



HAL
open science

**Étude du rôle des défauts ponctuels dans la
thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha.
Effets des traitements thermiques**

Gábor Molnár

► **To cite this version:**

Gábor Molnár. Étude du rôle des défauts ponctuels dans la thermoluminescence de monocristaux d'alumine-alpha. Effets des traitements thermiques. Génie des procédés. Université de Nice Sophia-Antipolis; Université Eötvös Loránd de Budapest, 2000. Français. NNT: . tel-01084634

HAL Id: tel-01084634

<https://hal.science/tel-01084634>

Submitted on 20 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

7295

535.356MOL

ppn = 053 569 245
ppl = 395 887

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS
FACULTE DES SCIENCES
et
UNIVERSITE EÖTVÖS LORÁND DE BUDAPEST
FACULTE DES SCIENCES

THESE
en co-tutelle

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

présentée par

MOLNÁR Gábor

pour obtenir le titre de Docteur en SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS
ET DE L'UNIVERSITE EÖTVÖS LORÁND DE BUDAPEST

(spécialité : physique)

***ETUDE DU ROLE DES DEFAUTS PONCTUELS DANS LA THERMO-
LUMINESCENCE DES MONOCRISTAUX D'ALUMINE-ALPHA.
EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES.***

Soutenue à Nice le 15 novembre 2000 devant le jury composé de :

Messieurs

J. BARTHE, rapporteur
J. BOROSSAY, co-directeur de thèse
B. GUILHOT, examinateur
P. IACCONI, co-directeur de thèse
Gy. INZELT, examinateur
C. JARDIN, rapporteur
D. LAPRAZ, examinateur

Thèse préparée au Laboratoire de Physique Electronique des Solides (UNSA) et au
Département de Chimie Générale et Inorganique (ELTE)





SOMMAIRE

TOME I

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

1. Défauts ponctuels
 - 1.1 Définitions et classification des défauts
 - 1.2 Notation des défauts ponctuels
 - 1.3 Structure et propriétés des défauts ponctuels
 - 1.4 Formation des défauts ponctuels
 - 1.5 Propriétés, applications et caractérisation des solides imparfaits
2. Thermoluminescence
 - 2.1 Phénomènes thermostimulés
 - 2.2 Luminescence et thermoluminescence
 - 2.3 Modèles de la thermoluminescence
 - 2.4 Description mathématique de la thermoluminescence
 - 2.5 Dosimétrie par thermoluminescence des rayonnements ionisants
3. Description générale de l'alumine-alpha
 - 3.1 Structure cristallographique et électronique
 - 3.2 Propriétés physico-chimiques, méthodes de préparation et applications
4. Défauts ponctuels dans l'alumine-alpha
 - 4.1 Défauts intrinsèques dans l'alumine
 - 4.2 Défauts extrinsèques dans l'alumine
 - 4.3 Transitions optiques et paramagnétiques dans l'alumine
5. Thermoluminescence dans l'alumine-alpha
 - 5.1 Quelques repères historiques
 - 5.2 Mécanismes de TL proposés
 - 5.3 Caractéristiques dosimétriques

CHAPITRE II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET TRAITEMENT DES DONNEES

1. Dispositifs de thermoluminescence
 - 1.1. TL à basse température
 - 1.2. TL à haute température
 - 1.3. Analyse spectrale de la TL
 - 1.4. Dispositifs d'irradiation
 - 1.5. Evaluation des paramètres de cinétique
2. Spectrométrie de l'absorption UV-VIS
3. Dispositifs de photoluminescence
 - 3.1. PL : spectre d'émission et d'excitation
 - 3.2. PL : spectre d'émission à différentes températures
 - 3.3. PL : durée de vie de l'émission
4. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique
5. Spectroscopie Mössbauer

6. Spectroscopie d'annihilation des positrons

CHAPITRE III. ETUDE DES CRISTAUX INITIAUX

1. Mise en forme, propriétés générales
2. Caractérisation optique : absorption et photoluminescence
 - 2.1. Absorption optique
 - 2.2. Photoluminescence
 - 2.3. Effet de l'irradiation sur l'absorption optique
 - 2.4. Conclusion
3. Propriétés thermostimulées
 - 3.1. Thermoluminescence
 - 3.2. Analyse spectrale de la TL
 - 3.3. Paramètres de piégeage
 - 3.4. Discussion
4. Interactions entre les pièges
 - 4.1. Influence des pièges profonds sur l'intensité du pic D'
 - 4.2. Influence de la température d'irradiation sur l'intensité des pics de TL
5. Extinction thermique de la thermoluminescence
 - 5.1. Etude bibliographique
 - 5.2. TL à différentes longueurs d'onde
 - 5.3. Photoluminescence en fonction de la température
 - 5.4. Discussion
6. Conclusion

CHAPITRE IV. EFFETS DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES CRISTAUX INITIAUX

1. Traitements : conditions expérimentales
2. Traitements sous argon + hydrogène
3. Traitements sous oxygène
 - 3.1. Absorption optique et fluorescence
 - 3.2. Effets des irradiations sur l'absorption optique
 - 3.3. Résonance paramagnétique électronique
 - 3.4. Spectroscopie d'annihilation des positrons
 - 3.5. Thermoluminescence et analyse spectrale
 - 3.6. Discussion
4. Traitements sous argon + oxygène
5. Recuits sous argon + hydrogène
6. Traitements sous vide en présence du carbone
7. Conclusion

CHAPITRE V. ETUDE DES ALUMINES DOPES

1. Dopage au titane
 - 1.1. Echantillons
 - 1.2. Caractérisation des monocristaux RSA

- 1.3. Caractérisation des poudres BDX
- 1.4. Discussion
2. Dopage au fer
 - 2.1. Echantillons
 - 2.2. Spectroscopie Mössbauer
 - 2.3. Réflexion diffuse
 - 2.4. Thermoluminescence
 - 2.5. Conclusion
3. Dopage au chrome

CONCLUSION GENERALE

ANNEXES

1. L'effet Jahn-Teller
2. Le modèle des courbes de configuration
3. Méthodes d'analyse quantitatives des impuretés dans l'alumine alpha
4. Schémas des niveaux d'énergie du Ti^{3+} et Cr^{3+}

RESUME EN HONGROIS (MAGYAR NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ)

TOME II

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (IRODALMI HIVATKOZÁSOK)

FIGURES (ÁBRAGYŰJTEMÉNY)

PUBLICATIONS (KÖZLEMÉNYEK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBŐL)

1. Microwave digestion of thermoluminescent α - Al_2O_3 powders and determination of trace impurities by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
2. Thermally stimulated luminescence and exoelectron emission mechanism of the 430 K (D') peak of α - Al_2O_3
3. Influence of the irradiation temperature on the sensitivity of α - Al_2O_3 :C thermoluminescence dosimeters
4. Thermal quenching of the 430 K (D') TL peak in α - Al_2O_3
5. Oxidation/reduction effects on the thermoluminescence of α - Al_2O_3 crystals
6. Photoluminescence and thermoluminescence of titanium ions in sapphire crystals
7. Mössbauer spectroscopic and optical study of iron incorporation into thermoluminescent alumina powders

INTRODUCTION GENERALE

Le travail présenté a été préparé en collaboration avec le Laboratoire de Physique Electronique des Solides (LPES-CRESA) de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (UNSA) et le Département de Chimie Générale et Inorganique de l'Université Eötvös Loránd (ELTE) à Budapest. Il s'intègre dans l'axe de recherche sur les propriétés thermoluminescentes de l'alumine alpha dont l'intérêt industriel et dosimétrique n'est plus à démontrer [MCK95, BEN96, PAP97]. Avant d'en indiquer le plan, il nous paraît nécessaire de préciser l'objet et l'originalité de notre démarche.

Les processus de thermoluminescence (TL) dans l'alumine alpha font l'objet de nombreuses études depuis plus de 40 ans. Bien que le nombre de publications sur ce sujet soit élevé, les phénomènes mis en jeu sont toujours mal connus. L'interprétation et surtout la prédiction des phénomènes présentés par les divers échantillons d'alumine restent des problèmes délicats.

La thermoluminescence est liée à la présence d'imperfections du réseau cristallin qui interviennent à l'échelle atomique et qui se trouvent en état de trace (quelques ppm). Ces imperfections, également appelées défauts ponctuels, sont très sensibles aux perturbations extérieures et aux conditions de fabrication du matériau, d'où les difficultés dans l'interprétation des phénomènes observés. En revanche, son extrême sensibilité fait de la TL une technique très attractive pour la dosimétrie des rayonnements ionisants et pour l'étude physico-chimique des matériaux.

Pour acquérir une meilleure compréhension de la thermoluminescence d'un produit, il faut analyser les liens qui existent entre la TL, les défauts ponctuels et le procédé de fabrication du matériau. Cependant, la plupart des auteurs qui se sont intéressés à l'interprétation de ce phénomène ne prennent pas en compte cet aspect du problème et utilisent des matériaux pas toujours bien caractérisés. Il faut également être très prudent quand on utilise des arguments développés dans la littérature car - en TL - il n'existe pas deux échantillons identiques sauf s'ils proviennent du même fabricant et du même lot et si le procédé de synthèse est bien contrôlé. 10K

Dans ce contexte, un procédé de synthèse de poudres d'alumines ayant des propriétés thermoluminescentes reproductibles a été mis au point au SPIN-CRESA de l'Ecole des Mines de St-Etienne en collaboration avec le LPES-CRESA. Ceci a permis ensuite d'étudier l'effet des divers paramètres de synthèse (température, nature de l'atmosphère, dopants, etc.) sur les défauts et sur la TL [PAP96, 97, 99]. Malheureusement, une grande partie des méthodes spectroscopiques (RPE, absorption optique, etc.) qui permettent de détecter et de caractériser des défauts ponctuels n'est exploitable véritablement que sur des échantillons monocristallins. Dans le cas des poudres, la caractérisation des défauts reste ainsi limitée.

C'est pour cette raison que le travail présenté ici concernera l'étude d'un lot de monocristaux d'alumine alpha (commercialisé par la société Inmas Mechatronika, Budapest, Hongrie) dont on corrélera TL et propriétés spectroscopiques. Les avantages de ces cristaux sont :

- leur grande pureté
- leur taille importante
- leur forte réponse en thermoluminescence

Ne pouvant agir sur les conditions de synthèse imposées par le fabricant, nous avons choisi d'agir sur la concentration des défauts moyennant des traitements thermiques appropriés.

Avant de présenter l'ensemble des résultats de ce travail, le *chapitre I* présente l'aspect théorique de la thermoluminescence ainsi que l'état de l'art dans la caractérisation de l'alumine alpha en gardant à l'esprit la relation fondamentale qui relie les défauts ponctuels et les propriétés thermoluminescentes.

Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées lors de cette étude sont décrites dans le *chapitre II*.

Dans le *chapitre III*, nous présentons les résultats de la caractérisation de ces cristaux tels que reçus (état initial). Cette caractérisation a été réalisée par diverses méthodes optiques et thermostimulées. Parmi ces dernières techniques, l'exoémission et la conductivité thermostimulée se sont avérées peu exploitables. Nous ne présentons donc que les résultats obtenus en thermoluminescence. L'objectif de l'étude des cristaux initiaux était double : d'une part définir un état de référence avant les traitements thermiques et, d'autre part, étudier le mécanisme de la thermoluminescence dans ces cristaux. Notons que ces cristaux, fortement sous-stœchiométriques en oxygène, font actuellement l'objet de recherches très intenses [MCK95, MCK99].

Après avoir caractérisé les monocristaux initiaux, nous les avons soumis à divers traitements thermiques. Le but était de suivre les effets de ces traitements sur les défauts par les diverses méthodes spectroscopiques (absorption optique, fluorescence, résonance paramagnétique électronique, spectroscopie d'annihilation des positrons) et de corréler les résultats obtenus aux observations réalisées en TL. La présentation et l'analyse de ces résultats font l'objet du *chapitre IV*.

Étant donné la grande pureté de nos cristaux et le rôle important des impuretés en état de trace dans les processus de la thermoluminescence, nous nous sommes également procurés des alumines moins pures. Nous nous sommes limités à trois dopants (titane, fer et/ou chrome) qui se sont avérés importants dans nos monocristaux. L'étude de ces produits dopés, présentée dans le *chapitre V*, nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les propriétés de ces éléments.

La dernière partie de ce mémoire est une *conclusion générale* qui rappelle l'ensemble des résultats originaux obtenus dans ce travail et présente les perspectives à développer.

En tenant compte de la convention établie entre l'UNSA et l'ELTE, ce mémoire de thèse est écrit en français et s'accompagne d'un résumé détaillé en hongrois. Toutefois, pour faciliter la description des résultats, les légendes des figures sont bilingues. Pour cette raison les figures sont présentées séparément du texte. Enfin, pour les lecteurs non-francophones, nous avons complété ce rapport par l'insertion des articles que nous avons publiés en anglais.

CHAPITRE I

MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude du phénomène de thermoluminescence. Ce phénomène n'a lieu que dans les solides cristallins (isolants ou semiconducteurs) imparfaits c'est-à-dire contenant des défauts ponctuels. Dans un premier temps, nous allons donner une description générale des propriétés des cristaux imparfaits et des défauts ponctuels afin d'aborder par la suite l'étude de la thermoluminescence.

Dans la troisième partie de notre mise au point bibliographique, nous allons décrire les propriétés du matériau étudié, l'alumine alpha. Nous commençons par la description de sa structure cristallographique et électronique, suivie par un bref résumé de ses propriétés (électriques, thermiques et mécaniques), des méthodes de préparation et de ses applications. Ensuite, nous résumerons l'état des connaissances sur les défauts ponctuels dans ce matériau. En particulier, nous passerons en revue les références bibliographiques concernant les propriétés optiques et RPE de ces défauts. Enfin, nous discuterons de ses propriétés de thermoluminescence, d'abord en tant que mécanisme, par établissement du lien avec les défauts ponctuels et, ensuite, de l'application en dosimétrie des rayonnements ionisants.

1. DEFAUTS PONCTUELS

1.1. Définitions et classification des défauts [CON78, AGU88]

Un cristal parfait est caractérisé par une répartition périodique des atomes (ou ions) dans une structure géométrique rigide et bien définie, appelée réseau cristallin. Les forces interatomiques d'attraction et de répulsion (liaisons ioniques et covalentes) retiennent 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.

Les ruptures de périodicité de ce réseau cristallin parfait constituent des défauts et altèrent les propriétés du cristal. Ainsi, le cristal imparfait (ou cristal réel) peut être regardé comme une matrice de base (cristal parfait) dans laquelle un certain nombre de défauts est présent.

Dans la pratique, on distingue deux grandes catégories de défauts, suivant leurs dimensions : les défauts étendus (surfaces, dislocations) et les défauts ponctuels (défauts qui ne s'étendent que sur quelques sites du réseau). Dans le cadre de cette étude, nous ne nous intéressons qu'aux défauts ponctuels parmi lesquels nous distinguerons (liste non exhaustive) :

- les défauts électroniques
 - électrons et trous quasi libres
 - excitons (paires électron-trou liées)
- les défauts atomiques
 - lacunes (atomes du cristal parfait qui sont absents)
 - interstitiels (atomes hors des sites normalement occupés)
 - «body-centred» (atome sur un site du réseau normalement inoccupé)
 - «dumb-bell» (deux atomes du réseau sur un seul site)
 - «crowdion» (un atome inséré dans une rangée d'atomes du réseau)
 - «intercalation» (l'atome n'est pas sur un site du réseau)
 - antisite (un atome du réseau occupe le site d'un autre type d'atome du réseau)
 - impuretés (atomes différents de ceux du cristal parfait)
 - impuretés en substitution des atomes du réseau
 - impuretés en position interstitielle

Les défauts atomiques présentés ci-dessus peuvent exister avec différents degrés d'oxydation dans des sites distincts du même cristal. De plus, les défauts que nous venons de décrire peuvent se combiner en formant des associations de défauts (par exemple, l'association d'une lacune et d'une impureté en sites voisins). Les propriétés de tels agrégats sont en général suffisamment différentes de celles des défauts élémentaires pour qu'il soit nécessaire de les considérer comme des défauts complexes différents des éléments qui les constituent.

1.2. Notations des défauts ponctuels

Il s'ensuit notamment des différences de langage, qui font que les spécialistes des semi-conducteurs, des céramiques ou des cristaux ioniques peuvent parler du même défaut sans bien se comprendre. Une description fondée sur la théorie des bandes d'un côté, sur la thermodynamique ou la spectroscopie de l'autre, créent des barrières de langage, renforcées par les différences dans les méthodes de caractérisation. Comme ce travail regroupe les connaissances des uns et des autres, il nous semble utile de présenter les nomenclatures les plus souvent utilisées pour la description des défauts :

▪ *Notation de Kröger-Vink [BER93]*

Cette notation est utilisée par les chimistes du solide dans l'écriture des réactions quasi-chimiques qui décrivent la formation et les interactions des défauts ponctuels. Elle permet d'appliquer les lois de la thermodynamique à ces réactions. Par contre, elle est inefficace lorsqu'il s'agit de décrire la structure des défauts. Par exemple, elle ne distingue pas des positions interstitielles différentes comme «dumb-bell» et «crowdion».

Pour les phases gazeuses et liquides, la notion de constituant se confond avec celle de composé chimique (atome, molécule, ion). Dans le cas des phases solides cristallisées, on ne peut plus identifier constituants et espèces chimiques car une même espèce peut occuper des sites cristallins différents. Pour décrire les phases solides, on introduit la notion d'élément de structure, par exemple : un atome du solide dans un site normal ou interstitiel, un atome étranger dans un site précis, une lacune de réseau normal, etc. Ainsi, on associe les notions d'espèce chimique et de son environnement par la nature du site pris en considération. Pour être complet, les électrons libres et les trous libres sont assimilés à des éléments de structure. Enfin, on définit la charge efficace d'un élément de structure comme la différence entre sa charge réelle et la charge qu'il aurait dans le cristal parfait.

Lorsqu'un solide entre en réaction, on admet qu'il le fait par l'intermédiaire de ses éléments de structure. De même, la production ou la disparition de défauts dans un solide sont des réactions qui font nécessairement intervenir des éléments de structure. Toutes ces réactions peuvent être représentées par une écriture analogue à celle des réactions chimiques mais faisant intervenir la symbolique des éléments de structure. Une telle symbolique a été proposée par Kröger et Vink et son usage a été préconisé par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Le tableau I.1 présente l'ensemble de cette notation pour les différents types imaginables d'éléments de structure appliqués à l'exemple de l'alumine.

On constatera qu'une lacune se note V (de l'anglais «vacancy»). Devant la confusion possible avec l'élément chimique vanadium qui a le même symbole, le vanadium est représenté par le symbole Va. Les exposants ', ° et x symbolisent les charges efficaces -1, +1 et 0 respectivement. Un élément en position interstitielle portera l'indice i. Les associations d'éléments de structure sont représentées en indiquant entre parenthèses les éléments associés et, après la parenthèse, la charge efficace de l'ensemble.

| symbole | description (charge efficace) |
|--------------------|---|
| Al_{Al}^x | ion Al^{3+} en position normale (0) |
| O_o^x | ion O^{2-} en position normale (0) |
| V_i^x | position interstitielle vide (0) |
| e' et h^o | électron libre (-1) et trou libre (+1) |
| Al_i^{ooo} | ion Al^{3+} en position interstitielle (+3) |
| O_i'' | ion O^{2-} en position interstitielle (-2) |
| Al_i^{oo} | ion Al^{3+} en position interstitielle piégeant un électron (+2) |
| O_i' ou O_i^x | ion O^{2-} en position interstitielle piégeant un ou deux trous (-1 ou 0) |
| V_{Al}''' | lacune d'ion Al^{3+} (-3) |
| V_{Al}'' | lacune d'ion Al^{3+} piégeant un trou (-2) |
| V_o^{oo} | lacune d'ion O^{2-} (+2) |
| V_o^o, V_o^x | lacune d'ion O^{2-} piégeant un ou deux électrons (+1 ou 0) |
| S_o^x | ion S^{2-} en substitution de O^{2-} (0) |
| Mg_{Al}' | ion Mg^{2+} en substitution de Al^{3+} (-1) |
| Mg_i^{oo} | ion Mg^{2+} en position interstitielle (+2) |
| $(V_o^x, V_o^o)^o$ | association des deux lacunes d'oxygène piégeant trois électrons |

Tableau I.1 : Symboles des éléments de structure dans l'alumine (notation de Kröger-Vink)

▪ *Notation des centres colorés [AGU88]*

Historiquement, cette notation a été la première ; elle est surtout utilisée par les spectroscopistes et physiciens du solide. Pour diverses raisons, les principaux travaux sur les défauts ponctuels ont été d'abord effectués sur les halogénures alcalins dans lesquels les défauts ont des bandes d'absorption caractéristiques situées souvent dans le visible, d'où le terme de centre coloré. Les dénominations retenues pour ces bandes d'absorption (et pour les défauts correspondants) ont été étendues à d'autres matériaux dans lesquels le même type de centre n'a pas forcément les mêmes types de transitions optiques. On peut classer les centres colorés en deux grandes catégories : les centres à électron et les centres à trou. Le tableau I.2 donne une liste des principaux centres colorés répertoriés dans les halogénures alcalins.

| Nom | Description | Symbole Kröger-Vink |
|---------------------|---|------------------------------------|
| F^+ , F , F^- | Lacune d'ion Cl^- , avec 0, 1 ou 2 électrons piégés | $V_{Cl}^o, V_{Cl}^x, V_{Cl}'$ |
| α, β | Exciton près d'un centre F^+ ou F^- | ? |
| F_n, F_n^- | Agrégat: $n = 2, 3$ ou 4 centres F adjacents, avec 0 ou 1 électron piégé | $(V_{Cl}, V_{Cl}, \dots)^x$ ou $'$ |
| V_K | Trou piégé par une paire d'ions Cl^- dans un site Cl^- : «dumb-bell» | Cl_i^x |
| H | Trou piégé par quatre ions Cl^- sur trois sites Cl^- alignés : «crowdion» | Cl_i^x |
| F_A | Centre F proche d'une impureté alcaline (K) adjacente | $(V_{Cl}, K_{Na})^x$ |
| F_B | Centre F proche de deux impuretés alcalines adjacentes | $(K_{Na}, V_{Cl}, K_{Na})^x$ |

Tableau I.2 : Dénomination des principaux centres colorés appliquée à l'exemple du NaCl

▪ *Notation des défauts dans les semiconducteurs [BRO92]*

Les semiconducteurs auraient très peu d'applications sans l'incorporation judicieuse d'impuretés (défauts ponctuels). Les impuretés (en substitution) sont classées suivant la place qu'elles occupent dans le tableau périodique par rapport à l'atome substitué. Si l'impureté provient de la même colonne, elle est dite isovalente. Les états de charge positifs (par rapport à l'atome remplacé) sont appelés états donneurs et les états de charge négatifs sont appelés états accepteurs. Selon cette définition, un défaut peut offrir un ou plusieurs états donneurs et l'on dit de lui qu'il est donneur. De même, un défaut peut offrir un ou plusieurs états accepteurs et l'on dit qu'il est accepteur. Il existe même des défauts qui peuvent, suivant les conditions, offrir un état accepteur ou un état donneur : on dit qu'ils sont amphotères.

