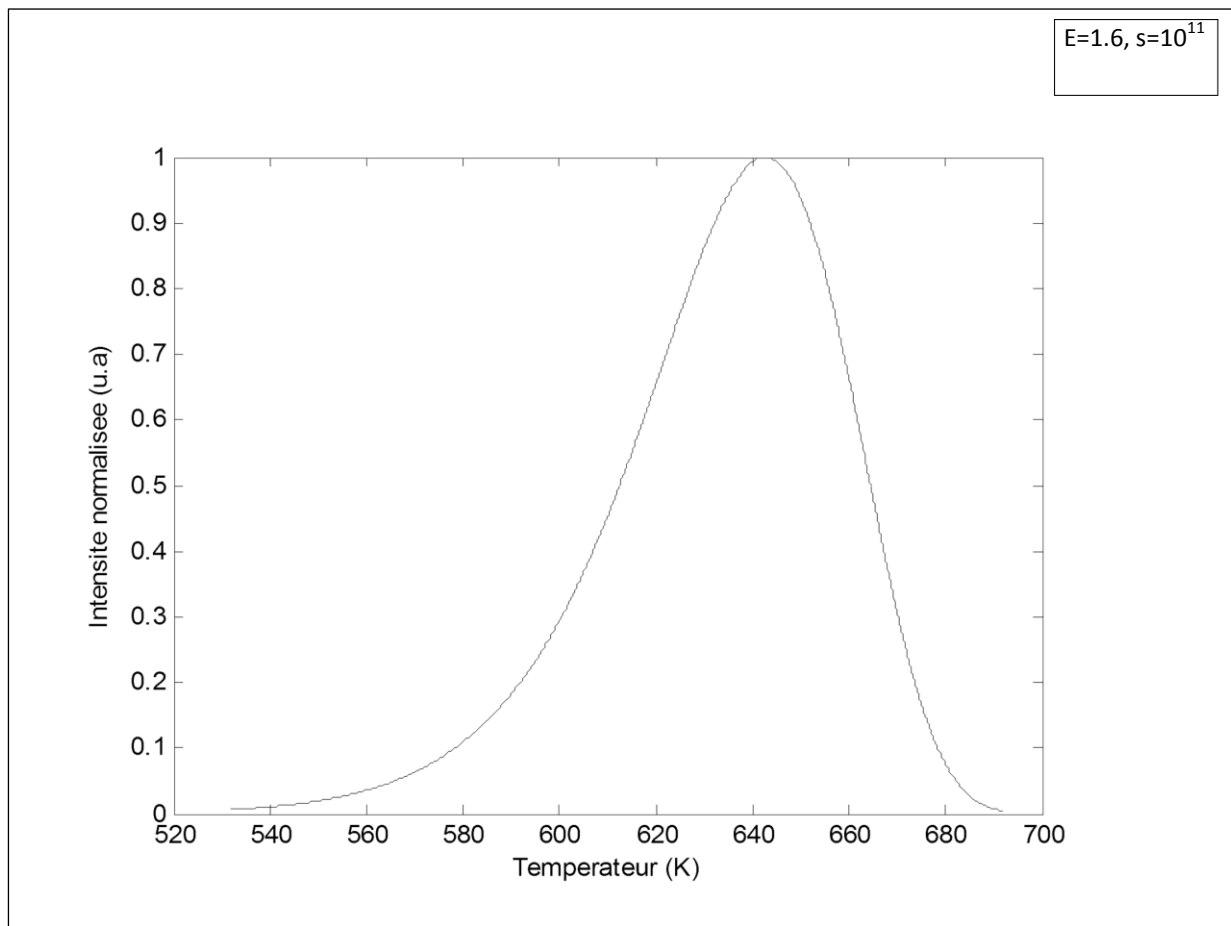


**Figure IV.4: Courbe théorique N°1**

**Figure IV.5 : Courbe théorique N°2****Figure IV.6 : Courbe théorique N°3**

**Figure IV.7: Courbe théorique N°4****Figure IV.8: Courbe théorique N°5**

**Figure IV.9 : Courbe théorique N°6****Figure IV.10: Courbe théorique N°7**



**Figure IV.11: Courbe théorique N°8**

Nous avons appliqué la méthode de Chen et nous avons donc déterminé les valeurs que nous avons regroupées dans le tableau IV.12.