1.3. Structure et propriétés des défauts ponctuels

▪ *Structure géométrique des défauts ponctuels [CON78]*

La présence d'un défaut ponctuel dans le réseau influence son environnement local. L'interaction entre le défaut et ses voisins entraîne des petits déplacements de ces derniers - ce qu'on traduit sous le terme de relaxation. Lorsque cette relaxation s'étend aux deuxièmes voisins, le concept de défaut ponctuel perd son sens. Les déformations autour d'un défaut ont plusieurs origines. Parmi celles-ci, il convient de signaler l'importance de la taille et de la charge du défaut et de l'effet Jahn-Teller (Annexe 1). Ce dernier stabilise des configurations à symétrie plus basse en levant la dégénérescence des états électroniques du défaut. Le phénomène de relaxation doit être nécessairement pris en compte dans le calcul des énergies (de formation, d'interaction, ...) des défauts et dans l'interprétation de leurs spectres (optiques, RPE, ...) [AGU88].

▪ *Structure électronique des défauts ponctuels [BRO92]*

A partir de la structure cristallographique d'un cristal parfait, il est possible de déterminer les fonctions d'onde des électrons dans le cristal. Les calculs montrent que les états d'énergie des électrons dans une structure cristalline forment des bandes d'énergie (figure I.1). Les électrons du système se placent tout d'abord sur les niveaux de plus faible énergie puis sur les niveaux supérieurs. La dernière bande entièrement remplie est appelée bande de valence (BV). La bande suivante est appelée bande de conduction (BC). Ces deux bandes peuvent se recouvrir ou être séparées par une bande interdite (BI) aux électrons, appelée gap. Ainsi, le gap est défini par l'énergie E_g qui est une grandeur caractéristique du matériau. L'autre grandeur caractéristique est l'énergie du niveau de Fermi (E_f) qui correspond à l'énergie maximale que peuvent atteindre les électrons du cristal au zéro absolu.

Dans le cadre de cette théorie des bandes, on distingue trois types de solides : les isolants, dont la bande de conduction est vide et le gap est supérieur ou de l'ordre de 3 eV, les semiconducteurs dont la bande de conduction est vide (à $T = 0$ K) et le gap est inférieur ou de l'ordre de 1 eV et les métaux dont la bande de conduction est partiellement remplie. Dans tout ce qui suit, nous ne considérons que le cas des cristaux isolants.

De façon générale, un atome étranger détruit la périodicité du cristal par modification de la charge ou de l'ordre local. La présence du défaut perturbe l'énergie potentielle des électrons dans le cristal. Cette perturbation peut être assez forte pour produire un état électronique localisé qui n'existait pas dans le cristal parfait. Cet état peut être occupé par un électron ou par un trou selon que la perturbation est attractive pour les électrons ou pour les trous. Ainsi, de tels niveaux d'énergie sont appelés respectivement pièges à électron et pièges à trou. Les pièges à électron (ou niveaux donneurs) sont situés près de la bande de conduction tandis que les pièges à trou (ou niveaux accepteurs) se trouvent proche de la bande de valence.

L'énergie d'ionisation optique d'un piège à électron (ΔE_{ie}) est l'énergie minimale du photon nécessaire pour transférer l'électron piégé vers la bande de conduction. Symétriquement, l'énergie d'ionisation optique d'un piège à trou (ΔE_{it}) est l'énergie minimale du photon nécessaire pour transférer le trou piégé vers la bande de valence. (Cependant, cela correspond en réalité au transfert d'un électron en sens inverse.) De plus, on peut définir l'énergie d'ionisation thermique (souvent appelée profondeur de piège) d'un piège à électron (trou) comme l'énergie d'activation thermique nécessaire pour transférer l'électron (trou) piégé vers la bande de conduction (valence).

- *Mobilité des défauts ponctuels [BER93]*

La création, la destruction et les interactions des défauts dans un solide font intervenir la diffusion. Dans de nombreux cas, on doit tenir compte de la cinétique de migration des divers défauts pour qu'on puisse interpréter tous ces phénomènes.

Dans les solides, la diffusion fait nécessairement intervenir les lacunes et les interstitiels. Ces défauts (ainsi que les atomes du réseau) peuvent se déplacer par succession de sauts élémentaires d'une position d'équilibre du réseau cristallin à une autre. Ces positions d'équilibre sont séparées par une barrière d'énergie (E_m). Le flux (J) des particules qui se déplacent est régi par la loi de Fick : $J = -D(dN/dx)$ où dN/dx est le gradient de la densité des particules et D le coefficient de diffusion. Ce dernier est souvent supposé obéir à la loi d'Arrhenius : $D = D_0 \exp(-E_m/kT)$. L'analyse du coefficient de diffusion en fonction de la température peut renseigner sur le nombre et la nature des mécanismes contrôlant la diffusion.

Différents mécanismes de diffusion peuvent être envisagés :

- le mécanisme interstitiel direct, lorsque les atomes passent d'une position interstitielle à une autre.
- le mécanisme interstitiel indirect, lorsque les atomes passent successivement des positions interstitielles en positions substitutionnelles.
- le mécanisme lacunaire, lorsqu'un atome du réseau glisse dans une lacune ; cette migration provoque le déplacement de l'atome dans un sens et celui de la lacune en sens inverse.

Ce dernier mécanisme est celui qui opère dans la plupart des cas. Signalons enfin que les défauts étendus (surfaces et dislocations) offrent aux atomes des régions plus ou moins désordonnées où la migration est plus facile qu'au sein du cristal.

1.4. Formation des défauts ponctuels [CON78, AGU88, BER93]

La thermodynamique des solides montre qu'il y a toujours diminution d'énergie libre lorsqu'on commence à introduire des défauts ponctuels dans un cristal parfait. C'est ce qui explique qu'on ne puisse pas purifier les solides au-delà d'une certaine limite et c'est pourquoi il existe à toute température un équilibre thermodynamique des concentrations de lacunes et d'interstitiels (c'est-à-dire des défauts intrinsèques) dans un cristal. L'existence d'une concentration d'équilibre nécessite la création et la destruction de défauts ponctuels. Ces mécanismes se passent aux surfaces ou dans des dislocations. Une fois les défauts créés, ils doivent migrer dans le réseau pour aboutir à une distribution homogène. L'agitation thermique a donc un double rôle : activation des sources de défauts (surfaces) d'une part, migration des défauts d'autre part.

Cependant, les défauts créés sous l'action de la température ne seront décelés que si leur concentration est au moins de l'ordre de grandeur de celle des atomes étrangers. Nous pouvons ainsi distinguer les matériaux intrinsèques et les matériaux extrinsèques.

Par ailleurs, les proportions des différents sites du cristal devant rester constantes et la neutralité électrique du cristal devant être conservée, on doit avoir présence simultanée d'au moins deux types de défauts. Cet ensemble de défauts s'appelle un désordre. Les désordres les plus souvent rencontrés dans le cas des composés ioniques sont le désordre de Schottky et celui de Frenkel.

Le désordre de Schottky est la présence simultanée de lacunes cationiques et anioniques ; ces lacunes étant en proportions stœchiométriques pour garder le rapport constant entre les atomes et pour conserver la neutralité électrique du cristal. Ces lacunes peuvent être formées par agitation thermique, en extrayant des atomes des sites normaux à l'intérieur du cristal vers

des sites normaux à la surface du cristal (tableau I.3). Dans le cas d'un désordre de Frenkel cationique, le cation quitte sa position normale pour se placer en position interstitielle. Des mécanismes similaires apparaissent lors de la création de lacunes anioniques qu'on appelle désordre de Frenkel anionique. Bien entendu, ces défauts formés peuvent être plus au moins associés et ionisés selon les équilibres correspondants.

| désordre | formation | équilibre |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Schottky | $0 = 2 V_{Al}''' + 3 V_O^{oo}$ | $K_s = [V_{Al}''']^2 [V_O^{oo}]^3$ |
| Frenkel cationique | $0 = V_{Al}''' + Al_i^{ooo}$ | $K_{Fc} = [V_{Al}'''] [Al_i^{ooo}]$ |
| Frenkel anionique | $0 = V_O^{oo} + O_i''$ | $K_{Fa} = [V_O^{oo}] [O_i'']$ |

Tableau I.3 : Réactions de formation et conditions d'équilibre des désordres de Schottky et de Frenkel dans l'alumine

Typiquement, quatre méthodes sont utilisées pour introduire les défauts ponctuels dans les matériaux :

- a) Traitements thermiques
- b) Dopage
- c) Irradiation
- d) Traitements mécaniques

- a) Dans tout type de solide idéalement pur, la fraction molaire x de chaque défaut ponctuel est donnée à l'équilibre thermodynamique par la loi : $x = \exp(-G/kT)$, G étant l'enthalpie libre de formation du défaut considéré. Par conséquent, à haute température, la concentration d'équilibre des défauts sera considérablement plus élevée. De plus, la mobilité des défauts suit la même loi exponentielle, donc le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sera plus court si la température augmente.

Le traitement thermique le plus évident consiste à chauffer le solide dans une atmosphère inerte à haute température et ensuite le refroidir à la température ambiante. Le refroidissement peut s'effectuer très rapidement ; on dit que l'on effectue une trempe (quenching). A la suite d'une trempe, le solide reste dans un état métastable loin de la condition d'équilibre de la température de l'échantillon comme si les défauts étaient gelés dans le cristal. Dans le cas d'un refroidissement lent (annealing), la concentration des défauts est moins élevée car elle correspond, en fait, à une température d'équilibre plus basse.

Les traitements thermiques sont souvent effectués dans une atmosphère réactive (oxydante, réductrice, etc.). Lorsqu'un solide est recuit dans une atmosphère contenant un de ses constituants (par exemple, un oxyde dans l'oxygène), il devient sur-stoechiométrique pour ce constituant ; aussi appelle-t-on ce processus coloration additive. Au contraire, lorsqu'un oxyde est recuit sous vide, il devient sous-stoechiométrique en oxygène ; ce procédé est appelé coloration soustractive.

Outre des réactions avec l'atmosphère, les traitements thermiques peuvent initier des réactions internes dans l'échantillon, c'est-à-dire des réactions sans interaction avec l'environnement. En effet, un recuit à température suffisamment haute permet le déplacement des défauts ponctuels, des réactions entre eux, l'annihilation des dislocations, etc. Par exemple, l'existence de paires de lacunes est favorisée par l'attraction coulombienne. L'équilibre de leur formation est déterminé par le minimum de l'enthalpie libre du système et peut être décrit par le formalisme de la loi d'action de masse.

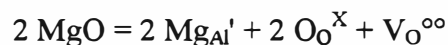
Enfin, n'oublions pas que des mécanismes similaires (réactions externes et internes) apparaissent lors de la synthèse des solides et aussi lors des traitements effectués ultérieurement.

- b) Il convient de noter d'abord que les atomes étrangers sont considérés comme des impuretés si leur présence est involontaire ou comme des dopants si leur présence est volontaire. Les dopants sont introduits dans le réseau pendant la croissance du cristal, ou ultérieurement, par réaction du solide avec une autre phase contenant le dopant à ajouter.

Quand les atomes étrangers sont présents dans un cristal, ils peuvent occuper les sites normaux et les sites interstitiels du réseau en fonction de leur taille et de leur charge. Souvent on suppose que leur répartition dans le cristal est homogène, cependant, en pratique, on observe une répartition plus ou moins inhomogène suivant la méthode de préparation. En fait, pour des raisons énergétiques, les atomes étrangers ont tendance à se regrouper pour former des agrégats et à se concentrer en défauts étendus (ségrégation). Il se peut même que ces atomes forment des phases secondaires ou des précipités, d'où la notion de limite de solubilité.

L'introduction des dopants peut se faire pour leurs propriétés propres, mais aussi dans le but de créer d'autres défauts qu'on appelle défauts de compensation. Par exemple, introduisons des ions Mg^{2+} en substitution des ions Al^{3+} dans Al_2O_3 . Pour respecter à la fois la neutralité électrique et le rapport des sites cationiques et anioniques, il n'y a que deux possibilités :

- soit la formation de lacunes d'oxygène :



- soit la formation d'ions aluminium interstitiels :



Ainsi, l'introduction d'un atome étranger dont le nombre d'oxydation est différent de celui du constituant auquel il se substitue va modifier considérablement les concentrations des autres défauts parce que la neutralité électrique du solide doit être conservée.

- c) L'irradiation est certainement le moyen le plus commode de produire des défauts ponctuels en concentrations contrôlées. L'apport d'énergie par irradiation dans des cristaux isolants se produit via deux processus majeurs : l'excitation électronique et les déplacements d'atomes individuels.

Dans le cas des irradiations par photons, le processus dominant est l'excitation (et ionisation) électronique. L'action des rayons X et γ sur la matière est caractérisée en premier lieu par trois effets - photoélectrique, Compton et formation de paire - qui prédominent dans cet ordre à énergie photonique croissante. L'excitation électronique peut entraîner le changement de charge des défauts ponctuels déjà présents dans le réseau. Cependant, dans certains cas, une excitation électronique peut induire des défauts ponctuels. C'est pourquoi les rayonnements ionisants même de faible énergie (UV) peuvent produire des paires de Frenkel dans un halogénure alcalin [AGU88].

Dans le cas des particules chargées de haute énergie (électrons, ions) et des neutrons rapides, l'importance relative des chocs nucléaires (déplacements des atomes) n'est plus négligeable. C'est le rapport entre l'énergie de la particule et l'énergie de seuil de déplacement des atomes du réseau qui va déterminer le mécanisme de transfert d'énergie. Enfin, il est intéressant de noter que les électrons produisent des paires Frenkel isolées,

tandis que les ions et les neutrons produisent les défauts par paquets dans les cascades de déplacements.

- d) Enfin, notons que certains traitements mécaniques - déformation plastique, frottement, etc. - peuvent provoquer la dissolution ou la formation d'agrégats de défauts ponctuels et intensifier leur interaction avec les défauts étendus.

1.5. Propriétés, caractérisation et applications des solides imparfaits

Les solides cristallisés voient leurs diverses propriétés conditionnées par la nature et la teneur en défauts ponctuels présents dans le réseau. Ces propriétés peuvent être utilisées dans de nombreuses applications ainsi que pour l'identification et le dosage des défauts responsables. Parmi les propriétés indiquées dans la liste (non-exhaustive) ci-dessous, nous développerons en particulier les propriétés thermoluminescentes qui sont à l'origine de ce travail de recherche.

▪ *Propriétés de transport électronique et ionique*

Elles sont au centre de l'intérêt que présentent les semiconducteurs dans lesquels les défauts ponctuels ont un rôle déterminant. Dans le cas des cristaux isolants, elles ne deviennent importantes qu'à haute température. La mesure des conductivités électronique et ionique en fonction de la température et de la pression partielle des gaz environnants permet dans certains cas d'identifier les porteurs de charge (électrons, trous, lacunes, ...) et de déterminer leur mobilité ainsi que les enthalpies de leur formation et migration.

▪ *Propriétés de transport atomique*

Elles correspondent aux phénomènes de diffusion, solubilité, ségrégation, frittage, etc. et se déduisent des énergies et entropies de formation et migration. La mesure du coefficient de diffusion et les mesures de conductivité donnent des renseignements similaires sur les défauts.

▪ *Propriétés optiques*

Les défauts ponctuels provoquent souvent la coloration des solides et peuvent être également à l'origine du phénomène de la luminescence. Ces propriétés peuvent être utilisées dans de nombreuses applications telles que les luminophores, les lasers, etc. En fait, comme le montre la figure I.1, l'introduction d'un défaut dans un cristal isolant peut entraîner l'apparition d'une série de niveaux d'énergie (niveaux fondamental et excités) permis dans le gap du matériau. Les transitions entre ces niveaux ou les transitions bande-niveau peuvent être caractérisées par les diverses méthodes optiques. Les méthodes d'absorption et d'émission optiques peuvent renseigner sur la concentration, la symétrie et la structure électronique des défauts. De l'étude de ces spectres en lumière polarisée ou en fonction du temps ou sous l'action d'une perturbation externe (contrainte uniaxiale, champ magnétique ou électrique), on peut obtenir des informations fines sur la nature de ces transitions.

▪ *Propriétés magnétiques*

Plusieurs défauts ponctuels - ions de transition, lanthanides, centres colorés, ... - possèdent des électrons célibataires et sont donc paramagnétiques. Ils peuvent être étudiés par les techniques de la résonance paramagnétique électronique (RPE) et de la double résonance électronique-nucléaire. Ces méthodes très puissantes, fournissent les informations les plus précises sur la nature et la structure des défauts considérés et sur les processus de piégeage-dépiégeage.

- *Propriétés mécaniques*

Certaines propriétés mécaniques telles que le comportement élastique, inélastique et plastique sont très sensibles à la présence des défauts ponctuels. En retour, ces propriétés peuvent être très utiles pour étudier les défauts.

- *Propriétés diélectriques*

Les défauts (ponctuels et étendus) ont un rôle prépondérant sur la capacité des matériaux isolants à piéger des charges électriques et sur le claquage diélectrique. En revanche, plusieurs méthodes expérimentales (dépoliarisation thermostimulée, "deep level transient spectroscopy", etc.) utilisent l'effet des défauts sur la capacitance et la relaxation diélectrique des solides.

- *Propriétés thermostimulées*

Elles correspondent aux phénomènes de thermoluminescence (TL), conductivité électronique thermostimulée (CTS) et émission exoélectronique thermostimulée (EETS). Ces phénomènes voient leurs applications dans la dosimétrie des rayonnements ionisants et dans la datation ou l'authentification en archéologie. En outre, ce sont les méthodes les plus sensibles pour la détection des défauts ponctuels dans les isolants. Dans la suite de notre étude, nous allons analyser le rôle des défauts sur les processus thermostimulés présentés par les isolants.

2. THERMOLUMINESCENCE

2.1. Phénomènes thermostimulés [MCK85, CHE81]

Quand on soumet un cristal (isolant ou semiconducteur) imparfait à une irradiation ionisante, on délocalise des porteurs de charge. Une partie de ces charges retournera tout de suite à l'état fondamental (donnant naissance au phénomène de fluorescence si le retour est radiatif) tandis que l'autre partie sera capturée par des défauts (pièges à électron ou à trou). La durée de vie de l'état excité dans le cas de la fluorescence est de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} secondes tandis que la durée de vie moyenne (τ) des charges dans les pièges est inversement proportionnelle à la probabilité de dépiégeage (α) :

$$\alpha = 1/\tau = \alpha_0 \exp(-E/kT)$$

où: - α_0 est un facteur de fréquence supposé en général constant [s^{-1}]
 - k , la constante de Boltzman [$eV.K^{-1}$]
 - E , la profondeur du piège [eV]
 - T , la température [K]

Deux cas sont alors possibles :

- Le piège n'est pas stable, c'est-à-dire la probabilité de dépiégeage est importante à la température constante considérée (T_0), la charge se dépiège sous la seule action de l'agitation thermique (kT_0) ; c'est le phénomène de phosphorescence. Dans ce cas, τ peut varier de quelques microsecondes à plusieurs jours.
- Le piège est stable à T_0 . La charge ne peut être dépiégée que si une énergie suffisante ($>kT_0$) lui est fournie. Ceci peut se faire par des photons (photostimulation) ou par les phonons (thermostimulation). Dans ce dernier cas, l'énergie thermique est fournie par une élévation progressive de la température du cristal. L'électron sera dépiégé à une température spécifique du piège. Plus le piège est profond, plus cette température est élevée.

La thermostimulation des pièges métastables provoque l'apparition de plusieurs phénomènes qu'on appelle phénomènes de relaxation thermostimulés :

- Les charges dépiégées peuvent se recombinaison avec des charges de signe opposé (recombinaison électron-trou). Si cette recombinaison est radiative, on observe une émission de photons qu'on appelle luminescence thermostimulée ou thermoluminescence (TL).
- En présence d'un champ électrique on peut souvent observer une variation de la conduction électrique consécutive au dépiégeage des porteurs de charge qu'on appelle conductivité thermostimulée (CTS).
- L'électron dépiégé peut également sortir du matériau. Ce phénomène est appelé émission exoélectronique thermostimulée (EETS). Cela se produit lorsque les pièges impliqués sont situés près de la surface du matériau et que l'affinité électronique (χ) du matériau est faible.

Remarques:

- L'exposition au rayonnement ionisant constitue la phase d'excitation où les charges sont piégées. Cependant, l'excitation peut-être réalisée autrement : par frottements, broyage, actions chimiques, champs électriques, etc. [MCK85].
- L'exposition au rayonnement ionisant peut créer, outre des charges libres (électrons, trous), des paires lacune-interstitiel. La stabilité de ces défauts dépend du matériau, mais en général, ils se recombinaison très vite même à basse température. Cependant, la présence d'une impureté peut stabiliser ces défauts. Les défauts ainsi stabilisés peuvent se recombinaison si l'énergie nécessaire leur est fournie par thermostimulation. Pendant cette recombinaison on peut aussi observer des phénomènes thermostimulés (TL, EETS, CTS) comme si c'était une recombinaison électron-trou. De tels processus ont été mis en évidence par exemple dans les halogénures alcalins [MCK95].
- Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le phénomène d'EETS : le modèle thermoionique, le modèle d'émission "Auger", le mécanisme de champ assisté et le modèle de Krylova [GUI98]. Suivant le mécanisme qui s'applique, les conditions de l'exoémission (proximité des pièges à la surface, affinité électronique du matériau, etc.) sont différentes.

2.2. Luminescence et thermoluminescence [MAR79, IAC97]

On appelle luminescence toute émission lumineuse qui n'est pas purement thermique et qui résulte de la relaxation radiative des états excités. Pour qu'il y ait de la luminescence, il faut d'abord exciter le matériau. En fonction de la nature de l'excitation, on distingue différents types de luminescence :

- photoluminescence (excitation par photons UV-VIS)
- radioluminescence (excitation par radiation ionisante)
- cathodoluminescence (excitation par électrons)
- triboluminescence (excitation due aux contraintes mécaniques)
- chimiluminescence (réactions chimiques), etc.

La thermoluminescence peut être considérée comme un cas spécial car la luminescence du matériau ne résulte pas directement de l'excitation. L'émission ne s'effectue qu'après un apport d'énergie thermique (thermostimulation). On remarque que si on veut faire apparaître la nature de l'excitation, on parle de radio-thermoluminescence, tribo-thermoluminescence, etc.

Concernant le processus de recombinaison (relaxation), deux grandes catégories de luminescence se dégagent :

- Le cas où l'électron (trou) reste localisé après son excitation.
- Le cas où l'excitation amène des électrons (trous) dans la bande de conduction (valence).

Dans ce dernier cas, l'électron (trou) ne reste libre que pendant une durée très courte, ensuite il se localise dans un centre à électron (trou). Ces centres se distinguent du point de vue de la luminescence :

- les centres pièges sont des "réservoirs" de charges pour la recombinaison
- les centres émetteurs (centres de recombinaison, activateurs) sont le siège de recombinaisons radiatives
- les sensibilisateurs (co-activateurs) sont le siège de recombinaisons dont l'énergie est transférée aux centres émetteurs
- les centres poisons (inhibiteurs) sont le siège de recombinaisons non-radiatives

Remarque importante : Ces termes sont à considérer avec précaution car ils ne sont pas exclusifs. A titre d'exemple :

- Un centre, activateur à basse température peut fonctionner comme centre piège à haute température en cédant sa charge piégée.
- Un centre, activateur à basse température peut se transformer également en centre poison à haute température si la probabilité des processus non-radiatifs devient plus importante que celle des processus radiatifs.
- Un centre normalement activateur peut devenir sensibilisateur en présence d'un autre activateur.

2.3. Modèles de la thermoluminescence [CHE85, MCK95]

Le modèle le plus simple de la TL ne fait intervenir que deux types de centres : un centre piège à électron et un centre de recombinaison (figure I.2).

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 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.

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 on 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 TL permet de déterminer la nature de ce centre.

Le thermogramme consiste en l'enregistrement du nombre des photons émis en fonction de la température de l'échantillon. Un pic va alors apparaître autour d'une température particulière que l'on relie à l'énergie d'activation du centre piège.

Un modèle symétrique du précédent peut être envisagé en considérant un centre piège à trou et un centre à électron se comportant en centre de recombinaison. Dans ce cas, le trou dépiégé thermiquement va pouvoir se recombiner via la bande de valence dans le centre de recombinaison.

Souvent, on est amené à bâtir des modèles plus complexes à plusieurs niveaux pièges (à électron et/ou à trou) adaptés aux matériaux étudiés. Cependant, ces modèles, bien qu'ils soient plus compliqués à étudier, ne s'éloignent pas des principes établis pour le modèle simplifié. C'est pour cette raison que nous ne décrivons qu'un modèle qui diffère des précédents par la nature des transitions. Dans ce modèle, le centre de recombinaison est lié au piège (figure I.3). Ainsi le piège peut être considéré comme un niveau métastable à partir duquel la transition vers le niveau initial n'est possible que par apport d'énergie thermique (ou optique). Si le retour vers l'état fondamental est une transition radiative on observe de la thermoluminescence. Ce type de centre est appelé centre luminogène isolé. La particularité de ce modèle est que la transition des électrons vers les centres de recombinaison ne fait pas intervenir la bande de conduction. De ce fait, aucune conductivité (CTS) n'est observée.

2.4. Description mathématique de la thermoluminescence [CHE81, MCK85]

Considérons le cas du modèle cinétique décrit à la figure I.4.

On définit les paramètres suivants :

| | |
|--|--|
| n : densité d'électrons dans les pièges (cm^{-3}) | N : densité de pièges (cm^{-3}) |
| m : densité des trous dans les centres émetteurs (cm^{-3}) | M : densité de centres émetteurs (cm^{-3}) |
| n_c : densité des électrons dans la bande de conduction (cm^{-3}) | γ : coefficient de recombinaison (cm^3s^{-1}) |
| α : probabilité de dépiégeage (s^{-1}) | β : coefficient de repiégeage (cm^3s^{-1}) |

Rappelons l'expression de la probabilité de dépiégeage : $\alpha = \alpha_0 \exp(-E/kT)$

La condition de neutralité électrique s'exprime par : $m = n + n_c$

la variation de la concentration des électrons piégés par unité de temps est :

$$dn/dt = -\alpha n + \beta(N-n)n_c$$

la variation de la concentration des électrons libres est :

$$dn_c/dt = +\alpha n - \beta(N-n)n_c - \gamma m n_c$$

L'intensité I_L de la TL par unité de volume est proportionnelle à la densité de centres qui se recombinent par unité de temps (dans le cas où toutes les recombinaisons sont radiatives) :

$$I_L = -dm/dt = -[dn/dt + dn_c/dt] = -\gamma m n_c$$

Cette équation ne se résout analytiquement que dans deux cas :

- Randall et Wilkins ont montré que si on suppose que le repiégeage est négligeable ($\beta = 0$), si le nombre d'électrons libres est faible devant le nombre d'électrons piégés ($n_c \ll n$) et si $dn_c/dt \ll dn/dt$, l'intensité de TL devient :

$$I_L = -dn/dt = \alpha n = \alpha n_0 \exp(-\alpha t)$$

où n_0 est la concentration des électrons piégés à l'instant t_0 .

- Garlick et Gibson se placent dans le cas où le repiégeage est important ($\beta/\gamma = 1$), alors l'intensité de TL devient :

$$I_L = \alpha n^2/N$$

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

$$I_L = s'n^b \exp(-E/kT)$$

Dans cette expression, le coefficient s' est appelé facteur préexponentiel. Il est lié au facteur de fréquence s par la relation:

$$s = s' n_0^{(b-1)}$$

L'expression intégrée de I_L devient :

$$I_L = sn_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[\frac{(b-1)s}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT + 1 \right]^{-\frac{b}{b-1}}$$

où q est la vitesse de chauffage ($q = dT/dt$).

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 premier 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 [CHE81] et caractérise le mécanisme de dépiégeage.

Il existe de nombreuses méthodes destinées à déterminer ces trois paramètres. Ici, nous en rappelons quatre, très utilisées, valables quel que soit l'ordre de cinétique :

- La méthode de la montée initiale consiste à remarquer que lorsque l'intégrale dans l'expression de la TL demeure négligeable, cette expression peut s'écrire : $\ln(I_L) = -E/kT + \text{cte}$. Cette relation est vérifiée au début (~10 % de I_{max}) de la courbe de TL. Il suffit donc de tracer $\ln(I_L)$ en fonction de $(1/T)$ et de déterminer la pente de la droite pour obtenir E. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est délicate à utiliser lorsque les pics de TL se chevauchent. Néanmoins, en partant du principe de cette méthode et en superposant au chauffage linéaire un grand nombre de petites oscillations ("méthode T_{STOP} "), la distribution énergétique des pièges qui contribuent au thermogramme peut être déterminée [MCK85].
- La méthode de Chen utilise le facteur de forme (μ_g) du pic de TL défini dans la figure II.8. En utilisant la relation empirique de May et Partridge, Chen a rassemblé les valeurs de E, s et b en fonction de μ_g et T_m (la température à l'intensité maximale du pic) pour $q = 0,5$ K/s. C'est probablement cette méthode qui est la plus simple à utiliser dans le cas d'un pic isolé. Cependant, son application s'avère très difficile si les pics se chevauchent.
- La méthode de Hoogenstraaten utilise l'équation $\ln(T_m^2/q) = E/kT_m + \ln(sk/E)$ qu'on peut obtenir à partir de l'équation de Randall-Wilkins. En faisant varier la vitesse de chauffage (q), on pourra tracer $\ln(T_m^2/q)$ en fonction de $1/T_m$; E et s peuvent alors être déterminés à partir de la pente E/k et de l'ordonnée à l'origine $\ln(sk/E)$. Bien qu'elle soit dérivée de l'équation de Randall-Wilkins, cette méthode reste aussi applicable quel que soit l'ordre de cinétique. Cependant, elle n'est pas applicable si les pics de TL sont très imbriqués.
- Enfin, on peut utiliser diverses méthodes numériques pour la déconvolution des pics de TL. Le principe de ces méthodes consiste à minimiser l'erreur entre le thermogramme expérimental et la somme des pics théoriques en utilisant E, s, b, I_m (amplitude du pic) et T_m comme paramètres. Les pics théoriques peuvent être définis par les expressions de Randall-Wilkins ou de May-Partridge.

2.5. Dosimétrie par thermoluminescence des rayonnements ionisants [MCK85, 95]

Parmi les différentes applications qui peuvent être rattachées à la TL, nous développerons en particulier l'utilisation en dosimétrie des rayonnements ionisants. Le principe de cette application est assez simple. Plus la dose d'irradiation absorbée par le solide est grande, plus nombreuses sont les charges excitées et piégées et, par suite, plus nombreuses sont les charges recombinées pendant le chauffage. Le nombre de recombinaisons étant lié à l'intensité de TL, cette dernière sera une fonction de la dose absorbée et peut donc, sous certaines conditions, être utilisée pour déterminer la dose.

Afin qu'on puisse utiliser un matériau pour la dosimétrie, il faut qu'il remplisse plusieurs critères. Les propriétés d'un bon dosimètre sont :

- Bonne sensibilité : autrement dit forte réponse TL par unité de dose absorbée
- Faible seuil de détection : ceci suppose une bonne sensibilité et un faible niveau de bruit
- Bonne stabilité : pour cela il faut que les pièges soient stables à la température de l'utilisation. Un bon dosimètre peut être conservé plusieurs jours (voire mois) à la température d'irradiation sans aucune perte sensible de l'information (fading thermique). Par exemple, pour une mesure de dose à la température ambiante, les pics qui se situent entre 150 et 300 °C peuvent être utilisés. (Les pics à plus haute température sont difficiles à exploiter à cause de l'incandescence de l'élément chauffant et de l'échantillon qui interfère avec le signal de TL.)
- inertie : à l'humidité, à la lumière (fading optique), aux attaques mécaniques et chimiques,
- bonne reproductibilité
- réponse linéaire en fonction de la dose dans la gamme des doses à mesurer
- réponse constante en fonction de l'énergie des rayonnements. Cette condition sera remplie si le numéro atomique efficace (Z_{eff}) du dosimètre est proche de celui du matériau irradié. (Par exemple, dans la radioprotection du personnel c'est le tissu humain dont $Z_{\text{eff}} \cong 7$.)
- spectre d'émission adapté aux gammes de sensibilité chromatique des photomultiplicateurs utilisés (en général entre 300 et 600 nm pour l'éloigner du spectre d'incandescence)
- faible coût et reproductibilité de la fabrication

Bien entendu, il n'existe pas de matériau idéal remplissant tous ces critères. En général, le choix du matériau dépend du domaine d'utilisation (tableau I.4).

| application | critères spéciaux | matériaux |
|--|---|--|
| Radioprotection Du personnel Des installations nucléaires | équivalence tissu, doses : 10^{-5} - 10^{-1} Gy à ± 10 %, grand nombre de mesures, | LiF:Mg,Ti (TLD-100) LiF:Mg,Cu,P (GR-200) Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu (ou :Mn) |
| Radiothérapie | équivalence tissu, petite taille, doses : 10^{-3} - 100 Gy à ± 1 %, | LiF:Mg,Ti (TLD-100) LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H) Li ₂ B ₄ O ₇ :Cu (ou :Mn) |
| Radiodiagnostic | équivalence tissu, 10^{-5} - 1 Gy, | LiF:Mg,Ti (TLD-100) LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H) |
| dosimétrie dans l'environnement | très grande sensibilité (10^{-6} Gy), très grande stabilité (qq. mois) | α -Al ₂ O ₃ :C (TLD-500) CaSO ₄ :Dy (ou Tm) (TLD-900) LiF:Mg,Cu,P (TLD-100H) CaF ₂ :Mn (TLD-400) CaF ₂ :Dy (TLD-200) |
| dosimétrie dans l'espace | particules à grand TLE (transfert linéique d'énergie) | CaSO ₄ :Dy (TLD-900) ^{6,7} LiF (TLD-600/700) |
| neutrons | sensibilité aux neutrons thermiques ou rapides (souvent utilisé ensemble avec un matériau sensible uniquement aux photons (γ) et pas aux neutrons) | ⁶ LiF (TLD-600 et 600H) (neutrons thermiques) ⁷ LiF (TLD-700 et 700H) (neutrons rapides) CaF ₂ :Tm |
| Industrie (procédés) | souvent très grandes doses (> kGy) | Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn (TLD-800) |

Tableau I.4 : Les domaines d'applications des matériaux thermoluminescents dans la dosimétrie des rayonnements ionisants (d'après les documents de la société BICRON&NE)

3. DESCRIPTION GENERALE DE L'ALUMINE-ALPHA

L'alumine, ou oxyde d'aluminium, (formule chimique Al₂O₃) peut avoir différentes structures cristallographiques mais seule la phase α , appelée alumine- α ou corindon, est stable. Les autres formes (γ , δ , θ , ...) sont des phases de transition. Par traitements thermiques au-delà de ~ 1000 °C, toutes ces structures métastables se transforment de façon irréversible en corindon [PAP97].

En présence de certaines impuretés, le corindon se colore et peut prendre la forme de gemmes (s'il est monocristallin) [BUR84] :

- le saphir bleu contient du titane et du fer
- le saphir jaune contient du fer
- le rubis (rouge) contient du chrome

Dans la dénomination anglo-saxonne (et en optique), les monocristaux du corindon purs sont également appelés saphir.

Dans tout ce qui suit, nous ne discutons que des propriétés de la phase α car c'est la seule forme qui peut être utilisée en thermoluminescence.

3.1. Structure cristallographique [WYC65, BAR65] et électronique

Le groupe spatial de la phase corindon est $R\bar{3}c$ (ou D_{3d}^6). La maille élémentaire est donc un rhomboèdre de paramètres $a = 0,5126$ nm et $\beta = 55^\circ 17'$; elle est définie pour le motif Al_4O_6 . Mais la représentation cristallographique du corindon peut être simplifiée en considérant le réseau d'oxygène qui constitue une structure hexagonale compacte (figures I.5 et I.6). Les ions d'aluminium se placent alors sur les sites octaédriques de cet empilement. Seuls les 2/3 des sites sont occupés par les cations ce qui entraîne une légère distorsion de la maille hexagonale. Dans cette représentation, la structure est caractérisée par les paramètres $a = 0,4759$ nm et $c = 1,2991$ nm. Cette structure fait apparaître un axe de symétrie C_3 .

Une des conséquences de la distorsion du réseau hexagonal parfait est que les ions Al^{3+} sont déplacés vers les sites octaédriques inoccupés le long de l'axe C_3 (18 % dans la direction [0001]). Ainsi, leur symétrie n'est plus parfaitement octaédrique (O_h), mais seulement trigonale (C_3). La symétrie du site inoccupé est C_{3i} et celui des ions O^{2-} est C_2 [BAR65].

Par ailleurs, les 6 liaisons Al-O ne sont pas égales, mais présentent deux distances interatomiques : 0,186 nm et 0,197 nm [KOT95]. La distance interatomique entre les oxygènes dans un triangle est de 0,249 nm. Enfin, les rayons ioniques de Al^{3+} et O^{2-} sont respectivement de 0,053 nm et 0,138 nm [WEA67].

Les charge efficaces des ions Al^{3+} et O^{2-} du corindon étant de +2,34 et -1,56 [KOT95] respectivement, les liaisons Al-O peuvent être considérées comme iono-covalentes dont le caractère ionique est dominant.

La structure électronique de l'alumine est à l'origine de la nature et de la composition des bandes d'énergie. Le bas de la bande de conduction de l'alumine résulte essentiellement d'états $Al(3s)$ et $Al(3p)$ alors que la bande de valence possède un caractère $O(2p)$ prédominant avec une petite contribution des états $Al(3s)$ et $Al(3p)$. Le haut de la bande de valence se compose principalement d'orbitales $O(2p)$ anti-liantes [HEI84]. Dans le cas de notre étude, c'est surtout la bande interdite qui présente le plus d'intérêt. La largeur du gap de l'alumine, mesurée par les méthodes optiques, varie de 7 à 10 eV selon les auteurs [WON95A]. Néanmoins, les valeurs autour de 7-8 eV sont certainement fausses et dues aux échantillons impurs. En général, la valeur de 9,5 eV est admise à la température ambiante. Cependant, le gap qui intervient dans les processus thermiques (le gap thermique) est inférieur à cette valeur de l'ordre de 1 eV [KRÖ83]. Par ailleurs, la largeur de la bande interdite dépend de la température. Kitazawa et al. [KIT74] ont décrit cette relation par la formule suivante :

$$E_g(\text{optique}) = 10,7 - 0,0024 \cdot T, \text{ où } T \text{ est la température en Kelvin}$$

3.2. Propriétés physico-chimiques, méthodes de préparation et applications

▪ Propriétés physico-chimiques

La propriété la plus remarquable de l'alumine- α est son inertie vis-à-vis des contraintes extérieures. L'alumine résiste bien aux attaques chimiques, mécaniques et thermiques. Par ailleurs, c'est un excellent isolant électrique et transparent dans un domaine optique très étendu. Les propriétés principales du corindon pur monocristallin sont regroupées dans le tableau I.5. Bien entendu, ces valeurs ne sont qu'indicatives car elles dépendent plus au moins de l'échantillon et souvent de la direction cristallographique dans laquelle la propriété est étudiée (anisotropie).

| | | |
|---|---|----------|
| Numéro atomique effectif (Z_{eff}) | 10,2 | [MCK95] |
| Masse molaire (g/mol) | 101,96 | [WEA67] |
| Densité (g/cm ³) | 3,98 | [WEA67] |
| Nombre d'atomes par unité de volume | $2,35 \cdot 10^{22}$ | [WEA67] |
| Abondance isotopique naturelle (%) | ${}^8\text{O}^{16}$: 99,76 ; ${}^{13}\text{Al}^{27}$: 100 | [WEA67] |
| Spin nucléaire | O^{16} : 0 ; Al^{27} : 5/2 | [COX72] |
| Energie de cohésion (eV) | 160 | [CAT82] |
| Energie de seuil de déplacement (eV) | Al : 20 ± 5 ; O : 65 ± 15 | [PEL94] |
| Température de fusion (°C) | 2050 | [WEA67] |
| Coefficient de dilatation à 25 °C (°C ⁻¹) | $5 \cdot 10^{-6}$ | [RSA] |
| Conductivité thermique (W/m°C) | 40 (à 25 °C), 18 (à 300 °C), 4 (à 1200 °C) | [RSA] |
| Chaleur spécifique (J/kg °C) | 750 | [RSA] |
| Indice de réfraction (à 589,3 nm) | 1,765 | [RSA] |
| Puissance dispersive (nf-nc) | 0,011; $\lambda_r=486,1$ nm ; $\lambda_c=656,3$ nm | [RSA] |
| Emissivité | < 0,02 à 880 °C; $\lambda=2,6$ à $3,7$ μm | [RSA] |
| Transmission | De 140 à 6000 nm (>85 % dans le visible) | [RSA] |
| Gap optique (eV) | ~ 9,5 | [WON95A] |
| Constante diélectrique | ~ 10 | [RSA] |
| Tangente d'angle de perte (à 25 °C) | < 10^{-3} | [RSA] |
| Résistance diélectrique à 60 Hz | $4\text{-}5 \cdot 10^6$ (V/m) | [RSA] |
| Résistivité (Ω·cm) | 10^{16} (à 25 °C), 10^{11} (à 300 °C) | [RSA] |
| Dureté Mohs | 9 | [RSA] |
| Dureté Knoop (kg/mm ²) | 1600-2200 | [RSA] |
| Module d'élasticité (GPa) | 440 | [RSA] |
| Module de rupture (Mpa) | 440 | [RSA] |
| Module de compression (GPa) | 190 | [RSA] |
| Résistance à la compression à 25 °C (GPa) | 2 | [RSA] |
| Résistance à la traction à 25 °C (Mpa) | 190 | [RSA] |
| Coefficient de Poisson | 0,30 | [RSA] |

Tableau I.5 : Propriétés générales de l'alumine-α (pure et monocristalline)
[RSA] : documents fournis par la société Rubis S.A. (Jarrie, France)

▪ Méthodes de préparation

Il existe différentes méthodes de préparation industrielles et de laboratoire des poudres d'alumine-α, telles que la déshydratation des matières premières (AlOOH ou Al(OH)₃), l'oxydation des feuilles d'aluminium, la calcination des gels, etc. Tous ces procédés conduisent en premier lieu à la formation d'alumines de transition qui donnent ensuite, par traitement thermique au-delà de 1000°C, la phase corindon [PAP97].

Les techniques de synthèse des monocristaux d'alumine font toutes intervenir une phase liquide (provenant de la poudre de corindon) refroidie lentement de façon à contrôler le gradient thermique entre les phases liquide et solide. Ces gradients thermiques radiaux et longitudinaux doivent être les plus faibles possibles. La différence de température entre le centre et la surface de la boule provoque la migration des impuretés au sein du film en fusion. La concentration des impuretés est ainsi plus importante à la périphérie du cristal. Le gradient thermique longitudinal se traduit par des contraintes résiduelles dues à la différence de dilatation. Elles sont éliminées par traitement thermique à haute température. De plus, si le procédé implique la présence d'un creuset, la dégradation de ce dernier apporte des impuretés supplémentaires au monocristal. Notons également que les propriétés des monocristaux

peuvent être largement influencées par la nature de l'atmosphère de croissance et par la teneur en dopants ajoutés [BIG96].

Enfin, les méthodes principales de croissance utilisées pour l'obtention des monocristaux de corindon (ou saphir ou rubis) sont les procédés de Verneuil et de Czochralski.

▪ *Applications*

Les applications de l'alumine- α sont très étendues. Celle-ci est utilisée dans des domaines très variés tels que :

- *L'optique* : fenêtres (UV-VIS-IR), lentilles, prismes, guides d'ondes, cristal de montres, cales étalon, bancs laser
- *Les lasers* : α -Al₂O₃:Cr et α -Al₂O₃:Ti
- *L'électronique* : isolants, substrats (semiconducteurs), porte-électrodes, passages étanches, lignes à retard
- *La mécanique* : paliers, pivots, roulements, buses, guide-fil, capteurs de pression, abrasifs, polisseurs
- *Le génie des procédés*: sondes et verreries pour les milieux corrosifs, gaines de protection, hublots de visée, sondes de température, fours (pièces réfractaires), substrats (catalyseurs)
- *La médecine* : implants, outils chirurgicaux
- *la dosimétrie des rayonnements (ionisants et UV)* : dosimètres thermoluminescents

4. DEFAUTS PONCTUELS DANS L'ALUMINE-ALPHA

Un très grand nombre de travaux a été consacré à l'étude des défauts ponctuels présents dans l'alumine car une partie importante des applications est influencée par leur présence.

4.1. Défauts intrinsèques dans l'alumine

L'alumine- α ne présente pas d'écarts à la stœchiométrie mesurables directement. Le caractère extrinsèque du matériau est tel que même pour les alumines dites de haute pureté (>99,999 % de pureté), les concentrations en défauts sont régies par les impuretés [KRÖ83, MAC84]. Ceci est sans doute dû à la très grande stabilité physico-chimique de l'alumine. Bien entendu, on peut observer divers défauts intrinsèques (lacunes, interstitiels) dans l'alumine, mais ce sont des défauts de compensation et non des défauts créés directement par l'agitation thermique.