**Discussions du tableau IV.12 :**

Les valeurs colorées en bleu sont les constantes expérimentales injectées dans l'équation (\*). Les courbes sont obtenues à partir de programme MATLAB.

Les valeurs colorées en jaune ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_m$  et  $\omega$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\mu_g$ ) s'obtiennent à partir de l'application de la méthode de Chen sur les courbes précédentes.

Les valeurs colorées en gris sont les résultats finaux de  $E$ ,  $s$  et  $b$  à partir des remplacements ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_m$  et  $\omega$ ,  $\sigma$ ,  $\tau$ ,  $\mu_g$ ) dans les équations de Chen précédente.

courbes Paramètres	1	2	3	4	5	6	7	8
	$S(s^{-1})$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$	$10^{11}$
$n_0 (cm^{-3})$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$	$2.5 \cdot 10^9$
$\beta (K. S^{-1})$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<b>b</b>	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>E</b>	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6
$T_1(K)$	87.8	167.40	244.50	319.90	394.30	467.70	540.6	612.30
$T_2(K)$	96.4	183	266.60	348.30	428.60	507.80	586.6	664.30
$T_m(K)$	92.8	176.40	257.30	336.40	414.20	491.10	567.4	642.80
$\omega$	8.60	15.60	22.10	28.40	34.30	40.10	46	52
$\sigma$	3.60	6.60	9.30	11.90	14.40	16.70	19.20	21.50
$\tau$	5	9	12.80	16.50	19.90	23.40	26.80	30.50
$\mu_g$	0.4186	0.4231	0.4208	0.4190	0.4198	0.4165	0.4174	0.4135
$E_\omega$	0.2322	0.4689	0.6970	0.9198	1.1567	1.3719	1.6015	1.7906
$E_\sigma$	0.1991	0.4056	0.6023	0.7939	1.0007	1.1824	1.3827	1.5372
$E_\tau$	0.2487	0.5010	0.7443	0.9820	1.2341	1.4641	1.7084	1.9118
$S_\omega$	6.4016 * $10^{11}$	2.182* $10^{12}$	2.7427* $10^{12}$	2.8459* $10^{12}$	4.6530.* $10^{12}$	3.974* $10^{12}$	4.859* $10^{12}$	2.7638* $10^{12}$
$S_\sigma$	8.7192 * $10^9$	2.9336 * $10^{10}$	3.3179 * $10^{10}$	3.1915 * $10^{10}$	5.0709 * $10^{10}$	3.8893 * $10^{10}$	4.7779 * $10^{10}$	2.4506 * $10^{10}$
$S_\tau$	5.363* $10^{12}$	1.9286 * $10^{13}$	2.4730 * $10^{13}$	2.5997 * $10^{13}$	4.3364 * $10^{13}$	3.7448 * $10^{13}$	4.6132 * $10^{13}$	2.6331 * $10^{13}$
$b_1$	0.9860	1.0308	1.0081	0.9901	0.9983	0.9646	0.9739	0.9346

Figure IV.12: Paramètres cinétique expérimentaux par la méthode de Chen.

Nous remarquons que les valeurs obtenues à partir de programme sont presque celles injectés dans la relation théoriques. Les erreurs moyennes sur E et s, b sont très faibles.

Ces erreurs sont mentionnées dans les tableaux suivants :

1) **L'ordre cinétique b :**

	<b>b</b>	<b>b<sub>1</sub></b>	$\frac{\Delta b}{b}$	
1	1	0.99	1%	
2	1	1.03	3%	
3	1	1.01	1%	
4	1	0.99	1%	
5	1	1	0%	
6	1	0.96	4%	
7	1	0.97	3%	
8	1	0.93	7%	<b>(<math>\Delta b/b</math>)<sub>moy</sub>=3%</b>

**Tableau IV.13 : comparaison entre les paramètres produits et obtenu de l'ordre cinétique b, à partir des courbes théoriques**

On remarque que l'écart de l'ordre cinétique b est très faible  $\frac{\Delta b}{b}=3\%$ .