Les recherches concernant les défauts intrinsèques dans l'alumine peuvent être regroupées en deux grandes catégories : spectroscopiques et thermodynamiques. Cependant, il existe très peu de travaux qui s'appuient sur les deux approches à la fois.

Etudes spectroscopiques [CRA82, SUM84a] : les défauts sont créés par traitements thermiques (sous oxygène ou sous vide), par dopage (par des ions di- ou tétravalents) ou en irradiant des échantillons par des particules (neutrons, protons, électrons, etc.). Ensuite, ils sont étudiés par des méthodes optiques (absorption, luminescence) et paramagnétiques (RPE, ENDOR). Enfin, les mesures sont corrélées par les modèles (et calculs) de la structure électronique. Puisque la structure de l'alumine est rhomboédrique, les spectres (optiques et paramagnétiques) sont souvent anisotropes et par conséquent, leur observation dans différentes directions peut corroborer le modèle de défaut proposé. Grâce aux études optiques, nous avons des modèles assez bien développés sur la structure et les propriétés des lacunes d'oxygène (centre F, F⁺, F₂, etc.). Les lacunes d'aluminium ont également été mises en

évidence par des mesures de RPE. Cependant, les données spectroscopiques et les calculs théoriques sur les interstitiels sont moins fréquents et plus incertains.

Etudes thermodynamiques : les propriétés de conductivité et de diffusion, sensibles à la présence de défauts sont mesurées en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la température ou de la concentration en impuretés. Ensuite, des modèles quasi-chimiques exprimant les concentrations en défauts ponctuels en fonction de ces paramètres sont développés pour expliquer les variations de la conductivité électrique. Le type de désordre dominant et son énergie de formation et de migration peuvent ainsi être déterminés. A notre connaissance, les recherches de Kröger et al. [DUT75, MOH77, MOH78, KRÖ83] menées entre les années 75 et 85 sont les plus complètes sur ce sujet.

▪ Les lacunes anioniques

Le défaut lacunaire le plus simple est la lacune d'oxygène n'ayant piégé aucun électron et que l'on appelle centre F^{2+} . Une bande d'absorption autour de 7,0 eV (avec une force d'oscillateur $f = 0,2$) a été attribuée aux centres F^{2+} par Abramov et al. [ABR78], mais cette hypothèse n'a pas été confirmée par d'autres travaux.

Si la lacune d'oxygène piège un ou deux électrons, elle est notée centre F^+ ou centre F, respectivement. Ces deux centres se forment par coloration soustractive (à haute température (~2000 °C) en présence du graphite) [LEE78, AKS93a] ou par irradiation (neutrons, électrons, protons, ions) [LEE77a, CRA82, JAR96]. Les centres F et F^+ créés par bombardement ne sont pas stables et leur concentration commence à décliner à partir de 200 et de 400 °C respectivement [EVA78, DRA79]. Les centres créés à haute température restent stables jusqu'à ~1300 °C dans l'air [LEE78].

La structure électronique (figure I.7) et les transitions optiques (tableau I.6) des deux centres sont connues. Le centre F possède une large bande d'absorption (1S→1P) à 6,05 eV. L'excitation dans cette bande donne une émission centrée à 3,0 eV (3P→1S). Comme c'est une transition interdite, cette émission a un déclin relativement lent (36 ms) [AKS98]. Sous excitation des centres F, on observe également une photoconductivité (même à 10 K) [JEF81, SUM84b] et une augmentation des bandes d'absorption des centres F^+ à 4,8 et 5,4 eV, c'est-à-dire la photoionisation des centres F ($F \rightarrow F^+ + e^-$) ; les électrons qui quittent les centres F étant piégés par les divers pièges à électron dans le matériau.

| centre (transition) | bande d'absorption | | | | bande d'émission | | | | | | | |
|------------------------|--------------------|----------|------|------|------------------|----------|----|------------|-----------|-------------------|-----|-----------------|
| | E | Γ | A | f | E | Γ | S | Γ_0 | $h\omega$ | $\tau_R \nu_0$ | W | τ_R |
| F (1S→1P) | 6.05 | 0.68 | 0.92 | 1.3 | | | | | | | | |
| F^+ (1A→2B) | ~ 6.2 | ? | ? | ? | | | | | | | | |
| F^+ (1A→2A) | 5.41 | 0.32 | 0.17 | 0.65 | | | | | | | | |
| F^+ (1A→1B) | 4.85 | 0.41 | 1.35 | 0.65 | | | | | | | | |
| F (3P→1S) | | | | | 3.0 | 0.36 | 15 | 0.36 | 350 | $4 \cdot 10^{12}$ | 1.1 | $36 \cdot 10^6$ |
| F^+ (1B→1A) | | | | | 3.8 | 0.34 | 11 | 0.34 | 400 | $4 \cdot 10^4$ | 0.4 | < 7 |

E (eV) : énergie à l'intensité maximale à 77 K

A : rapport d'anisotropie

Γ_0 (eV) : largeur à mi-hauteur à 0 K

W (eV) : énergie d'activation du processus non-radiatif

ν_0 (ns^{-1}) : facteur de fréquence du processus non-radiatif

Γ (eV) : largeur à mi-hauteur à 77 K

f : force d'oscillateur

$h\omega$ (cm^{-1}) : énergie de phonons dans l'état excité

S : facteur de Huang-Rhys

τ_R (ns) : durée de vie de l'état excité à 77 K

Tableau I.6 : Transitions optiques des centres F et F^+ [LEE77a, 79, EVA78, 80, BRE80]

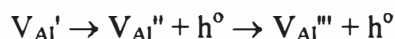
Quant aux centres F^+ , ils possèdent 3 bandes d'absorption centrées à 4.8, 5.4, et 6.2 eV [EVA78], cette dernière bande étant imbriquée dans la large bande des centres F. L'excitation des centres F^+ entraîne une émission à 3,8 eV, mais une éventuelle photoconductivité n'a pas été clairement mise en évidence.

Plusieurs hypothèses [SUM84b] concernant l'existence de centres F (lacunes d'oxygène avec trois électrons piégés) ont été émises, mais ces hypothèses n'ont pas encore été vérifiées. Kotomin et al. [STA94, KOT95] ont calculé par la méthode INDO (méthode de la mécanique quantique) les niveaux d'énergie de ce centre et ont montré qu'il n'est stable qu'à basse température (< 125 K).

Les centres de type F peuvent se combiner avec d'autres défauts en formant des défauts complexes. Ceux-ci se forment à haute température. Leur énergie de liaison peut être assez importante s'il y a une attraction coulombienne entre les défauts ou si les contraintes introduites par les défauts (impuretés de grande taille) diminuent [MAC84]. Deux catégories d'associations ont été trouvées dans l'alumine : les centres de type F_{cat} et les centres de type F_2 . Les centres F_{cat}^+ sont composés d'une impureté divalente (Mg^{2+} , Ca^{2+} le plus souvent) et d'une lacune d'oxygène non-ionisée. Ces centres peuvent piéger un ou deux électrons donnant naissance aux centres F_{cat} et F_{cat}^- respectivement. Les bandes d'émission qui apparaissent entre 290 et 310 nm sont souvent associées aux différents types de centres F_{cat} [KUL81, KOT95]. Des associations de lacunes (centres F_2 , F_2^+ , F_2^{2+}) ont été observées dans des cristaux irradiés avec des particules à haute énergie (neutrons, etc.) [EVA80, CRA82, POG87, EVA94b, KOT95]. Cependant, s'ils sont présents dans des cristaux non-irradiés, leur influence semble négligeable.

▪ *Lacunes cationiques*

Le centre le plus simple est une lacune d'aluminium n'ayant capturé aucun trou (V_{Al}'''). Ce type de centre peut piéger un, deux ou trois trous qui sont localisés chacun sur un des six ions oxygènes (O^{2-}) adjacents à la lacune. Lee et Cox [COX71-72, LEE76-77b] ont identifié les centres V_{Al}'' et V_{Al}' par des mesures de RPE. Les lacunes d'aluminium (V_{Al}''') ont été créées en chauffant l'échantillon à haute température (1350 °C) dans l'air. Ensuite par irradiation γ , elles ont été transformées en centres V_{Al}' . Ces derniers cèdent les deux trous en deux étapes et se transforment en V_{Al}'' et V_{Al}''' à 390 K et 550 K respectivement :



Les centres de type V_{Al} ayant piégé un ou deux trous sont associés également à l'apparition d'une large bande d'absorption centrée autour de 410 nm.

Lorsqu'un centre V_{Al}''' est adjacent à un ion OH^- , on obtient un centre (V_{Al}''', H_i°) qui est également noté (d'après la dénomination des centres colorés) : V_{OH}^{2-} . Ce type de défaut a été identifié par spectroscopie infrarouge par Turner [TUR75]. Si ce centre piège un trou, il y a formation d'un centre V_{OH}^- auquel un signal RPE a été attribué par Lee [LEE77b]. Ce signal disparaît autour de 420 K, ce qui correspond au dépiégeage du trou.

Enfin, il est souvent supposé que les lacunes d'aluminium forment des complexes avec des défauts dont la charge efficace est positive [LAG98], mais de telles associations n'ont pas été clairement mises en évidence par les méthodes spectroscopiques.

▪ *Interstitials*

Les spectres des interstitiels d'aluminium ont été observés par Cox [COX72] dans des échantillons irradiés aux neutrons. Le modèle proposé comprend un ion Al deux fois ionisé ($Al_i^{\circ\circ}$) placé dans un interstice octaédrique normalement vide. L'électron célibataire n'est pas

entièrement localisé sur ce site interstitiel qui forme plutôt une sorte de molécule (Al_2O_3). D'autre part, Evans [EVA80] et Springis [SPR84] ont observé, dans l'alumine irradiée par des neutrons, une bande d'absorption autour de 4,1 eV et la bande d'émission correspondante à 2,45 eV. Ces transitions ont été attribuées aux centres Al_i° . Plus tard, des transitions similaires ont été mises en évidence dans l'alumine préparée dans des conditions fortement réductrices ce qui a amené Kristianpoller et al. [KRI98a-b] à suggérer qu'il s'agit de centres identiques. N'oublions pas cependant que les durées de vie de l'émission à 2,45 eV dans les cristaux "réduits" et dans les cristaux irradiés aux neutrons se sont révélées très différentes [EVA80, PET96a].

Quant aux interstitiels de l'oxygène, ils se créent certainement dans des cristaux irradiés aux neutrons, mais leur existence n'est pas clairement mise en évidence par les méthodes spectroscopiques. Gamble [GAM65] et Bartram [BAR65] ont attribué un signal RPE ($S=3/2$) aux interstitiels d'ion O^- , mais leur attribution ne fait pas l'unanimité [COX72].

▪ *The modynamiq e des défa ts intrinsèq es*

Le type de désordre prédominant dans l'alumine n'est pas clairement établi. Les méthodes expérimentales sont très difficiles à réaliser (à cause des températures élevées) et à interpréter (à cause de l'effet des diverses impuretés). Les calculs théoriques semblent plus prometteurs mais ils ne sont pas encore suffisamment précis (tableau I.7).

| Référence: | [JAC93] | [VAL99] | [CAT82] | [DIE75] | [MOH78] |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| Lacune d'aluminium | 55,4 | 55,1 | 61,0 | 54,3 | - |
| Lacune d'oxygène | 24,6 | 23,7 | 21,7 | 24,1 | - |
| Oxygène interstitiel | -14,4 | -13,5 | -5,2 | -10,1 | - |
| Aluminium interstitiel | -42,5 | -39,3 | -47,0 | -34,4 | - |
| Energie de cohésion du cristal | -160,2 | -159,3 | -161,9 | -156,7 | - |
| Désordre Schottky | 4,9 | 4,4 | 5,0 | 5,7 | 5,9 ; 7,0 |
| Désordre Frenkel (Al^{3+}) | 6,4 | 7,9 | 7,0 | 10,0 | 7,1 ; 8,6 |
| Désordre Frenkel (O^{2-}) | 5,1 | 5,1 | 8,3 | 7,0 | 5,4 ; 6,3 |

Tableau I.7 : Energie de formation (eV/nombre de défauts) des principaux défauts et désordres dans l'alumine. Valeurs calculées [JAC93 - DIE75] et expérimentales [MOH78].

Néanmoins, ces mesures et calculs thermodynamiques nous permettent de tirer quelques conclusions :

L'énergie de formation des désordres intrinsèques est très élevée et par suite, leur concentration "intrinsèque" est très faible. Par conséquent, la teneur en défauts est déterminée par les impuretés même dans les matériaux très purs. Par ailleurs, l'énergie de formation des défauts interstitiels est inférieure à celle des lacunes. Bien que de tels défauts soient très peu observés par les méthodes spectroscopiques, ils doivent exister dans l'alumine. Enfin, Mackrodt [MAC84] a déterminé également les énergies d'association de certains défauts. Il s'est aperçu qu'elles sont très élevées entre les défauts dont la charge est opposée; la formation des agrégats entre de tels défauts est donc favorable.

4.2. Défauts extrinsèques dans l'alumine

Dans l'alumine, on peut rencontrer un grand nombre d'espèces étrangères dont la nature et la teneur dépendent fortement du procédé de fabrication. L'analyse des impuretés à l'état de trace (souvent quelques ppm) dans les alumines thermoluminescentes est un problème délicat. Les

techniques adaptées sont donc très sophistiquées et souvent difficiles à mettre en œuvre ou à interpréter. Nous décrivons dans l'Annexe 3 les méthodes d'analyse les plus souvent utilisées et également les résultats de quelques expériences menées dans notre laboratoire à Budapest.

L'influence des impuretés (dopants) sur les propriétés thermoluminescentes de l'alumine est considérable. Dans notre étude, nous n'allons considérer que les cations qui se placent, le plus souvent, en substitution de l'ion aluminium. Nous allons les classer en trois catégories suivant leur degré d'oxydation par rapport à Al^{3+} .

▪ *Les cations isovalents*

On rencontre le plus souvent dans l'alumine les ions Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} et Ti^{3+} . Ces ions peuvent être donneurs, accepteurs ou bien amphotères.

Ils ne créent pas de défauts (lacunes ou interstitiels) de compensation. Leur rayon ionique, différent de celui de Al^{3+} , induit par contre des contraintes dans le réseau. Pour diminuer ces contraintes, il y a soit la formation de dislocations, soit celle d'agrégats (paire d'impuretés Cr^{3+} - Cr^{3+} ou associations lacune-impureté, ...), voire précipitations de nouvelles phases [MAC84].

Le plus visible est certainement le Cr^{3+} qui est un activateur dont l'émission est composée d'une raie dédoublée autour de 693 nm [LAP91]. Grâce à cette émission très intense, le Cr^{3+} peut être détecté dans l'alumine même en quantité très faible (inférieure au ppm). Les propriétés du chrome, ainsi que celles du titane et du fer seront discutées en détail dans le chapitre V.

▪ *Les cations mono et bivalents*

Ce sont par exemple les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Il est souvent admis que ces impuretés sont des accepteurs (pièges à trous) [KRÖ83]. Dans le cas des métaux de transition, le piégeage des trous s'effectue par la perte d'un électron 3d. Quant aux autres ions, ils ne cèdent pas d'électrons, mais c'est leur entourage (les ions O^{2-}) qui localise le trou [GAM64].

Par ailleurs, leur charge efficace étant négative (s'ils se substituent aux ions Al^{3+}), de nouveaux défauts vont se créer pour assurer l'électroneutralité du cristal. Ces défauts de compensation sont soit des lacunes d'oxygène ($\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$) soit des ions aluminium en position interstitielle ($\text{Al}_i^{\circ\circ\circ}$) ou bien le même ion en position interstitielle (autocompensation) [CAT82]. D'après les données bibliographiques souvent contradictoires, il est très difficile de trancher entre tous les mécanismes possibles de compensation.

Certains métaux de transition bivalents (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) sont également cités comme centres poison car ces ions, même en faible concentration, absorbent toute émission, y compris la leur, de telle façon qu'aucune transition radiative n'ait lieu [MAR79].

Les éléments alcalins (Na^+ , K^+) sont souvent rencontrés dans l'alumine (suivant le procédé de préparation), mais ils se précipitent plutôt en surface ou dans les phases secondaires à cause de leur grande taille (0.097 et 0.133 pm de rayon respectivement). L'ion Li^+ (0.068 pm) a été étudié par RPE et s'est révélé comme piège à trou (tableau I.9). Le cas le plus étudié est certainement l'ion Mg^{2+} qui, substitué à Al^{3+} , se comporte en piège à trou [COX71, KUL79]. De plus, il provoque l'apparition des centres de type F_{Mg} [KUL81].

▪ *Les cations tétravalents*

La substitution de Al^{3+} par un ion de charge 4+ (Ti^{4+} , Si^{4+} , Zr^{4+}) entraîne un excès de charge positive. Afin de compenser cette charge positive, de nouveaux défauts tels que des lacunes d'aluminium (V_{Al}''') et des ions oxygène en position interstitielle (O_i'') vont se créer [LAG98]. Ces ions constituent des états donneurs, c'est-à-dire des pièges à électron [KRÖ83].

4.3. Transitions optiques et paramagnétiques dans l'alumine

Compte tenu de sa large bande interdite, l'alumine- α est transparente à la lumière dans un domaine très étendu. Dans l'UV lointain elle présente une bande d'absorption d'origine excitonique autour de 9,25 eV (135 nm) et le seuil de l'absorption fondamentale (transition entre la bande de valence et la bande de conduction) se trouve autour de 9,5 eV (130 nm). Dans l'infrarouge, un seuil d'absorption (dû aux vibrations Al-O) apparaît autour de 0,21 eV (6000 nm, 1670 cm^{-1}). Ainsi, toutes les bandes d'absorption observées entre 0,21 et 9,25 eV sont dues aux défauts ponctuels (intrinsèques ou extrinsèques). Certains de ces centres sont également impliqués dans le phénomène de luminescence.

Les principales transitions optiques observées dans l'alumine sont reportées dans le tableau I.8. Nous retenons trois publications qui résument la base de nos connaissances sur les transitions optiques de l'alumine :

- McClure [MCC62] résume l'absorption des impuretés due aux champs cristallins,
- Tippins [TIP70] résume l'absorption des impuretés de type transfert de charge,
- Evans [EVA94b] passe en revue les résultats sur les centres de type F.

| centre | absorption (nm) | émission (nm) | réf. |
|---|-------------------------------|---------------|-----------------|
| $V_{O}^{\circ\circ}$ (centre F^{2+}) | 180 | - | [ABR78] |
| V_{O}° (centre F^+) | 200, 225, 255 | 335 | [EVA78] |
| V_{O}^{\times} (centre F) | 205 | 415 | [LEE79] |
| $(V_{O}^{\circ\circ}, Mg_{Al}')^{\circ}$ (centre F_{Mg}^+) | ? | 290 | [KUL81] |
| $(V_{O}^{\circ}, Mg_{Al}')^{\circ}$ (centre F_{Mg}) | 220, 255 | 310 | [KUL81] |
| $(V_{O}^{\times}, V_{O}^{\times})$ (centre F_2) | 300 | 320 | [EVA94B] |
| $(V_{O}^{\circ}, V_{O}^{\times})^{\circ}$ (centre F_2^+) | 355 | 380 | [EVA94B] |
| $(V_{O}^{\circ}, V_{O}^{\circ\circ})^{\circ\circ}$ (centre F_2^{2+}) | 450 | 560 | [EVA94B] |
| V_{Al}' et V_{Al}'' | 410 (large, complexe bande) | - | [TUR75] |
| Ti_{Al}° (Ti^{4+}) | 250 | 420 | [EVA94A] |
| Ti_{Al}^{\times} (Ti^{3+}) | 180, 485-550 (dédoublée) | 740 | [EVA94A] |
| Va_{Al}° (V^{4+}) | 250, 350, 425-490 (dédoublée) | 640 | [MEY93] |
| Va_{Al}^{\times} (V^{3+}) | 215, 320, 400, 570 | - | [TIP70, MCC62] |
| Cr_{Al}^{\times} (Cr^{3+}) | 180, 250, 400, 550 | 694 | [LAP91] |
| Mn_{Al}° (Mn^{4+}) | 205, 250, 325, 480 | 675 | [GES62, TIP70] |
| Mn_{Al}^{\times} (Mn^{3+}) | 300, 485-535 (dédoublée) | - | [TIP70] |
| Fe_{Al}^{\times} (Fe^{3+}) | 195, 260 | 570 | [TIP70] [BIG96] |
| Fe_{Al}' (Fe^{2+}) | 625, 877 | - | [MOO94] |
| Co_{Al}^{\times} (Co^{3+}) | 435, 645 | - | [MCC62] |
| Co_{Al}' (Co^{2+}) | 440, 465, 1100 | - | [MUL66] |
| Ni_{Al}^{\times} (Ni^{3+}) | 175, 275, 395, 500, 605 | - | [MUL66] |
| Ni_{Al}' (Ni^{2+}) | 400, 555 | - | [TIP70, MCC62] |
| Ga_{Al}^{\times} (Ga^{3+}) | 145 | 220, 240, 270 | [JAN83] |
| Mg_{Al}^{\times} (Mg^{3+}) | 480 | - | [WAN83] |
| Al_i° | 300 | 510 | [SPR84] |

Tableau I.8 : Principaux centres d'absorption et d'émission dans l'alumine- α
(En italique : les données non-confirmées.)

L'alumine pure n'est pas paramagnétique et ne donne donc aucun signal en RPE. Cependant, certains défauts (métaux de transition, terres rares, centres colorés ayant piégé un électron ou un trou) possèdent des électrons célibataires et peuvent être caractérisés dans l'alumine par

cette méthode. Le tableau I.9 récapitule les principales données bibliographiques relatives aux centres paramagnétiques dans l'alumine.

| centre | S | isotope, a.n. (%) | I | g_z ($g_{//}$) | g_y (g_{\perp}) | g_x (g_{\perp}) | D (cm^{-1}) | T | référence |
|---|-----|---|---------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-----------|
| $\text{Ti}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Ti}^{3+})$ | 1/2 | ^{47}Ti , 7.4 ^{49}Ti , 5.4 | 5/2 7/2 | 1.067 | < 0.1 | < 0.1 | - | HL | [YAM94] |
| $\text{V}_{\text{Al}}^{\circ} (\text{V}^{4+})$ | 1/2 | ^{51}V , 100 | 7/2 | 1.97 | 1.97 | 1.97 | - | A | [LAM60] |
| $\text{V}_{\text{Al}}^{\times} (\text{V}^{3+})$ | 1 | ^{51}V , 100 | 7/2 | 1.915 | 1.910 | 1.910 | 8.25 | HL | [JOY69] |
| $\text{V}_{\text{Al}}' (\text{V}^{2+})$ | 3/2 | ^{51}V , 100 | 7/2 | 1.991 | 1.991 | 1.991 | -0.1585 | A | [LAM60] |
| $\text{Cr}_{\text{Al}}^{\circ} (\text{Cr}^{4+})$ | 2 | ^{53}Cr , 9.5 | 3/2 | 1.90 | ? | ? | 7 | HL | [HOS64] |
| $\text{Cr}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Cr}^{3+})$ | 3/2 | ^{53}Cr , 9.5 | 3/2 | 2.003 | 2.00 | 2.00 | 0.193 | A | [GEU56] |
| $\text{Mn}_{\text{Al}}^{\circ} (\text{Mn}^{4+})$ | 3/2 | ^{55}Mn , 100 | 5/2 | 1.9937 | 1.9937 | 1.9937 | -0.1957 | A | [GES62] |
| $\text{Mn}_{\text{Al}}' (\text{Mn}^{2+})$ | 5/2 | ^{55}Mn , 100 | 5/2 | 2.0017 | 2.0000 | 2.0000 | 0.194 | A | [LOW60] |
| $\text{Fe}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Fe}^{3+})$ | 5/2 | ^{57}Fe , 2 | 1/2 | $g = 2,003$ | | | 0.1679 | A | [ORT68] |
| $\text{Co}_{\text{Al}}' (\text{Co}^{2+})$ | 3/2 | ^{59}Co , 100 | 7/2 | 2.292 | 4.947 | 4.947 | ? | HL | [TOW65] |
| $\text{Ni}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Ni}^{3+})$ | 1/2 | ^{61}Ni , 1 | 3/2 | $g = 2,146$ | | | - | HL | [ORT68] |
| $\text{Ni}_{\text{Al}}' (\text{Ni}^{2+})$ | 1 | ^{61}Ni , 1 | 3/2 | 2.196 | 2.187 | 2.187 | -1.312 | A | [MAR62] |
| $\text{Cu}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Cu}^{3+})$ | 1 | 63 et ^{65}Cu , 100 | 3/2 | 2.0788 | 2.0772 | 2.0772 | -0.1884 | A | [BLU63] |
| $\text{Al}_i^{\circ\circ}$ | 1/2 | ^{27}Al , 100 | 5/2 | $g \approx 2$ | | | - | A | [COX72] |
| $(\text{V}_{\text{Al}}'', \text{H}_i^{\circ})'$ | 1/2 | trou(s) localisé(s) sur les ions O^{2-} | | $g \approx 2$ | | | - | A | [LEE77B] |
| V_{Al}'' | 1/2 | | 2.003 | 2.013 | 2.020 | - | A | [LEE77B] | |
| V_{Al}' | 1 | | $g \approx 2$ | | | 0,1135 | A | [LEE77B] | |
| $\text{Mg}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Mg}^{3+})$ | 1/2 | | 2.003 | 2.016 | 2.030 | - | A | [COX71] | |
| $\text{Li}_{\text{Al}}' (\text{Li}^{2+})$ | 1/2 | | 2.003 | 2.014 | 2.023 | - | AL | [COX71] | |
| $\text{Li}_{\text{Al}}^{\times} (\text{Li}^{3+})$ | 1 | | $g \approx 2$ | | | 0,1006 | AL | [COX71] | |

Tableau I.9 : Paramètres RPE des principaux centres paramagnétiques dans l'alumine- α
S : spin, a.n. : abondance naturelle de l'isotope, I : spin nucléaire, g et D : paramètres RPE,
T : température de l'observation, A : ambiante, AL : azote liquide, HL : hélium liquide

Remarques sur le tableau :

- Seuls les isotopes dont $I > 0$ et a.n. $\geq 1\%$ sont signalés.
- Rappelons les termes Zeeman ($\beta\mathbf{H}g\mathbf{S}$) et structure fine (SDS) de l'Hamiltonien de spin effectif [COX72], où β est le magnéton de Bohr, \mathbf{H} est le champ magnétique appliqué, \mathbf{S} est le spin effectif, \mathbf{g} et \mathbf{D} sont des tenseurs de couplage. Les axes principaux du tenseur \mathbf{g} sont g_x , g_y et g_z .
- Dans le cas des centres du tableau I.9, la symétrie est axiale (C_3). Par conséquent :
 - $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{//}$, où g_{\perp} signifie que la direction de \mathbf{H} est perpendiculaire à l'axe C_3 et $g_{//}$ correspond au cas où \mathbf{H} est parallèle à l'axe C_3
 - le tenseur \mathbf{D} peut être décrit à l'aide d'un seul scalaire D car $D_x = D_y = -D_z/2 = -D/3$.

5. THERMOLUMINESCENCE DANS L'ALUMINE-ALPHA

5.1. Quelques repères historiques

Les propriétés thermoluminescentes de l'alumine sont étudiées depuis les années 50. Ce matériau a d'ailleurs été l'un des premiers proposés pour la dosimétrie par thermoluminescence [RIE57]. A partir des années 70, de nouvelles formes d'alumine ont été élaborées exclusivement pour des applications dosimétriques :

- Des poudres d'alumine dopées aux Si et Ti ont été conçues par Mehta [MEH76, 79, 82] dans des conditions oxydantes. Le matériau le plus sensible a été obtenu en ajoutant 300 ppm de Si et 10 ppm de Ti et est proposé pour la dosimétrie des rayonnements gamma et UV.
- Des pastilles (frittées dans l'air) d'alumine dopée aux Mg et Y ont été développées dans l'Institut des Isotopes en Hongrie [OSV80, 90, PET90, RAN86]. Ce type de dosimètre peut être utilisé dans le domaine des doses élevées (accidents, irradiation des aliments, etc.).
- Portal [POR80] décrit une alumine préparée par électrofusion contenant des impuretés : Na, Si, Ti, Fe. L'intérêt de ce produit est qu'il présente des pics intenses à haute température qui peuvent être utilisés en dosimétrie à haute température.
- Une poudre d'alumine commercialisée par la firme Desmarquest (France) a été retenue pour la mise au point de tissus dosimétriques par le LPES-CRESA [ALE89, LAP90, BEN96, 97]. L'élément sensible, la poudre d'alumine, est étalée et fixée sur le vêtement (en coton), ce qui permet, en cas d'irradiation accidentelle, de reconstituer la cartographie de la dose absorbée.
- Plusieurs études ont été menées sur les propriétés thermoluminescentes du rubis (α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$) [MAR64, NOV66, NIK75, GOV76, LAP91, PAP99]. Cependant, le pic de TL caractéristique des rubis autour de 300 °C avec une émission rouge (695 nm) n'est pas favorable pour les mesures dosimétriques à cause de l'interférence avec l'émission d'incandescence du four.
- Enfin, les saphirs et rubis de joaillerie et des montres peuvent être utilisés en cas d'accident pour la dosimétrie rétrospective [OSV80].

Il semble cependant que, malgré de nombreuses recherches effectuées sur ce matériau, l'usage de l'alumine en dosimétrie des rayonnements ionisants a été assez peu développé jusqu'à l'apparition en 1989 de l'alumine préparée dans des conditions fortement réductrices, appelée $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ et commercialisée sous le nom de TLD-500 (Bicron et Harshaw, USA). Cette forme, développée par Akselrod et Kortov [AKS90a-c, 93a], possède une sensibilité 40 à 60 fois supérieure à celle du TLD-100 (dosimètre de référence). Elle présente un intérêt particulier pour la dosimétrie de l'environnement [MCK95] et des rayonnements à faible pénétration [AKS91, MCK95]. Grâce à ses propriétés remarquables, le TLD-500 fait l'objet d'un nombre croissant de recherches (tableau I.10).

| | 1982 | 1986 | 1989 | 1992 | 1995 | 1998 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Al_2O_3 | 1 % | 5 % | 7 % | 8 % | 21 % | 16 % |
| LiF | 52 % | 46 % | 47 % | 58 % | 50 % | 64 % |
| CaSO_4 | 19 % | 22 % | 17 % | 13 % | 11 % | 9 % |
| $\text{Mg}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 12 % | 11 % | 11 % | 8 % | 4 % | 2 % |
| CaF_2 | 11 % | 12 % | 11 % | 9 % | 11 % | 8 % |
| BeO | 5 % | 5 % | 7 % | 4 % | 3 % | 1 % |
| Σ : | 84 | 83 | 133 | 94 | 147 | 130 |

Tableau I.10 : "L'état de l'art" : nombre de publications aux congrès "Solid State Dosimetry", portant sur les études relatives aux plus importants matériaux dosimétriques

Parallèlement au développement des matériaux dosimétriques, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la compréhension des phénomènes mis en jeu. Ce travail a été inspiré par l'identification spectroscopique des divers défauts ponctuels dans l'alumine. Tout d'abord, les divers types de lacunes d'aluminium ont été identifiés comme pièges à trou et corrélés aux pics de TL autour de 390, 420 et 500 K [Lee76, 77b]. Par la suite, Cooke et al. [COO78, 81, 84] ont identifié les principaux centres émetteurs dans l'alumine (centre F, F⁺ et Cr³⁺). Sur la base des spectres d'émission, Cooke [COO78, 81, 84] et Kulis [KUL79, 80] ont proposé des modèles de TL permettant de distinguer les pièges à électron et les pièges à trou. La TL a été corrélée à la CTS et l'EETS par les mesures simultanées de ces phénomènes au LPES-CRESA [BIN94, 97, GUI98A, 98B, 99] ce qui a permis de proposer des modèles théoriques originaux. Un phénomène de phototransfert de TL, CTS et EETS a aussi été mis en évidence au même laboratoire [LAP85, 93, IAC86, 90, SAY88, ALE89, ADD90, BOU93].

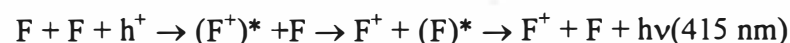
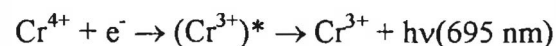
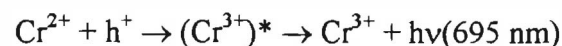
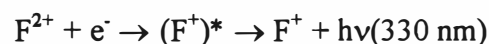
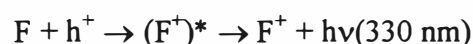
5.2. Mécanismes de TL proposés

En 1984, Summers [SUM84a] a publié un article de revue qui constitue un bon article de base. De nouvelles données, surtout en ce qui concerne l'alumine Al₂O₃:C, ont été discutées dans l'ouvrage de McKeever et al [MCK95]. Nous allons récapituler les points les plus importants :

Tout d'abord, les rayonnements ionisants (γ , X) et UV ne créent pas de défauts ponctuels dans l'alumine car les énergies nécessaires pour déplacer les ions sont très élevées [PEL94]. Le seul processus conduisant à la TL est l'ionisation des défauts existants dans le cristal.

Bien entendu, la nature et la concentration de ces défauts dépendent fortement des conditions de fabrication de l'alumine. Nous avons déjà constaté que divers défauts (lacunes et interstitiels) peuvent être créés en fonction de la nature de l'atmosphère dans laquelle l'alumine est élaborée. Ceci a pour conséquence que les alumines préparées dans des conditions oxydantes ou réductrices produisent des courbes de TL souvent très distinctes [SUM84A]. En outre, les propriétés thermoluminescentes sont aussi fortement influencées par la présence d'impuretés [PAP96, 97, 99].

Rappelons que deux types de défauts interviennent dans les mécanismes de TL : les centres pièges et les centres d'émission. Ces derniers sont plus connus. Nous pouvons en recenser trois : F, F⁺ et Cr³⁺. Le mécanisme d'émission de TL est lié à la relaxation des centres excités. Les états excités peuvent être obtenus par capture d'un électron ou d'un trou relâché par un piège. Dans le cas de l'alumine les mécanismes proposés sont [SUM84A] :



Les centres de piégeage sont beaucoup moins connus et toujours sujets à discussion. Après irradiation X à la température de l'azote liquide, les courbes de TL de l'alumine présentent un

certain nombre de pics que l'on a habitude de répertorier par la nomenclature suivante : A (100 K), B (230 K), B' (280 K), C' (310 K), C (360 K), D (410 K), D' (440 K), E (530 K), E' (590 K), F (725 K) et G (910 K) [LAP88]. Bien entendu, la position de ces pics dépend des conditions expérimentales. Celles-ci peuvent expliquer un décalage systématique en température. De plus, des pics supplémentaires peuvent apparaître (impuretés, etc.) qui ne sont pas encore classés. Chacun de ces pics de TL est l'image d'un défaut ponctuel agissant en centre de piégeage. Le tableau I.11 résume l'état des connaissances de ces niveaux pièges [SUM84a, MCK95].

| pic | énergie d'activation | facteur de fréquence | T_m (K) ($q \cong 1$ K/s) | charge piégée | piège | référence |
|-----|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------|----------------|---|-----------|
| A | 0,2-0,3 eV | $\sim 10^7$ s ⁻¹ | 100 | h ^o | ? | [IAC93] |
| B | 0,56 eV | $\sim 10^{11}$ s ⁻¹ | 230 | h ^o | Mg _{Al} ^x | [COO81] |
| B' | 0,72 eV | $\sim 10^{12}$ s ⁻¹ | 280 | e ⁻ | ? | [COO81] |
| C' | ? | ? | 310 | ? | ? | [IAC93] |
| C | 1,05 eV | $\sim 10^{12}$ s ⁻¹ | 360 | h ^o | V _{Al} ' | [COO78] |
| D | 1,22 eV | $\sim 10^{14}$ s ⁻¹ | 410 | h ^o | (V _{Al} ', H _i ^o) | [SUM84a] |
| D' | 1,38 eV | $\sim 10^{17}$ s ⁻¹ | 440 | ? | ? | [KIT94] |
| E | 1,65 | $\sim 10^{15}$ s ⁻¹ | 530 | h ^o | V _{Al} '' | [SUM84a] |
| E' | 1,55 eV | $\sim 10^{11}$ s ⁻¹ | 590 | ? | Cr | [NIK75] |
| F | 2,5 eV | 10^{15} - 10^{16} s ⁻¹ | 725 | ? | ? | [POR78] |
| G | 2,8 eV | 10^{14} - 10^{15} s ⁻¹ | 910 | ? | ? | [POR78] |

Tableau I.11 : Pics de TL dans l'alumine-alpha

5.3. Caractéristiques dosimétriques

Utilisé depuis quelques années, le TLD-500 (Al₂O₃:C) possède des qualités indéniables pour la dosimétrie des rayonnements ionisants surtout dans des applications où les doses sont très faibles. Nous allons donc discuter uniquement les caractéristiques de cette forme d'alumines dosimétriques. En ce qui concerne les autres, nous renvoyons aux références de la partie I.5.1.

▪ Pic dosimétrique

Le pic dosimétrique (pic D') du TLD-500 (figure I.8) est situé autour de 440 K (à une vitesse de chauffage de 1 K/s). Cette température est suffisamment élevée pour que l'information reste stockée pendant une longue période à l'ambiante, mais elle est suffisamment basse pour ne pas être perturbée par l'incandescence du four. Comme le pic est isolé, ni préchauffage ni déconvolution ne sont nécessaires. Le spectre d'émission de ce pic se compose principalement d'une large bande centrée autour de 420 nm due aux centres F. Cette émission est parfaitement adaptée aux gammes de mesure des photomultiplicateurs utilisés en dosimétrie.

▪ Réponse en fonction de l'énergie et de la nature de rayonnements

Le TLD-500 est extrêmement sensible aux rayonnements électromagnétiques (γ , X). Cependant, son numéro atomique efficace étant de 10,2, la variation de sa réponse en fonction de l'énergie des photons est importante. Pour les énergies inférieures à ~ 100 keV, où prédomine l'effet photoélectrique, son coefficient d'absorption massique en énergie augmente considérablement lorsque l'énergie du rayonnement diminue. Par exemple à 30 keV, sa sensibilité est supérieure d'un facteur de 3 à celle obtenue à 1,25 MeV. Son utilisation est donc limitée pour la dosimétrie des rayonnements de forte énergie et en l'absence de

rayonnement diffusé (en proportion importante). Néanmoins, cette dépendance en fonction de l'énergie peut être réduite en utilisant des filtres en plomb. [POR78, AKS90b]

En général, l'alumine-alpha est très peu sensible aux neutrons rapides et très faiblement aux neutrons thermiques (au moins par rapport aux autres matériaux dosimétriques). C'est la raison pour laquelle elle est utilisée pour la détection des rayonnements électromagnétiques dans les champs de neutrons. [POR78, KLE96, OSV99, BEN97]

La détection des rayonnements β peu pénétrants doit être effectuée à l'aide de détecteurs minces. Etant très sensible aux rayonnements β , le TLD-500 peut être utilisé dans ce but. Pour cela, des dosimètres ont été développés sous forme de couches minces. [AKS91, MCK95]

Enfin, compte tenu du phénomène de phototransfert [AKS93b, COL96], il est également possible d'utiliser le TLD-500 en dosimétrie des rayonnements UV.

▪ *Sensibilité, seuil de détection, réponse en fonction de la dose*

Le TLD-500 est 40 à 60 fois plus sensible que le TLD-100 (LiF:Mg,Ti) [AKS93a]. Notons cependant que ce rapport dépend fortement de l'appareillage et des réglages. En fait, c'est son seuil de détection qui est particulièrement intéressant. Dans des conditions bien contrôlées, la dose minimale détectable est voisine de 300 nGy [MCK95]. Sa réponse en fonction de la dose est linéaire entre 10^{-6} et 1 Gy, suivie par une partie supralinéaire et une saturation autour de 30 Gy.

▪ *Influence des conditions de stockage*

Le TLD-500 est très résistant aux conditions atmosphériques (température, humidité, etc.). Son fading thermique est inférieur à 5 % sur une période d'un an [AKS90a]. En revanche, il est très sensible à la lumière [AKS90a, EMF96]. L'action de la lumière (naturelle ou fluorescente) se manifeste de deux façons : fading optique et photostimulation de la TL (par phototransfert). Cependant, c'est grâce à cette sensibilité élevée à la lumière que le TLD-500 a fait l'objet d'un développement industriel important pour la dosimétrie OSL (luminescence photostimulée) [MCK99].

▪ *Influence des conditions de lecture*

Un des avantages du TLD-500 est qu'il peut être utilisé sans faire de recuits fastidieux comme pour le TLD-100. Une simple lecture jusqu'à 700 °C (où 300 °C lorsque les doses sont faibles) est suffisante pour rétablir l'état initial des défauts [AKS90a]. Il se pose cependant le problème de la vitesse de lecture. On note, en effet, que la réponse de TL, c'est-à-dire l'aire du pic dosimétrique obtenue pour une dose donnée, diminue régulièrement quand la vitesse de chauffage augmente [KOR94, 96b]. Ainsi, on observe une diminution d'un facteur 20 lorsque la vitesse de chauffe augmente de 1 à 50 °C/s [KIT94]. Outre la chute du rendement de TL, ce phénomène peut également devenir source d'erreur si le cycle thermique n'est pas suffisamment reproductible. Ce phénomène d'extinction thermique de la TL sera analysé plus en détail dans la partie III.5 de notre étude.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET

TRAITEMENT DES DONNEES

1. DISPOSITIFS DE THERMOLUMINESCENCE

1.1. TL à basse température (TLBT)

Le domaine d'investigation de ce dispositif s'étend de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il se compose d'un four placé dans une enceinte sous vide secondaire, d'un double système d'irradiation et enfin d'un système de détection (figure II.1). L'échantillon est fixé sur une matrice en cuivre dans laquelle sont montés : l'élément chauffant, le thermocouple et un serpentin assurant la circulation de l'azote liquide pour le refroidissement. L'élément chauffant et son unité de programmation permettent de réguler la montée en température de façon linéaire. Une simple rotation de la matrice permet de placer l'échantillon verticalement pour l'irradiation X (à travers une fenêtre en Al) ou pour l'excitation UV (à travers un hublot en silice). La lecture s'effectue en position horizontale de l'échantillon. Le système de détection est constitué d'un photomultiplicateur (Philips XP-2018B) de réponse spectrale (S13) s'étendant de 150 à 650 nm (figure II.2) et d'un picoampèremètre (Keithley 414S) associé à un micro-ordinateur. Un porte-filtres permet d'interposer des filtres interférentiels entre l'échantillon et le photomultiplicateur. Enfin un groupe de pompage permet d'atteindre un vide secondaire de $\sim 10^{-3}$ Pa dans l'enceinte.

1.2. TL à haute température (TLHT)

Son domaine d'investigation s'étend de l'ambiante à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est constituée d'une unité de chauffage et d'une unité de mesure (figure II.3). L'échantillon est placé sur un ruban résistif dans lequel est fixé un thermocouple. Le ruban résistif constitue l'élément chauffant. Ce dernier et son unité de programmation permettent de réguler la montée en température de façon linéaire. Le signal est détecté par un photomultiplicateur (XP-2262B, Philips) de réponse spectrale s'étendant de 300 à 600 nm (figure II.4) et d'un lecteur associé à un micro-ordinateur. Un porte-filtres permet d'interposer des filtres interférentiels (tableau II.1) ou atténuateurs entre l'échantillon et le photomultiplicateur. Aux températures supérieures à $\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'incandescence du four devient trop intense par rapport à l'émission de l'échantillon. Pour isoler cette émission, l'utilisation de ces filtres devient inévitable.

| | | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Transmission ($T_{r_{\max}}$) en % | 16 | 23 | 35 | 38 | 35 | 45 | 48 | 70 | 68 |
| Longueur d'onde à $T_{r_{\max}}$ en nm | 310 | 342 | 371 | 401 | 414 | 451 | 482 | 511 | 539 |
| Largeur à mi-hauteur en nm | 10 | | | | | | | | |

Tableau II.1 : Caractéristiques des filtres interférentiels utilisés en TLHT

1.3. Analyse spectrale de la TL

Lors du chauffage de l'échantillon pré-irradié, le nombre et l'énergie des photons émis sont détectés par un analyseur optique multi-canal (AOM). Cet appareil (figure II.5) se compose d'un faisceau de fibres optiques (en silice), d'un spectrographe (250 IS, CHROMEX, distance focale : 250 mm) et d'un détecteur à matrice CCD (LN/CCD-1100PB-UV/AR, Princeton Instruments) refroidi à 160 K dont la réponse spectrale s'étend de 200 à 1100 nm (figure II.6). Le contrôle des paramètres du spectromètre et l'acquisition sont assurés par un micro-ordinateur.

Afin d'étudier les émissions de TL entre 300 et 750 nm, les conditions expérimentales retenues sont les suivantes : réseau: 150 traits/mm, centré à 523 nm ; fente d'entrée : 2 mm ;

durée d'acquisition : 1 s. Pour l'étalonnage de l'appareillage, nous avons utilisé les raies d'une lampe à vapeur de mercure (Vilber Lourmat 4C), ce qui nous assure une précision de ± 1 nm. Les spectres ainsi obtenus ne sont pas corrigés par la réponse spectrale du système.