**L'énergie d'activation E :**

	<b>E (eV)</b>	<b>E<sub>ω</sub> (eV)</b>	$ E-E_{\omega} /E$	<b>E<sub>σ</sub> (eV)</b>	$ E-E_{\sigma} /E$	<b>E<sub>τ</sub> (eV)</b>	$ E-E_{\tau} /E$
1	0.2	0.23	15%	0.20	0%	0.25	25%
2	0.4	0.47	18%	0.40	0%	0.50	25%
3	0.6	0.70	17%	0.60	0%	0.74	23%
4	0.8	0.92	15%	0.79	1%	0.98	22%
5	1.0	1.16	16%	1.00	0%	1.23	23%
6	1.2	1.37	14%	1.18	2%	1.46	22%
7	1.4	1.60	14%	1.38	2%	1.71	22%
8	1.6	1.79	12%	1.54	6%	1.91	19%
			<b>(<math>\Delta E_{\omega}/E</math>)=15%</b>		<b>Δmoye=1%</b>		<b>(<math>\Delta E_{\tau}/E</math>)=23%</b>

**Tableau IV.14: comparaison entre les paramètres produits et obtenus de l'énergie d'activation E, à partir des courbes théoriques**

On remarque que les valeurs de l'énergie d'activation obtenues à partir de la relation  $E_\delta$  sont plus proches de  $E$  expérimentales que celles par les relations  $E_\omega$  et  $E_\tau$ .

$$(\Delta E_\omega/E)=13\%$$

$$(\Delta E_\delta/E)=1\%$$

$$(\Delta E_\tau/E)=23\%$$

2) Le facteur de fréquence  $s$  :

	$s$	$s_\omega$	$ s/s_\omega s$	$s_\sigma$	$ s/s_\sigma s$	$s_\tau$	$ s/s_\tau s$
1	1,00E+12	6.40E+11	64%	8.72 E+9	1%	5.36E+12	536%
2	1,00E+12	2.18E+12	218%	2.93E+10	3%	1.93E+13	1929%
3	1,00E+12	2.74E+12	274%	3.32E+10	3%	2.47E+13	2473%
4	1,00E+12	2.85E+12	285%	3.19E+10	3%	2.60E+13	2600%
5	1,00E+12	4.65E+12	465%	5.08E+10	5%	4.34E+13	4%
6	1,00E+12	3.97E+12	397%	3.89E+10	4%	3.74E+13	3745%
7	1,00E+12	4.86E+12	486%	4.78E+10	5%	4.61E+13	4613%
8	1,00E+12	2.76E+12	276%	2.45E+10	2%	2.63E+13	2633%
			$(\Delta s/s_\omega)_{\text{moy}}$ = 308%			$(\Delta s/s_\sigma)_{\text{moy}}=$ 3%	$(\Delta s/s_\tau)_{\text{moy}}=$ 2317%

Tableau IV.15: comparaison entre les paramètres produits et obtenus du facteur de fréquence  $s$ , à partir des courbes théoriques

On remarque que les valeurs du facteur de fréquence obtenues par  $s_\sigma$  sont plus proches de  $s$  expérimentales que celles obtenues par  $s_\omega, s_\tau$ .

$$\Delta s_\sigma/s=3\%$$

**IV.4 Conclusion :**

Le programme Matlab développé qui implémente la méthode de Chen permet de remonter aux paramètres cinétiques  $E, s, b$  avec écart très faible.

Sur les exemples traités nous remarquons que  $s_\delta$  et  $E_\delta$  sont plus précises que celles obtenues par  $s_\omega, s_\tau, E_\omega$  et  $E_\tau$ .

### Conclusion Générale

L'objectif de cette étude consiste à poursuivre le travail précédent de OULD SIDI AHMED BADRA qui a étudié l'influence de quelques paramètres sur le signal de Thermoluminescence (TL) tel que : l'énergie d'activation (E), la concentration des charges piégées ( $n_0$ ), le facteur de fréquence (s) et la vitesse de chauffage ( $\beta$ ).