Dans le cas des pics de TL à haute température (> 300 °C), l'incandescence du four vient perturber la détection de la répartition spectrale des pics par l'AOM. Cette perturbation est accentuée par l'utilisation du réseau du monochromateur qui fait apparaître les spectres des divers ordres. Pour éviter ce phénomène, nous avons enregistré l'émission des pics de TL à haute température à travers les différents filtres interférentiels (tableau II.1). En tenant compte de la transmission des filtres, le spectre d'émission est ainsi reconstitué.

1.4. Dispositifs d'irradiation

▪ L'excitation UV

Nous avons utilisé une lampe à deutérium (G.03, 6316 Oriel, 50 W) dont le spectre d'émission continu couvre le domaine spectral de 200 à 600 nm (figure II. 7). Dans certains cas, un filtre interférentiel (tableau II.2.) a été intercalé entre la lampe et l'échantillon afin de sélectionner une gamme spectrale.

| Transmission ($T_{r_{max}}$) (%) | Longueur d'onde à $T_{r_{max}}$ (nm) | largeur à mi-hauteur (nm) |
|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| 29 | 206 | 24 |
| 12 | 230 | 10 |
| 12 | 250 | 10 |
| 23 | 258 | 21 |
| 27 | 284 | 23 |
| 24 | 308 | 22 |
| 24 | 320 | 23 |
| 32 | 335 | 26 |
| 27 | 347 | 14 |
| 24 | 365 | 25 |
| 28 | 375 | 19 |
| 30 | 391 | 22 |
| 35 | 416 | 20 |
| 58 | 432 | 7 |
| 41 | 445 | 17 |
| 49 | 462 | 17 |
| 42 | 488 | 15 |
| 41 | 498 | 18 |
| 48 | 506 | 15 |

Tableau II.2 : Caractéristiques des filtres interférentiels utilisés

▪ Irradiations X

Pour les expériences de TLBT, l'irradiation X est dispensée par un tube (Philips) à anticathode de tungstène/cuivre, alimenté sous 45 kV et 2 mA. Le débit de Kerma dans l'air, dans les conditions expérimentales est de 0,59 Gy/min. Pour toutes les autres expériences, nous avons utilisé un tube à anticathode de cuivre (Inel, modèle IRG 3000) alimenté sous 45 kV. Le débit de Kerma dans l'air peut être ajusté entre quelques Gy/min et quelques kGy/min par la variation du courant appliqué.

- Sources β

Nous avons utilisé deux sources de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dont le débit de dose dans les conditions expérimentales est respectivement de 0,16 Gy/min et de 0,185 mGy/min.

- Source γ

Nous avons pu disposer d'une source de ^{60}Co dont le débit de dose dans les conditions expérimentales est de 4,5 kGy/h.

1.5. Evaluation des paramètres de cinétique

Pour évaluer les paramètres (E, s, b) des courbes de TL, nous avons utilisé deux méthodes (dont les principes ont déjà été discutés dans la partie I.2.4) :

- La méthode de Chen [CHE81]

L'énergie d'activation E est obtenue par la relation :

$$E = c_{\alpha}(kT_m^2/\alpha) - b_{\alpha}(2kT_m)$$

où l'indice α représente τ , δ ou ω (figure II.8) et T_m est mesurée à $q = 0,5$ K/s.

Les valeurs des coefficients c_{α} et b_{α} (pour un ordre de cinétique quelconque) sont reportées dans le tableau II.3.

| α | c_{α} | b_{α} |
|----------|-----------------------------|----------------------------|
| τ | $1,51 + 3,0(\mu_g - 0,42)$ | $1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$ |
| δ | $0,98 + 7,3(\mu_g - 0,42)$ | 0 |
| ω | $2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$ | 1 |

Tableau II.3 : Valeurs de c_{α} et b_{α}

La méthode permet en outre d'évaluer l'ordre b de la cinétique en déterminant le facteur μ_g à partir de la courbe $b = f(\mu_g)$ tracée sur la figure II.8. Quant au facteur de fréquence s, il est donné, connaissant déjà E et b, par :

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

- Déconvolution des courbes de TL

Le logiciel utilisé a été mis au point par Kitis et al. [KIT98] pour des pics du premier ordre et ensuite généralisé pour les ordres de cinétique quelconques dans notre laboratoire par K. Berkane. L'équation du pic théorique utilisée dans le cas de l'ordre général est :

$$I(T) = I_m b^{b-1} \exp\left[\frac{-E}{kT} \frac{T - T_m}{T} \right] \left((b-1) \left(1 - \frac{2kT}{E} \right) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left[\frac{-E}{kT} \frac{T - T_m}{T} \right] + 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right)^{-b-1}$$

Les valeurs initiales de I_m (intensité maximale) et de T_m (température maximale) sont obtenues directement à partir des courbes de TL, tandis que celles de E et b sont estimées par la méthode de Chen. Une fois E et b déterminés, nous pouvons également calculer la valeur de s.

2. SPECTROMETRIE DE L'ABSORPTION UV-VIS

Le spectrophotomètre Cary-500 (Varian) utilisé est un appareil à double faisceau. L'un est le faisceau de référence (dans notre travail, il traverse l'air) et l'autre traverse l'échantillon. Les spectres ont toujours été enregistrés dans les mêmes conditions, entre 190 et 800 nm avec une vitesse de balayage de 620 nm/min, à température ambiante. La limite de détection est d'environ 0,01 en densité optique (D_0).

La déconvolution des bandes d'absorption (ainsi que les bandes d'émission en photoluminescence) a été réalisée à l'aide du logiciel Origin 5.0 (Microcal Software Inc.). Les bandes, données en énergie, ont été déconvoluées en gaussiennes :

$$I = \sum_{i=1}^n [I_{0i} + I_{\max,i} \cdot \exp(-0,5 \cdot ((E - E_{\max,i}) / \Gamma_i)^2)]$$

De cette manière, on obtient directement la position ($E_{\max,i}$) en eV, la largeur à mi-hauteur (Γ_i) en eV et l'amplitude ($I_{\max,i}$) en D_0 du "pic i" même si les pics sont enchevêtrés.

Pour étudier la variation de l'absorption des cristaux en fonction de la température, nous les avons monté dans un cryostat (DN-1754, Oxford Instruments) sous vide primaire (figure II.9).

Pendant la mesure, le vide a été maintenu à l'aide d'une pompe à sorption (zéolite). L'échantillon est ensuite refroidi à -196 °C par circulation d'azote liquide, puis chauffé jusqu'à une température choisie (maximum 330 °C) à une vitesse de chauffage constante. La variation de l'absorption de l'échantillon peut être enregistrée à 5 longueurs d'onde simultanément. Outre l'échantillon, le faisceau traverse également les deux fenêtres (en silice) du cryostat. Cependant, nous n'avons pas corrigé l'absorption par celle des hublots car nous n'avons étudié que les variations et, bien entendu, l'absorption des hublots ne change pas lorsqu'on chauffe l'échantillon. Dans certains cas, l'échantillon a été irradié aux UV par la lampe à deutérium à 77 K à travers les fenêtres du cryostat.

Dans le cas des poudres, nous ne pouvons pas travailler en transmission. Nous avons donc utilisé la technique de réflexion diffuse. Dans ce cas, le spectrophotomètre Cary-500 est muni d'un dispositif (sphère) de réflexion diffuse. La poudre déposée sur un support d'aluminium est maintenue par un hublot en quartz. Un faisceau incident de lumière monochromatique arrivant sur l'échantillon est diffusé à sa surface. Cette réflexion diffuse de la lumière est intégrée par la sphère en Téflon et la valeur de la densité optique est extraite du signal par un algorithme de Kubelka-Munk [MAR79]. Les spectres sont enregistrés par rapport à une référence en Téflon dans le domaine 250 - 2500 nm à la température ambiante.

3. DISPOSITIFS DE PHOTOLUMINESCENCE

Nous avons utilisé trois dispositifs de photoluminescence (PL) permettant :

- l'enregistrement des spectres d'émission et des spectres d'excitation
- l'étude de la PL en fonction de la température
- l'étude de la durée de vie de la PL.

3.1. PL : spectre d'émission et d'excitation

Le dispositif est représenté à la figure II.10. Les caractéristiques spectrales (figure II.11) de la lampe à xénon (Oriol-6261, 450 W) nous permettent de travailler de 200 à 800 nm. Etant

données les variations importantes de l'intensité d'excitation entre 200 et 400 nm, les spectres d'excitation dans ce domaine ont été corrigés par la répartition spectrale de la lampe.

Le faisceau de la lampe est collimaté et rendu monochromatique par interposition d'un monochromateur à réseau de diffraction (H25, Jobin-Yvon) et de filtres interférentiels. Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur sont toutes les deux ouvertes à 3 mm. Les filtres utilisés sont de marque MTO ou Oriel de largeur à mi-hauteur comprise entre 10 et 20 nm et de transmission 30 à 50 %. L'ensemble des filtres permet de couvrir le domaine spectral 200 - 800 nm.

Ce faisceau incident est réfléchi à la surface de l'échantillon (à température ambiante). Notons que les échantillons monocristallins sont placés face à la lumière d'excitation et nous observons l'émission par la tranche (effet de guide de lumière). Cependant dans le cas des poudres, l'échantillon (une couche de poudre sous hublot en silice) est positionné sous un angle de 35 à 40° par rapport à la lumière d'excitation et nous observons l'émission sous l'angle correspondant (55-50°), de façon à éliminer la réflexion directe du faisceau d'excitation.

L'émission de l'échantillon est focalisée et passe à travers un filtre passe-haut (permettant d'éliminer au maximum la lumière d'excitation) avant d'être envoyée sur la fente d'entrée (1 mm) du monochromateur d'analyse (H25, Jobin-Yvon). Un photomultiplicateur (R928, Hamamatsu avec une photocathode S20K) de réponse spectrale s'étalant de 150 à 800 nm (figure II.12) convertit l'information sous forme d'un signal électrique lequel est amplifié par un picoampèremètre (Keithley 485) puis envoyé vers un enregistreur (Setaram). Dans le cas d'émissions de longueurs d'onde supérieures à 600 nm, les spectres d'émission ont été corrigés par la réponse spectrale du PM.

3.2. PL : spectre d'émission à différentes températures

Le dispositif de mesures (figure II.13) se compose des éléments déjà décrits (AOM, cryostat, ...). Nous avons monté l'échantillon dans le cryostat DN-1754 sous vide primaire et nous l'avons chauffé jusqu'à 600 K. L'échantillon a été placé face à la lumière d'excitation (lampe à deutérium G.03 + filtre interférentiel) et nous avons observé la luminescence par la tranche (effet de guide de lumière). Cette émission a été détectée par le même dispositif (AOM) que nous avons utilisé pour l'analyse spectrale de la TL. La lumière excitatrice a été éliminée à l'aide d'un filtre passe-haut. Par la suite, nous avons refroidi l'échantillon à 550 K (par circulation d'azote liquide) et nous l'avons re-excité. Ainsi, de proche en proche nous avons enregistré la photoluminescence entre 600 et 100 K par pas de 50 K.

3.3. PL : durée de vie de l'émission

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents à l'Université Claude Bernard de Lyon avec l'aide de Messieurs G. Panczer et C. Dujardin. Nous avons utilisé deux dispositifs (que l'on qualifiera de "rapide" ou de "lent") : un pour les déclins rapides (ns- μ s) et l'autre pour les déclins lents (μ s-ms). Les deux dispositifs sont présentés sur la figure II.14.

▪ dispositif "rapide"

L'échantillon, fixé verticalement sur l'élément chauffant d'un four Leybold, est excité sous une incidence de $\sim 20^\circ$. La source est une lampe à impulsions (IBH 5000F, à azote ou à hélium, impulsion : ~ 1 ns) dont le domaine d'excitation est fixé par un filtre interférentiel. Les

photons d'émission sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur rapide (Philips, 2020Q) muni d'un filtre interférentiel approprié pour éliminer la lumière excitatrice. Afin de mesurer les profils de déclin de fluorescence, nous utilisons la méthode dite "START-STOP". Le signal START est enclenché par la synchronisation de la lampe, le signal STOP est obtenu dès qu'un photon est détecté par le PM. L'intervalle de temps entre le START et le STOP est converti en une tension par le convertisseur temps-amplitude (CTA). Le signal est ensuite envoyé vers un analyseur multicanal que nous avons préalablement calibré en temps (54,5 ps/canal) pour réaliser un histogramme d'amplitude. A chaque impulsion d'excitation, nous avons au mieux un photon détecté, il est donc indispensable de travailler à une fréquence d'excitation élevée (8 kHz). Nous avons introduit un retard artificiel pour compenser le retard électronique et visualiser ainsi l'ensemble du profil du déclin sur 2048 canaux.

▪ *dispositif "lent"*

Le schéma du dispositif est semblable au précédent, mais nous utilisons une lampe xénon (W3101, Chelsea Instruments, impulsion : $\sim 3 \mu\text{s}$, fréquence : 5Hz) et l'intervalle de temps START-STOP n'est pas converti en tension, mais détecté et enregistré directement par l'analyseur multicanal (SR-430, Stanford Research Systems).

4. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Coordination de l'Université Paul Sabatier à Toulouse avec l'aide de Monsieur A. Mari. Les spectres ont été enregistrés par un spectromètre RPE BRUKER ESP3000 soit à température ambiante soit à basse température ($\sim 100 \text{ K}$). Cet appareil fonctionne dans la bande X à une fréquence de 9,45 GHz. Les échantillons ont été fixés avec une colle organique au bout d'un tube en quartz et ensuite introduits dans la cavité micro-onde toujours à la même profondeur. La position de l'axe cristallographique c par rapport à la direction du champ magnétique (H) a été contrôlée à l'aide d'un goniomètre qui nous a assuré une précision de $\pm 1^\circ$. Le tube et la colle n'avaient pas d'absorption dans les conditions de mesures. Cependant la cavité a présenté une absorption faible qui a été systématiquement retranchée des spectres des échantillons. Tous les spectres ont été enregistrés entre 1 et 7000 Gauss.

5. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Ces expériences ont été réalisées au Département de Chimie Nucléaire de l'Université Eötvös Loránd à Budapest avec l'aide de Monsieur Z. Homonnay. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure II.15. Il s'agit d'un spectromètre WISSEL qui fonctionne en mode "accélération constante" à température ambiante. Il est constitué d'une source γ de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, d'un moteur relié à l'unité de commande, d'un détecteur γ et d'un analyseur multicanal. Ce dernier enregistre le signal en fonction de la vitesse de la source. La vitesse est ensuite transformée en énergie par le principe de l'effet Doppler et à l'aide d'un échantillon standard ($\alpha\text{-Fe}$) dont le spectre est connu. Enfin, les spectres sont ajustés par une combinaison linéique des courbes lorentziennes à l'aide du logiciel MössWinn 3.0.

6. SPECTROSCOPIE D'ANNIHILATION DES POSITRONS

Ces expériences ont été réalisées au Département de Chimie Nucléaire de l'Université Eötvös Loránd à Budapest avec l'aide de Monsieur K. Süvegh. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante à l'aide du dispositif expérimental présenté sur la figure II. 16.

L'échantillon est coupé en deux morceaux qui sont positionnés chacun sur un des deux côtés de la source des positrons. La source ($^{22}\text{NaCl}$) est disposée entre deux feuilles du "kapton".

Le déclin d'un noyau ^{22}Na donne un positron qui pénètre dans l'échantillon et un photon- γ (1,28 MeV) qu'on appelle prompt γ . Ce photon, détecté par l'un des deux scintillateurs, donnera le signal START pour le convertisseur temps-amplitude.

Le positron s'annihile dans le matériau avec une certaine durée de vie (100 ps - 100 ns). L'énergie de l'annihilation est libérée sous forme de deux photons γ (0,51 MeV chacun). Un de ces photons d'annihilation, détecté par le deuxième scintillateur, donnera le signal STOP pour le convertisseur temps-amplitude (CTA). Notons que l'activité ($5 \cdot 10^5$ Bq) de la source de positrons est choisie de façon que l'arrivée du photon d'annihilation précède (statistiquement) le départ du prochain prompt γ .

Le signal est ensuite envoyé vers l'analyseur multicanal que nous avons préalablement calibré en temps pour réaliser un histogramme d'amplitude représentant le déclin des positrons.

La résolution du système est d'environ 200 ps. Puisque ce temps est du même ordre de grandeur que les déclins les plus rapides, la courbe de résolution de l'appareil joue un rôle très important. En effet, le spectre mesuré (P) est une convolution du spectre (déclin) des positrons (S) et de la courbe de résolution (G) :

$$P(t) = G(t) \otimes S(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) S(t - \tau) d\tau$$

Le déclin des positrons peut être décrit par une exponentielle :

$$S(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$$

où λ est la constante de déclin à partir de laquelle on peut définir la durée de vie moyenne des positrons : $\tau = 1/\lambda$.

Dans la réalité, la situation est encore plus compliquée car la courbe de déclin est, en général, une somme d'exponentielles :

$$S(t) = \sum_{i=1}^n \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t)$$

où I_i représente le poids relatif de l'exponentielle correspondante. λ_i est la constante qui caractérise un certain type de déclin ($\tau_i = 1/\lambda_i$). (Par exemple: annihilation dans le volume ou dans des lacunes ou dans des pores macroscopiques.) Théoriquement, n est le nombre des divers états des positrons (libre, piégé, etc.), mais dans la pratique n ne peut pas être supérieur à quatre car une somme des exponentielles ne peut être déconvoluée raisonnablement qu'en quatre composantes au maximum.

En résumé, le traitement des spectres mesurés (P) consiste à évaluer les valeurs τ_i et I_i qui correspondent respectivement à la durée de vie moyenne et au nombre des positrons dans l'état i . Dans notre cas, cette déconvolution a été réalisée à l'aide d'un logiciel commercial, le code RESOLUTION [KIR81].

CHAPITRE III

ETUDE DES CRISTAUX INITIAUX

est impossible

Dans ce chapitre nous allons caractériser des monocristaux n'ayant subi aucun traitement thermique. Nous les appellerons cristaux initiaux, bien que nous ignorons si les échantillons ont subi un recuit après leur croissance.

Après une description générale de ces cristaux, nous allons d'abord étudier leurs propriétés optiques (absorption et luminescence) et ensuite les propriétés thermoluminescentes.

Cette étude a deux objectifs :

- définir un état de référence pour caractériser les possibles effets des traitements thermiques (dont nous montrerons la complexité au chapitre IV). Les cristaux initiaux constitueront cet état de référence.
- obtenir des données utiles à l'identification des pics de TL et à l'interprétation de certaines propriétés dosimétriques. Nos cristaux ont, en effet, des propriétés semblables à celles du TLD-500 dont nous avons vu, dans le premier chapitre, qu'il présente un intérêt particulier pour la dosimétrie des rayonnements ionisants.

A partir de ces expériences, nous allons discuter le mécanisme des pics de TL. Nous allons montrer qu'il y a une interdépendance assez complexe entre les divers centres. Dans ce contexte, nous allons étudier plus particulièrement l'interaction du piège dosimétrique avec les autres pièges ainsi que le phénomène de l'extinction thermique de la TL.

1. MISE EN FORME, PROPRIETES GENERALES

Les échantillons décrits dans ce chapitre sont des monocristaux d'alumine-alpha purs d'origine russe et commercialisés par la société Inmas-Mechatronica (Budapest, Hongrie). Le procédé de fabrication de ces monocristaux est un secret industriel. La caractérisation de ces cristaux va cependant nous révéler que l'atmosphère de croissance était certainement très réductrice.

Les cristaux de départ se présentaient sous forme de lames à faces parallèles d'épaisseur 1 mm et d'une surface de l'ordre de 4 cm². Nous avons été contraints de les scinder en morceaux plus petits afin de les adapter aux divers appareillages de mesure. Puisque le découpage du corindon est assez difficile en raison de sa grande dureté, nous avons employé une scie à fil diamanté.

A l'exception de certains cristaux n'ayant subi aucun polissage afin de garder leur surface originale, tous les autres ont subi les mêmes phases de préparation :

- polissage avec une pâte diamantée de granulométrie 0,25 µm,
- nettoyage par ultrasons dans un bain d'acétone,
- recuit sous argon à 1000 °C pendant 2 heures.

pourquoi ?

Leur teneur en impuretés étant faible, l'analyse chimique des cristaux a été une tâche délicate. Elle a été réalisée à l'Institut de Technologie Nucléaire de l'Université Technique de Budapest par activation neutronique (AN). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.1. Les principales impuretés sont donc le sodium (190 ppm) et le fer (48 ppm). On note une faible teneur en chrome (3,3 ppm), zinc (1,7 ppm) et molybdène (0,8 ppm), ce dernier provenant probablement du creuset utilisé pour la croissance. N'oublions pas de noter que certains éléments tels que le titane, le silicium et le magnésium, souvent rencontrés dans l'alumine, sont mal détectés par la méthode AN.

| Impureté | Ce | Co | Cr | Fe | La | Mo | Na | Sb | Sc | Sm | Ta | U | Zn |
|---------------|-----|-----|------|-------|----|-----|--------|-----|-----|-----|----|-----|------|
| Concentration | 140 | 140 | 3300 | 48000 | 55 | 830 | 190000 | 9,3 | 2,5 | 3,6 | 60 | 105 | 1700 |
| Erreur (ng/g) | 10 | 20 | 70 | 3000 | 2 | 20 | 10000 | 0,3 | 0,6 | 0,1 | 10 | 5 | 120 |

Tableau III.1 : Concentration en ppb (ng/g) des impuretés détectées dans un cristal initial par activation neutronique

L'orientation cristallographique des cristaux a été déterminée par deux méthodes indépendantes : par diffraction des rayons X (par L. Fábíán au Département de Diffraction des Rayons X de l'Institut Chimique de l'Académie des Sciences, à Budapest) et à l'aide d'un polariscope (par J.P. Pupin à l'Institut de Géologie de l'UNSA). Les deux méthodes ont donné le même résultat : les cristaux ont été coupés de sorte que les axes cristallographiques c et a forment deux arêtes perpendiculaires des lames (figure III. 1).

2. CARACTERISATION OPTIQUE : ABSORPTION ET PHOTOLUMINESCENCE

D'une manière générale, les méthodes optiques permettent de déceler la présence de certains défauts ponctuels, même en faibles quantités. De plus, ces techniques peuvent donner des renseignements complémentaires sur la structure électronique de ces défauts.

Dans l'alumine, plusieurs transitions optiques - que nous avons passées en revue dans la partie I.4 de cette étude - sont connues et identifiées. C'est pourquoi nous avons utilisé ces méthodes pour mettre en évidence les défauts présents dans nos cristaux initiaux. Or, ces défauts peuvent intervenir dans le processus de TL comme sites de piégeage ou de recombinaison. Afin de suivre le piégeage, le dépiégeage et la recombinaison des charges, nous avons également étudié l'effet des irradiations ionisantes et des vidages thermiques (jusqu'à 1000 °C) sur les propriétés optiques. Ces résultats seront corrélés à la thermoluminescence dans la partie III.3.

L'absorption des cristaux a été enregistrée par un spectromètre Cary-500 (cf. partie II.2) et les spectres de photoluminescence ont été obtenus par les montages expérimentaux décrits dans les parties II.3.1 et II.3.2.

2.1. Absorption optique

A température ambiante, les cristaux présentent quatre bandes d'absorption autour de 205, 230, 260 et 520 nm (figure III.2a). Cette dernière est très faible et diffuse. Conformément aux données de la littérature (tableau I.8), ces bandes sont à attribuer aux transitions des centres F, F⁺ et des ions Ti³⁺. (Ces hypothèses seront confortées par des mesures de fluorescence.) La bande d'absorption du centre F⁺ située à 200 nm n'est pas observée ici, mais nous pensons qu'elle est noyée dans la large bande centrée à 205 nm relative aux centres F. Afin d'améliorer la résolution des bandes, nous avons enregistré l'absorption des cristaux à basse température (77 K). Le résultat immédiat est l'apparition très nette des bandes des centres F⁺ situées aux environs de 225 nm et 255 nm (figure III.2b). Bien que nous n'ayons pas corrigé ce dernier spectre par la relativement faible absorption des fenêtres, l'évolution des bandes en fonction de la température de l'échantillon nous a confirmé qu'il s'agit bien des bandes dues à l'échantillon exclusivement.

Nous avons estimé la concentration des centres F, F⁺ et du Ti³⁺ en utilisant la relation de Smakula [MAR79] :

$$N = 1,29 \cdot 10^{17} \frac{n \cdot 2,3 \cdot D_0 \cdot \Gamma}{(n^2 + 2)^2 \cdot f \cdot d}$$

avec :

N : concentration des centres (cm^{-3}), Γ : largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption (eV),
d : épaisseur de l'échantillon (cm), n : indice de réfraction du matériau, f : force d'oscillateur,
 D_0 : densité optique à l'intensité maximale de la bande.

Dans le cas du corindon, l'indice de réfraction peut être calculé pour un domaine spectral donné par la relation établie par Abramov et al. [ABR78] :

$$n^2 - 1 = \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}$$

où les coefficients A_i et λ_i ($i = 1,2,3$) valent respectivement : $A_1 = 1,0238$, $A_2 = 1,0583$, $A_3 = 5,2808$, $\lambda_1 = 0,06145$, $\lambda_2 = 0,1107$, $\lambda_3 = 17,9266$ et λ est donné en μm .

En substituant les valeurs de n ainsi calculées et les valeurs de f et Γ données par la littérature [MCC62, EVA78], nous obtenons les relations suivantes pour les trois types de défauts :

- N (centre F) = $9,6 \cdot 10^{15} \cdot D_0/d$ (D_0 mesurée à 205 nm)
- N (centre F^+) = $1,2 \cdot 10^{16} \cdot D_0/d$ (D_0 mesurée à 260 nm)
- N (Ti^{3+}) = $7,1 \cdot 10^{17} \cdot D_0/d$ (D_0 mesurée à 480 nm)

Dans le cas de nos cristaux, nous obtenons les valeurs suivantes :

- N (centre F) $\cong 6 \cdot 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cong 4\text{-}6 \text{ ppm}$ (par ion O^{2-})
- N (centre F^+) $\cong 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cong 0,3 \text{ ppm}$ (par ion O^{2-})
- N (Ti^{3+}) $\cong 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cong 3 \text{ ppm}$ (par ion Al^{3+})

Notons que ces valeurs sont très approximatives du fait que les bandes d'absorption ne sont pas bien résolues (interférence avec l'absorption des impuretés - Fe, Cr, etc. (tableau I.8)) et que nous n'avons pas corrigé les valeurs de D_0 par les pertes par réflexion. De toute manière, les concentrations des centres F et F^+ sont très élevées et la comparaison avec les données bibliographiques [AKS93b] confirme que nos cristaux ont été fabriqués dans des conditions très réductrices.

2.2. Photoluminescence

A. Centres F

L'illumination des échantillons avec un faisceau monochromatique à 205 nm, c'est-à-dire dans la bande d'absorption attribuée aux centres F, provoque une large ($\Gamma = 0,41 \text{ eV}$) émission bleue, centrée autour de 420 nm (2,95 eV) (figure III.3). Ces paramètres sont caractéristiques de l'émission des centres F (tableau I.6). De plus, nous pouvons déjà noter que le déclin mesuré de cette émission (42 ms) correspond assez bien à la durée de vie de 36 ms donnée dans la littérature (tableau I.6).

Le spectre d'excitation (non-corrigé) correspondant à l'émission à 420 nm est également donné à la figure III.3. Il présente deux composants à 220 et 260 nm. La bande d'excitation (non-corrigée) à 220 nm ne coïncide pas avec la bande d'absorption à 205 nm. On peut néanmoins montrer que si on tient compte de la répartition spectrale de la lampe d'excitation (forte atténuation aux basses longueurs d'onde (figure II.11)), cette bande correspond aux centres F qui absorbent vers 205 nm. Quant à la bande d'excitation à 260 nm, elle semble être due aux centres F^+ et son apparition provient du chevauchement des émissions des centres F et F^+ à 420 nm.

B. Centres F^+

L'excitation dans la bande d'absorption à 260 nm donne l'émission bien connue (tableau I.6) des centres F^+ : une large bande ($\Gamma = 0,43$ eV) centrée autour de 335 nm (3,71 eV) (figure III.4). Nous remarquons néanmoins que le maximum de cette bande est légèrement décalé par rapport à celui observé à 3,78 eV par Evans et al. [EVA78]. Ceci ne provient pas d'une erreur expérimentale car nous avons confirmé la position de la bande par un autre montage de photoluminescence (cf. II.3.2.).

Le spectre d'excitation de cette émission est constitué de deux bandes situées vers 260 et 230 nm, mais cette dernière ne devient visible qu'après la correction des spectres par la répartition spectrale de la lampe d'excitation. La bande d'excitation des centres F^+ qui se trouve autour de 200 nm n'est pas mise en évidence, probablement à cause de la faible efficacité de la lampe d'excitation dans ce domaine.

C. Cr^{3+}

Le spectre d'émission caractéristique du Cr^{3+} a pu être réalisé par excitation à 416 nm et est présenté sur la figure III.5. On observe la raie principale (doublet R) vers 693 nm (1,79 eV) autour de laquelle on trouve des raies satellites beaucoup moins intenses (Annexe 4). Dans ce domaine spectral, nous évitons d'exciter le Ti^{3+} et l'émission du Cr^{3+} est bien isolée. Par contre, le spectre d'excitation du Cr^{3+} ne peut pas être enregistré à cause de l'interférence avec le Ti^{3+} . Cependant, la largeur de la raie étant très faible ($\sim 0,015$ eV), l'émission du Cr^{3+} est très caractéristique et l'enregistrement du spectre d'excitation n'est pas nécessaire pour son identification.

D. Ti^{3+}

L'excitation dans la bande d'absorption à 520 nm produit une large ($\Gamma \cong 0,34$ eV) bande d'émission centrée autour de 720 nm. Lorsqu'on corrige ce spectre par la réponse spectrale du PM, la bande se déplace à 740 nm (1,65 eV) (figure III.6). Cette émission est attribuée à la transition ${}^2E \rightarrow {}^2T$ du Ti^{3+} (Annexe 4).

Le spectre d'excitation (figure III.6) permet d'observer trois composantes à 300 (4,1 eV), 480 (2,6 eV, $\Gamma = 0,3$ eV) et 550 nm (2,25 eV, $\Gamma = 0,25$ eV). Les deux dernières bandes correspondent effectivement aux bandes d'absorption du Ti^{3+} (${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_{3/2}$ et ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E_{1/2}$ (Annexe 4)).

Quant à la bande à 300 nm, nous pensons qu'elle résulte d'un transfert d'énergie entre deux centres. En fait, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, il existe une large bande d'émission centrée autour de 565 nm dont la bande d'excitation se situe à environ 300 nm (figure III.7). Puisque cette émission (565 nm) recouvre assez bien une des bandes d'absorption (550 nm) du Ti^{3+} , nous pensons que la bande d'excitation à 300 nm ne correspond pas à l'excitation directe du Ti^{3+} (activateur) mais à celle d'un défaut

sensibilisateur. Ces hypothèses ont été confortées par des comparaisons entre nos cristaux et plusieurs échantillons dopés au titane. Pour donner un exemple, les spectres d'excitation et d'émission du Ti^{3+} dans un cristal de saphir sont également reportés sur la figure III.6. Ce cristal, dont la teneur en titane est de ~ 400 ppm, a été étudié auparavant par Chapoulie et al. [CHA99] par cathodoluminescence. On voit que l'émission et les bandes d'excitation à 480 et 550 nm correspondent très bien à celles de notre cristal, mais que la bande d'excitation à 300 nm n'existe pas.

E. Emissions entre 500 et 600 nm : Al_i° et "centres J"

Comme nous l'avons déjà mentionné, nous avons détecté une émission jaune (figure III.7) située autour de 565 nm (2,20 eV, $\Gamma = 0,45$ eV). Le spectre d'excitation (figure III.7) correspondant à cette émission se compose d'une large bande centrée autour de 280 nm (4,4 eV, $\Gamma = 1,0$ eV).

La figure III.8 présente l'évolution de l'intensité de cette émission en fonction de la température. Nous constatons que cette intensité diminue fortement lorsque la température augmente mettant ainsi en évidence une « extinction thermique de la luminescence ».

Il faut noter que la position de cette émission varie d'un échantillon à l'autre, entre 550 et 590 nm et peut – dans certains cas - produire deux maxima. En fait, une décomposition en énergie de l'émission d'un tel échantillon montre qu'elle est composée de deux bandes (figure III.9), une verte à 510 nm (2,45 eV, $\Gamma = 0,25$ eV) résultant de l'excitation dans une bande autour de 300 nm (4,1 eV, $\Gamma = 0,25$ eV) et une jaune à 575 nm (2,15 eV, $\Gamma = 0,4$ eV) dont la bande d'excitation se situe vers 280 nm (4,4 eV, $\Gamma = 0,95$ eV).

En ce qui concerne l'origine de ces émissions entre 500 et 600 nm, rappelons que la bande d'absorption à 303 nm (4,1 eV, $\Gamma = 0,2$ eV) et la bande d'émission correspondante à 510 nm (2,43 eV, $\Gamma = 0,3$ eV) ont été attribuées aux centres Al_i° dans des cristaux irradiés aux neutrons [EVA80, SPR84]. Ainsi, ces interstitiels peuvent être à l'origine d'une partie de ces émissions. Cela semble cohérent car les conditions réductrices de la fabrication des cristaux favorisent la création d'interstitiels d'aluminium.

La large bande autour de 2,15 eV (575 nm) ne peut pas être attribuée aux interstitiels d'aluminium. Une émission de cathodoluminescence assez semblable a été mise en évidence par Bigarré [BIG96] et attribuée au fer. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié des alumines dopées au fer (produits décrits dans la partie V.2) ou co-dopées au fer (400 ppm) et titane (400 ppm) [CHA99], mais nous n'avons pas retrouvé cette émission. L'hypothèse du fer ne nous satisfait pas d'autant que la bande d'excitation (4,4 eV) de cette émission ne correspond pas à l'absorption du Fe^{3+} (4,8 eV). A notre connaissance, le seul défaut connu, outre les centres Al_i° , qui possède une bande d'absorption dans ce domaine est le Mn^{3+} (tableau I.8). Cependant les poudres d'alumine dopées au Mn (50 ppm Mn, dopage par imprégnation, préparation sous atmosphère oxydante ou réductrice) n'ont révélé aucune émission entre 500 et 600 nm. Les hypothèses du fer et du manganèse écartées, nous avons étudié plusieurs produits (poudre de TLD-500, alumine Desmarquest, etc.) dont nous connaissons les impuretés majeures (cf. publication n°1), mais malgré ces essais, nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de l'émission à 575 nm. Actuellement, tout ce qu'on peut dire, c'est qu'elle n'est probablement pas liée aux impuretés majeures (Fe, Ti, Cr, Zn, Mo, Na) présentes dans nos cristaux. Notons toutefois qu'une étude complémentaire de ces bandes sous lumière polarisée donnerait certainement des renseignements utiles.

Dans tout ce qui suit, pour simplifier l'écriture, le défaut responsable de cette émission jaune sera appelé centre J.

2.3. Effets des irradiations sur l'absorption optique

Sous irradiation X, l'absorption optique des cristaux évolue (figure III.10a). Nous observons notamment l'augmentation de la bande F (6,1 eV) et la diminution des bandes F^+ (5,45 eV et 4,8 eV) et celle du Ti^{3+} autour de 2,4 eV. Cependant, l'absorption induite entre 6 et 3 eV ne peut pas être expliquée uniquement par les bandes F et F^+ . Une déconvolution (figure III.10b) fait apparaître une bande autour de 4,5 eV ($\Gamma = 0,95$ eV) qui ressemble à la bande d'absorption du centre J. Puisque cette hypothèse est plausible, il faut considérer l'existence de centres J^- (ou J^+) dans les cristaux non-irradiés lesquels, en piégeant un trou (ou un électron), sont à l'origine de l'augmentation de la bande à 4,5 eV.

Enfin, nous notons l'apparition d'une bande large mais peu intense autour de 3,0 eV. Cette bande ressemble à celle attribuée aux lacunes d'aluminium (V_{Al}' et V_{Al}'') par Turner et al. [TUR75]. Si on utilise la formule de Smakula en prenant la valeur de $f = 0,15$ donnée par Evans et al. [EVA95] pour la force d'oscillateur, on obtient une concentration en lacunes d'aluminium de $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($\sim 3 \text{ ppm/Al}^{3+}$).

Sous excitation UV (lampe à deutérium), l'irradiation n'est pas assez énergétique pour créer des paires électron-trou et l'absorption optique des cristaux évolue différemment (figure III.11a). Cette fois-ci l'intensité de la bande F diminue et celles des bandes F^+ augmentent, ce qui signifie que les centres F se transforment en centres F^+ et que l'électron libéré est capturé par les pièges à électron. La déconvolution (figure III.11b) de l'absorption induite donne les mêmes bandes que celles observées dans le cas de l'irradiation X. On observe ainsi l'augmentation de l'intensité des bandes vers 4,45 eV et 3,0 eV, tandis que l'absorption du Ti^{3+} (2,4 eV) est moins intense.

Afin de caractériser l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la température, nous avons effectué des vidages thermiques successifs de la façon suivante :

1. Après irradiation X (ou UV) à la température ambiante, nous avons enregistré le spectre d'absorption du matériau.
2. Nous avons ensuite chauffé l'échantillon sous air à 50 °C pendant 5 minutes, puis - après refroidissement à température ambiante - nous avons enregistré son spectre d'absorption.
3. Nous avons renouvelé cette dernière étape par pas de 50 °C (ou 100 °C) jusqu'à 1000 °C.

Quel que soit le type d'irradiation (X ou UV), on observe des changements similaires en fonction de la température de vidage (figures III.12 a et b) que l'on peut relier à des transformations du type $F^+ + e^- \rightarrow F$ ou $F + h^+ \rightarrow F^+$.

1. Entre 150 et 200 °C, la concentration des centres F augmente et celle des centres F^+ diminue ; cette variation est vraisemblablement liée à une transformation du type $F^+ + e^- \rightarrow F$. L'électron provenant alors du vidage d'un piège.
2. Entre 300 et 350 °C, puis entre 600 et 700 °C, on observe cette fois-ci la transformation $F + h^+ \rightarrow F^+$ avec simultanément le dépiégeage d'un trou h^+ .
3. A partir de ~ 850 °C, on observe à nouveau la transformation du type $F^+ + e^- \rightarrow F$.
4. Parallèlement à cela, on observe la disparition de la bande d'absorption à 3,0 eV et une légère augmentation de la bande à 4,5 eV entre 150 et 200 °C puis la disparition de la bande à 4,5 eV entre 600 et 700 °C (figure III.13). Cette dernière variation pourrait être attribuée à une transformation du type $J \rightarrow J^- + h^+$. Ceci sous-entend que l'état de charge du centre J est nul après excitation et -1 avant irradiation, mais cette spéculation est purement relative.

Gabon : thermodesorbable
→ pour l'analyse de sites ?

5. Notons également que les changements affectant la bande d'absorption du Ti^{3+} sont difficiles à suivre à cause de la faible intensité de celle-ci.
6. Par absorption optique, nous ne pouvons pas suivre les effets de l'irradiation sur le Cr^{3+} car celui-ci est en quantité très faible. Signalons néanmoins que nos mesures de fluorescence ont montré une diminution de la concentration en Cr^{3+} (en accord avec l'observation de Lee et al. [LEE77b]) par irradiation X à température ambiante. La concentration initiale du Cr^{3+} est rétablie entre 200 et 400 °C.

2.4. Conclusion

L'ensemble des mesures optiques met en évidence divers défauts dans les cristaux initiaux (tableau III.2). La teneur importante en lacunes d'oxygènes (centres F et F⁺) dans nos cristaux nous amène à conclure qu'ils ont été fabriqués dans des conditions fortement réductrices. Bien qu'ils soient très réduits, ces cristaux contiennent également des lacunes d'aluminium qui peuvent être mises en évidence en absorption optique suite à une irradiation ionisante. En ce qui concerne les interstitiels d'aluminium, leur identification reste assez incertaine.

| Défaut | Bande d'absorption E (Γ) | Bande d'émission E (Γ) | Teneur en défauts | Effet des Irradiations | |
|----------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------|----|
| | | | | X | UV |
| V_O^X (centre F) | 6,1 (0,7) | 2,95 (0,4) | 3-5 ppm/O ²⁻ | ↑ | ↓ |
| V_O^o (centre F ⁺) | 4,8 (0,4) et 5,45 (0,4) | 3,7 (0,4) | ~ 0,2 ppm/O ²⁻ | ↓ | ↑ |
| Ti_{Al}^X (Ti^{3+}) | 2,6 (0,3) et 2,25 (0,25) | 1,65 (0,35) | ~ 3 ppm/Al ³⁺ | ↓ | ↓ |
| Cr_{Al}^X (Cr^{3+}) | non-résolues | 1,79 (0,015) | ~ 3 ppm/Al ³⁺ | ↓ | ? |
| Al_i^o ? | 4,1 (0,25) | 2,45 (0,25) | ? | ? | ? |
| inconnu ("centre J") | 4,4 (1,0) | 2,2 (0,4) | ? | ↑ | ↑ |
| V_{Al}' ? | 3,0 (0,8) | non-observée | ~ 3 ppm/Al ³⁺ | ↑ | ↑ |

Tableau III.2 : Description des défauts ponctuels et de leurs propriétés optiques dans les cristaux initiaux. E (Γ) : Position (largeur à mi-hauteur) en eV

L'effet des irradiations (X et UV) sur la concentration des centres optiques (défauts ponctuels) est très important car elles génèrent des charges (électrons et trous) libres qui seront piégées par ces centres.

Enfin, des vidages thermiques successifs aboutissent au dépiégeage des charges et au rétablissement de la concentration initiale (avant irradiation) des défauts. Dans le domaine de température entre 30 et 1000 °C, nous avons mis en évidence au moins quatre types de piège qui se vident. L'observation des transformations entre les centres F et F⁺ nous permet également de déterminer la nature électron ou trou de ces pièges.

Dans la suite de notre présentation, nous allons étudier en détail les phénomènes de piégeage et de dépiégeage par les méthodes thermostimulées.

3. PROPRIETES THERMOSTIMULEES

Après avoir déterminé les sites potentiels de piégeage, nous allons maintenant tenter de relier la présence de ces défauts aux phénomènes thermostimulés. Tout d'abord, nous allons caractériser les pièges par la TL. L'analyse spectrale de la TL nous permettra d'identifier les sites de recombinaison et de déduire la nature (électron-trou) des pièges. Une corrélation avec le vidage thermique des centres optiques sera alors possible.

Les appareillages utilisés pour réaliser ces expériences sont décrits dans la partie II.1.

3.1 Thermoluminescence

Suite à une irradiation X à 77 K, nous observons 4 pics de TL entre 77 et 700 K qui sont situés autour de 105 K, 260 K, 310 K et 440 K (figure III. 14) lorsque la vitesse de chauffe est de 0.5 K/s. Ces pics sont respectivement notés A, B', C' et D'. Les pics A et C' sont très faibles alors que les pics B' et D' sont très intenses. Notons déjà que l'analyse spectrale de la TL va nous révéler deux pics supplémentaires vers 230 K (pic B) et 290 K (pic C'') qui sont noyés dans le pic B'.

Une comparaison avec le TLD-500 montre que les intensités des pics B' et D' dans nos produits sont, en effet, du même ordre de grandeur que ceux obtenus sur le produit dosimétrique. En ce qui concerne l'homogénéité de nos échantillons, nous avons pu observer que les différences de sensibilité (réponse TL par unité de masse) présentées par les diverses parties des monocristaux restent inférieures à 30 %.

Suite à une irradiation UV (206 nm) à 77 K, nous observons les mêmes pics de TL (A, B', C' et D') avec des rapports d'intensité comparables à ceux de la figure III.14. Sur la figure III.15, nous avons reporté le spectre d'excitation du pic D'. Nous constatons que celui-ci coïncide avec la bande d'absorption des centres F. Cette corrélation conforte les résultats établis à la figure III.11 sur laquelle nous avons mis en évidence une transformation des centres F en centres F⁺ après excitation UV.

L'élargissement du domaine d'investigation vers les hautes températures (1000 K) par utilisation du montage TLHT met en évidence quatre nouveaux pics qui se situent vers 490 K (pic E), 590 K (pic E'), 760 K (pic F) et 970 K (pic G) à une vitesse de chauffage de 2 K/s (figure III.16). Ces pics restent très peu intenses même à des doses d'irradiation importantes effectuées depuis la température ambiante. En revanche, lorsque la température d'irradiation est supérieure à 500 K, ils apparaissent clairement. Dans un premier temps, nous allons nous contenter d'enregistrer des pics suffisamment intenses et la question de la température d'irradiation ne sera discutée que dans la partie III.4.2 de notre étude.

3.2 Analyse spectrale de la TL

L'analyse spectrale des pics de TL (figures III.17 et III.18) a montré que l'émission principale des pics A, B', C' et D' se compose de l'émission typique des centres F (E : 3,0 eV, Γ : 0,4 eV). Pour les pics B' et D', nous avons également observé les émissions des centres F⁺ (E : 3,7 eV, Γ : 0,4 eV), du Ti³⁺ (E : 1,65 eV, Γ : 0,35 eV) et du Cr³⁺ (E : 1,79 eV, Γ : 0,015 eV).