Ce travail est une étude inverse. Il consiste à retrouver les principaux paramètres cinétiques qui sont l'énergie d'activation E, le facteur de fréquence s et l'ordre cinétique b à partir d'une courbe de thermoluminescence expérimentale par la méthode de Chen. Des courbes théoriques sont générées par un programme Matlab et traitées comme étant des courbes expérimentales avec des paramètres inconnus.

A la fin de notre travail on peut conclure que :

1/ Les valeurs de l'ordre cinétique **b** obtenus par la méthode de Chen sont très proches des valeurs initiales avec une  $\frac{\Delta b}{b} = 3\%$ .

2/ Lorsqu'on utilise le paramètre de Chen  $\sigma$  dans les calculs de (E, s) on obtient de meilleurs résultats avec :

$$\frac{\Delta E \sigma}{E} = 1\%$$

$$\frac{\Delta s \sigma}{s} = 3\%$$

3/ Par contre, l'utilisation du paramètre de Chen  $\omega$  et  $\tau$  donne des résultats moins bons : pour l'énergie d'activation E :

$$\frac{\Delta E \omega}{E} = 13\%$$

$$\frac{\Delta E \tau}{E} = 23\%$$

Les résultats pour le facteur de fréquence s sont en dehors des plages acceptables.

Ce travail devra être généralisé avec d'autres paramètres de facteur de fréquences et repris à l'ordre cinétique 2 et général b. Une comparaison avec des courbes expérimentales réelles avec d'autres méthodes est également une piste à explorer.

### Références

- [1] Christian de Duve : «Construire une cellule Essai sur la nature et l'origine de la vie» Inter Editions de Boeck-Wesmael, S.A (1990).
- [2] Fatima Zohra MANSOURI, Lamia DAOUDI. Interaction microscopique diode et transistor, Centre régional des métiers de l'éducation et de formation 2014,2015.
- [3] C.Furetta,Pao-shan Weng.operational Thermoluminescence Dosimetry.260.(1998)
- [4] Solène Pech et Yassine Bouras, Rapport de stage en laboratoire cursus Licence de physique, la TL application à l'étude des efauts dans des verres de silice, Université de Nice Sophia Antipolis 2010.
- [5] <http://http://webleves.ense.fr/~gtellier/rapport.datation-Tl.p.df>. Voir le 22/4/2016
- [6] Pierre Dupy, [http://loic-portelette free-fr/Methods/TL/Thermoluminescence.htm](http://loic-portelette.free-fr/Methods/TL/Thermoluminescence.htm).
- [7] C.M.Sunta, book of Recherch Center and Atomic Energy, India, Univerling TL, 2015.
- [8] Ould Sidi Ahmed Badra, Projet de fin d'études pour obtenir le diplôme de Master en physique, Thermoluminescence, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2015/1016.
- [9] Guirec querré et Elisa porto, laboratoire de recherches des musées de France, TL et datation, 2009.
- [10] P.W.Levy, Brookhaven National laboratory Upton, New York 1973.USA,TL systems with two or more glow peaks ,Described by Anomalous kinetic parameters, 1983.
- [11] May. C.E.and partridge J.A.phys.40, 140 / (1964).
- [12] Md.Shah Alam and Sabar Bauk,Analysis of TL glow- curves for General-order Kinetics using Mathematical, Adv.Studies theor.Phys,Vol.4, No.17,(2010),837-853.
- [13]Ronald chesses, Article sur Application de la TL à la géologie. Articlé de bulletin de la société Vaudoise des sciences naturelles, Vol.68.fax.1962.
- [14] A.J.J.Bos\*, theory of TL, Delft University of technology. Faculty of Applied Sciences, 2629JB Delft. The hetherrlands.Radiation Measurements 41(2007) s45-556.

## Références

---

[15] Claudio Furetta. Handbook of Thermoluminescence, physics department Rome University, La sapienza, Italy (2003) 535-356.