Par ailleurs, sur la figure III.18, on observe également deux pics de TL dont l'émission principale est centrée autour de 565 nm (centres J). Ces deux pics n'étaient pas mis en évidence en TL sans résolution spectrale car ils sont imbriqués dans le pic B'. En revanche, si on enregistre la TL à l'aide d'un filtre centré à 565 nm (figure III.19), on voit clairement apparaître deux pics autour de 230 K (pic B) et 290 K (pic C''). Notons également que le spectre d'émission (figures III. 17 et 18) du pic B révèle, outre l'émission principale des centres J (E : 2,2 eV, Γ : 0,4 eV), les émissions du Ti³⁺ et du Cr³⁺ aussi.

Les spectres d'émission des pics à haute température (figure III.20) ont été enregistrés à l'aide de filtres interférentiels. Les spectres des pics situés à 580 K (pic E') et 720 K (pic F) sont identiques (au moins entre 300 et 500 nm) avec une bande d'émission centrée sur 340 nm. Cette émission est due aux centres F⁺. Nous remarquons que la position et la largeur de cette bande évoluent en fonction de la température conformément aux résultats qui seront présentés

à la figure III.29. En revanche, le spectre d'émission du pic G (920 K) se compose de deux bandes situées autour de 345 nm (centres F⁺) et 425 nm (centres F).

3.3 Paramètres de piégeage

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la plupart des méthodes de détermination des paramètres de piégeage (E, s et b) sont utilisables lorsque les pics de TL sont isolés ou suffisamment résolus. Dans le cas de nos cristaux initiaux, les pics sont suffisamment isolés (ou peuvent être isolés moyennant des filtres interférentiels) et nous avons donc pu utiliser la méthode de Chen [CHE81] qui donne à la fois les valeurs de E, de s et de b. Puisque certains pics sont un peu enchevêtrés (en absence de filtres interférentiels), nous avons utilisé un programme de calcul développé par Kitis et al. [KIT98] qui permet de déconvoluer les pics de TL et de calculer les paramètres. Les résultats de ces calculs sont récapitulés dans le tableau III.3.

| méthode | | A | B | B' | C'' | C' | D' | E' | F | G |
|---------|---|-------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|
| CH | E | 0,21 | 0,65 | 0,74 | - | 0,9 | 1,4 | 1,45 | 1,9 | 2,2 |
| | s | 5·10 ⁹ | 1·10 ¹³ | 1·10 ¹³ | - | 2·10 ¹³ | 5·10 ¹⁴ | 2·10 ¹¹ | 8·10 ¹¹ | - |
| | b | 1,2 | 0,9 | 1,0 | - | 1,1 | 1,2 | 0,9 | 1,2 | - |
| DC | E | 0,17 | 0,66 | 0,73 | - | 0,88 | - | 1,5 | 1,7 | - |
| | s | 4·10 ⁹ | 2·10 ¹³ | 1·10 ¹³ | - | 1·10 ¹³ | - | 6·10 ¹¹ | 3·10 ¹⁰ | - |
| | b | 1,1 | 1,0 | 1,0 | - | 1,1 | - | 1,0 | 1,3 | - |
| AL | E | 0,33 | 0,64 | 0,72 | 0,79 | 0,84 | 1,12 | 1,48 | 1,82 | 2,3 |

Tableau III.3 : Paramètres de piégeage des pics de TL dans des cristaux initiaux
méthodes: CH - Chen, DC - déconvolution, AL - ajustement linéaire,

Nous constatons que les résultats des deux méthodes sont, en général, en bon accord avec les données de la littérature (tableau I.11). Cependant, les valeurs de E des pics à hautes températures sont toutes inférieures aux valeurs évaluées par Portal et al. [POR80].

Lorsqu'on trace les valeurs des profondeurs de pièges (E) en fonction des températures des pics (T_m) obtenues à une vitesse de chauffage de 0,5 K/s, on observe (figure III.21) que la valeur de E suit une loi sensiblement linéaire en fonction de T_m. Ainsi, nous établissons que :

$$E = \frac{T_m + 35}{415}$$

avec E en eV et T_m en K.

Les valeurs de E calculées par cet ajustement linéaire sont données également dans le tableau III.3.

Dans le cas du pic D', on note un décalage important entre les valeurs de E calculées par la méthode de Chen et la valeur obtenue par l'ajustement linéaire. De plus, l'ajustement de ce pic par une courbe théorique d'ordre quelconque n'était faisable qu'avec un résidu non-négligeable. En fait, Kitis et al. [KIT94] ont montré que, pour ce pic, l'évaluation des paramètres cinétiques est très perturbée par le phénomène d'extinction thermique de la TL. Ce problème sera analysé dans la partie III.5 de cette étude.

Par ailleurs, certains auteurs [AGE99] pensent que le pic D' ne serait pas dû à un seul piège bien défini, mais plutôt à une distribution de pièges dont les profondeurs sont légèrement différentes. Cette dernière question peut être étudiée par la méthode T_{STOP}. Le principe de

cette méthode [MCK85], relativement simple à appliquer, est basé sur la méthode de la « montée initiale ». Un certain nombre de cycles de température est réalisé, durant lesquels on augmente progressivement la température T_{STOP} de la fin du thermogramme. Ceci permet "d'effacer" partiellement la partie basse température du pic et, de proche en proche, le pic entier. Ensuite, nous appliquons la méthode de la montée initiale à chaque portion de courbe obtenue. Les valeurs de E déterminées pour chaque montée sont représentées en fonction de la température T_{STOP} correspondante (figure III.22). Dans le cas d'une distribution des pièges, on devrait trouver une distribution continue de niveaux pièges en fonction de T_{STOP} ce qui n'est pas observé dans notre cas. On en déduit donc que le pic D' est dû à un niveau discret de profondeur d'environ 1,4 eV.

3.4. Discussion

Les mesures de thermoluminescence nous ont révélé la présence de 10 pièges et de 5 centres de recombinaisons (tableau III.4). En outre, les mesures d'absorption optique permettent de mettre en évidence deux autres pièges autour de 400-450 K (piège D) et 1200-1250 K (piège H) qui ne sont pas visibles en TL sur les cristaux initiaux.

| piège | A | B | B' | C'' | C' | D** | D' | E | E' | F | G | H** |
|-----------------|-----|---|--|-----|------|---------|--|------|----------------|----------------|-------------------|-----------|
| T_m (K) | 105 | 230 | 260 | 290 | 310 | 400-450 | 430 | ~480 | 580 | 720 | 920 | 1200-1250 |
| E (eV) | 0,3 | 0,65 | 0,7 | 0,8 | 0,85 | 1-1,2 | 1,1 | 1,25 | 1,5 | 1,8 | 2,3 | 3-3,1 |
| centre émetteur | F | J Cr ³⁺ Ti ³⁺ | F F ⁺ , Ti ³⁺ Cr ³⁺ | J | F | ? | F F ⁺ , Ti ³⁺ Cr ³⁺ | ? | F ⁺ | F ⁺ | F, F ⁺ | F |

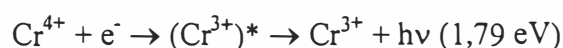
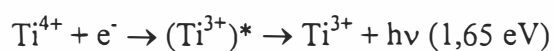
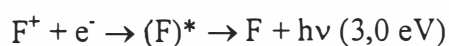
Tableau III.4 : Pièges et centres émetteurs dans les cristaux initiaux

** : observé uniquement en absorption UV-VIS ; E (profondeur du piège) = $(T_m + 35)/415$

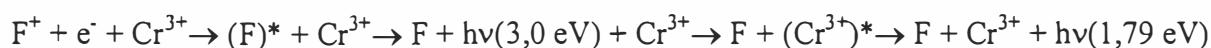
▪ Nature du piège relatif au pic dosimétrique D'

Nous nous intéressons plus particulièrement à l'origine du pic D' car c'est celui qui est utilisé en dosimétrie. La nature et l'origine physique de ce pic n'ont pas encore été clairement définies. Certains auteurs pensent que ce pic est dû à un piège à électron [BIN97]. Nous allons adopter ce modèle parce que ceci est en accord avec l'observation d'une transformation $F^+ + e^- \rightarrow F$ entre 420 et 470 K en absorption optique (figure III.12).

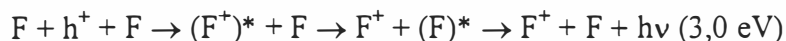
Dans le cadre de ce modèle nous pouvons décrire les émissions observées par les mécanismes suivants :



Notons que l'émission des centres F est située exactement dans une des bandes d'absorption du Cr^{3+} et que l'émission de ce dernier peut également provenir d'un transfert d'énergie :



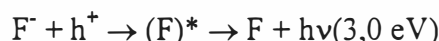
Dans le cadre d'un modèle qui fait intervenir un piège à trou, il est plus difficile de considérer le mécanisme de recombinaison. Akselrod et al. [AKS90c] ont proposé un modèle de type "Auger" pour le pic D' qui fait intervenir un transfert d'énergie entre les centres F^+ et les centres F :



Ceci expliquerait l'observation simultanée des émissions des centres F et F^+ . Néanmoins, nous avons deux raisons d'écarter ce mécanisme :

- le vidage du piège D' devrait conduire à l'augmentation de la concentration des centres F^+ au détriment des centres F, ce qui est contraire à nos observations (figure III.12),
- l'énergie (3,75 eV) de l'émission des centres F^+ ne coïncide pas avec l'énergie (6,05 eV) de l'absorption des centres F. Ainsi, la probabilité d'un transfert d'énergie est faible. Par conséquent, l'émission des centres F^+ serait moins intense que celle des centres F, ce qui n'est pas du tout le cas du pic D'.

Il existe une autre possibilité pour expliquer l'émission des centres F dans le cas d'un piège à trou. Elle consiste à supposer l'existence de centres F^- et le mécanisme de recombinaison suivant :



Cependant, ce mécanisme n'explique toujours pas les résultats obtenus en absorption optique. De plus, les calculs théoriques [STA94, KOT95] montrent que les centres F^- ne sont pas stables au-dessus de la température ambiante.

Bien qu'il reste encore quelques questions sans réponses, nous pensons que le piège responsable du pic D' est un piège à électron car ce modèle est plus cohérent avec les données, tant expérimentales que théoriques.

- *Défaut responsable du pic dosimétrique*

Dans le domaine de température du pic D', l'absorption des cristaux varie considérablement. Outre la transformation $F^+ \rightarrow F$, nous avons observé la disparition de la bande relative aux lacunes d'aluminium (V_{Al}) et l'augmentation de la bande relative aux centres J. Nous avons déjà noté que l'augmentation de la bande des centres J est due à une transformation $J^- + h^+ \rightarrow J$. Puisque les lacunes d'aluminium se comportent en pièges à trou, nous proposons le mécanisme suivant :



Le fait qu'on n'ait pas observé cette émission à la température du pic D' s'explique par la faible concentration en lacunes d'aluminium et par la faible efficacité lumineuse du centre J à haute température (figure III.8). Nous allons voir dans le Chapitre IV que ce mécanisme correspond en effet au pic D (420 K) et que ce pic de TL reste peu intense même dans les cristaux oxydés où la concentration en lacunes d'aluminium est beaucoup plus élevée.

Nous avons vu que le pic D' est vraisemblablement dû à un piège à électron. Dans ce cas, les lacunes d'aluminium ne peuvent pas être l'origine de ce pic. Cependant, Papin et al. [PAP96, 99] ont montré que l'intensité du pic D' augmente fortement par ajout de Th^{4+} . Puisque les ions tétravalents favorisent la création de lacunes d'aluminium, ces auteurs ont déduit que le

pic D' est dû à des lacunes V_{Al} . Pour expliquer cette contradiction, nous pouvons avancer deux hypothèses (Cf. annexes : 2. publication) :

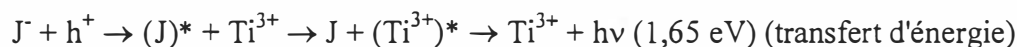
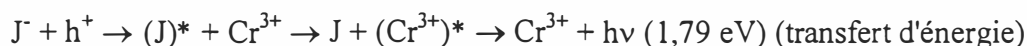
- la première hypothèse consiste à considérer le Th^{4+} comme centre émetteur. Ceci pourrait être vérifié par une analyse spectrale des alumines dopées au Th, mais l'analyse spectrale des poudres synthétisées par Papin n'a pas donné des résultats exploitables à cause de leur faible luminescence.
- On peut également envisager l'existence d'une association lacune d'aluminium – autre défaut, l'ensemble se conduisant en piège à électron. La possibilité qui se présente est l'association lacunes d'aluminium - lacune d'oxygène car la présence de lacunes d'oxygène permet la compensation de charge des lacunes d'aluminium. De plus la formation de ce type d'association est très favorable énergétiquement et ces deux types de défauts sont présents dans les cristaux initiaux. Ainsi, le piège responsable du pic D' serait un agrégat $V_{Al}-V_O$.

▪ *Nature et origine des pics de TL à basse température*

A basse température (77 - 450 K), nous pouvons distinguer deux types de pièges : les pièges de type I (A, B', C', D') qui se caractérisent par un spectre d'émission dont la composante bleue des centres F est prédominante, alors que pour les pièges de type II (pic B et C''), le spectre d'émission est constitué principalement d'une émission jaune située autour de 2.2 eV. Il semble que la nature de ces deux types de pièges n'est pas la même. Dans la mesure où le pic B est bien connu comme piège à trou et les pics B' et D' comme pièges à électron, les pièges de type I seraient des pièges à électron et ceux de type II des pièges à trou.

Dans le cas des pièges de type I, les mécanismes de recombinaison ont déjà été discutés pour le pic D'. Nous allons maintenant tenter d'interpréter les émissions des pics de type II en prenant l'exemple du pic B.

Dans le cas du pic B, les trous sont piégés par les impuretés magnésium [KUL81] donnant naissance à des centres Mg_{Al}^x qui deviennent instables autour de 230 K. Nous avons déjà montré que les cristaux non-irradiés doivent contenir des centres J' et que ces centres peuvent capter des trous. Ainsi, les trous libérés des centres Mg_{Al}^x peuvent se recombiner avec les centres J', émettant un rayonnement de longueur d'onde centrée sur 565 nm (2,2 eV). Puisque cette émission recouvre les bandes d'absorption du Ti^{3+} et du Cr^{3+} , la probabilité d'un transfert d'énergie vers ces défauts est élevée et on observe également l'émission de ces deux ions.



Remarquons que dans la littérature, le pic B a toujours été caractérisé par l'émission des centres F^+ . Le fait que nous n'ayons pas observé cette émission signifie simplement que la probabilité de recombinaison des trous est très importante dans les centres J' par rapport aux centres F.

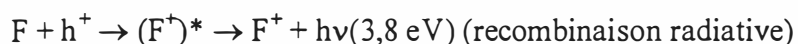
▪ *Nature et origine des pics de TL à haute température*

A haute température, l'efficacité lumineuse des centres de recombinaison diminue fortement (figure III.8) et le raisonnement fait pour les pics à basse température n'est plus valable. En revanche, nous pouvons raisonner d'après des résultats obtenus en absorption (figure III.12).

Entre 300 et 400 °C, nous avons observé une transformation $F \rightarrow F^+$. Ceci est en accord avec l'observation de l'émission des centres F^+ pour le pic E' qui serait ainsi due à un piège à trou. Ce pic a été attribué au chrome par plusieurs auteurs [NIK75, LAP91, PAP96-99], mais la structure du défaut n'a pas été déterminée. Cette question sera discutée dans le chapitre V de notre étude.

En ce qui concerne le pic F, nous n'avons pas pu mettre en évidence les bandes d'absorption correspondantes. Néanmoins, nous montrons à la figure III.20 que le spectre d'émission de ce pic est identique à celui du pic E', donc nous pensons qu'il s'agit également d'un piège à trou.

Dans le domaine de température du pic G, nous avons observé une transformation $F \rightarrow F^+$ donc ce pic est dû à un piège à trou. De plus, nous avons mis en évidence la disparition de la bande induite des centres J à cette température. Pour expliquer ces deux phénomènes, nous pouvons imaginer le mécanisme suivant :



Cependant, le spectre d'émission du pic G se compose de deux émissions : celle des centres F^+ et celle des centres F. L'origine de cette dernière, la plus intense, reste inexpiquée.

Enfin, le piège H doit être un piège à électron car son vidage entraîne une transformation $F^+ + e^- \rightarrow F$. Néanmoins, nous remarquons qu'il existe une autre possibilité pour expliquer cette transformation : si les centres F^+ sont créés par irradiation, les trous peuvent être libérés suivant le mécanisme : $F^+ \rightarrow F + h^+$.

4. INTERACTION ENTRE LES PIEGES

La caractérisation des sites de piégeage dans un domaine de température large (77-1300 K) nous permet de mieux connaître les défauts dans le matériau et de comprendre leur comportement vis-à-vis des irradiations ou des recuits. Du point de vue dosimétrique, il n'est pas suffisant d'identifier le piège responsable du pic D' car d'autres pièges peuvent également être impliqués par l'application dosimétrique. En effet :

- Iaconi et al. [IAC86] ont proposé d'utiliser la méthode de la thermoluminescence phototransférée (PTTL) à des fins dosimétriques en utilisant l'alumine comme dosimètre. Cette technique a fait l'objet de plusieurs études menées au LPES-CRESA [LAP85, 93, IAC86, 90, SAY88, ALE89, ADD90, BOU93]. Elle s'appuie sur les pics situés à haute température (à partir desquels on transfère les charges) et sur des pics à basse ou moyenne températures (vers lesquels le transfert est effectué).
- Portal et al. [POR78, 80] ont démontré la possibilité d'utiliser les pics à hautes températures (F, G) de l'alumine pour la dosimétrie à haute température (réacteurs nucléaires, déchets radioactifs, ...).
- Whitley et al. [WHI00] ont étudié le rôle des pièges profonds dans le processus de la luminescence photostimulée (OSL), un phénomène utilisé également pour la dosimétrie. Ils ont montré que ces pièges participent à ce phénomène et que leur contribution (par rapport aux pièges D') au signal dosimétrique augmente avec la dose.

Dans ce contexte, nous allons d'abord analyser l'effet des pièges profonds sur la réponse dosimétrique de nos cristaux. Nous allons montrer que la sensibilité dosimétrique dépend nettement de l'état de ces pièges et que ces derniers sont à l'origine de la non-reproductibilité des mesures.

Ensuite, nous allons étudier l'effet de la température de l'irradiation sur l'intensité des pics et mettre en évidence un phénomène de compétition entre les différents pièges de TL.

4.1 Influence des pièges profonds sur l'intensité du pic D'

Papin [PAP97] a détecté un phénomène parasite lors des premières irradiations des dosimètres neufs de type TLD-500. Il a observé, à dose d'irradiation constante (18 Gy, X), une décroissance de l'intensité de TL du pic D' avec le nombre croissant de mesures. Après cinq cycles d'irradiation/chauffage sur le même échantillon, l'intensité est divisée par deux et atteint un niveau stable. Le signal reste ensuite reproductible. ✦

Au cours de nos expériences, nous avons souvent observé des phénomènes semblables, mais toujours à des doses d'irradiation importantes. N'ayant pas détecté ce genre de comportement aux faibles doses (μGy - mGy), nous avons conclu que ce ne sont pas les cycles de chauffage qui sont responsables du phénomène, mais plutôt l'irradiation. ✦

La figure III.23 présente une série d'expériences où nous avons suivi la variation de l'intensité du pic D' en fonction du nombre de cycles d'irradiation/lecture (UV-206 nm, 1 min). Nous avons observé une évolution inverse de celle décrite par Papin. L'intensité du pic D' augmente pendant quelques cycles de chauffage, ensuite le signal devient reproductible.

Nous avons déjà vu que l'effet des irradiations X ou UV est inverse en ce qui concerne la concentration des centres F^+ (figures III. 10 et 11) ; sous irradiation X, la concentration des centres F^+ diminue, mais sous excitation UV elle augmente. De ce fait, nous pouvons imaginer que la réponse de TL est corrélée à la concentration des ces centres F^+ .

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé l'évolution de la réponse de TL (à une dose donnée) en fonction de la température de vidage (T_v) des pièges profonds à la variation des courbes d'absorption des centres F et F^+ telles que données à la figure III.12.b. Les températures T_v ont été choisies de façon qu'elles correspondent aux vidages des pièges E', G et H (figure III.24). Nous pouvons constater que la sensibilité du pic D' varie de la même manière que la concentration des centres F^+ et, par conséquent, en sens inverse de celle des centres F. La variation de la sensibilité du pic D' s'explique donc par l'évolution de la concentration des centres de recombinaison (centres F^+).

A présent, nous pouvons expliquer l'effet des cycles d'irradiation : à chaque irradiation nous remplissons une fraction des pièges profonds et nous faisons ainsi varier la concentration des centres de recombinaison. Dans le cas d'une irradiation X, leur concentration diminue et pour une irradiation UV, elle augmente. Puisqu'en TL nous ne pouvons pas chauffer jusqu'à 1000 °C, une partie des pièges profonds reste forcément remplie. Il s'agit bien sûr des pièges qui se situent au-dessus de la température de fin de chauffage. A chaque cycle de mesure, on continue à remplir ces pièges jusqu'à saturation. A partir de là, les mesures deviennent reproductibles.

Par conséquent, l'état des pièges profonds doit être contrôlé. Pour atteindre la sensibilité maximale de TL avec une reproductibilité acceptable (erreur < 5 %), nous avons mis au point un procédé simple :

1. irradiation de l'échantillon aux UV (lampe à deutérium) jusqu'à la saturation des pièges profonds (~ 1 h dans nos conditions expérimentales).
2. chauffage de l'échantillon irradié jusqu'à 700 °C pour vider les pièges dosimétriques et pour atteindre la concentration maximale des centres F^+ .

L'échantillon est alors prêt pour des mesures dosimétriques à condition qu'il soit chauffé à chaque cycle de mesure jusqu'à 700 °C. Cependant, si le dosimètre est utilisé dans le domaine des faibles doses (μGy - mGy), il suffit de chauffer l'échantillon jusqu'au vidage complet du pic dosimétrique (~ 250 - 300 °C).

4.2 Influence de la température d'irradiation sur l'intensité des pics de TL

Hormis quelques exceptions (réacteurs nucléaires, déchets radioactifs, espace, ...), l'irradiation des dosimètres TL (ou OSL) est effectuée à la température ambiante. Néanmoins, la température ambiante peut varier considérablement lors des mesures de doses dans l'environnement où les dosimètres sont souvent exposés aux rayonnements ionisants pendant plusieurs mois. Durant ce temps, la variation (naturelle) de la température peut provoquer l'apparition de deux phénomènes pouvant perturber la précision des mesures de la dose. D'une part, le fading thermique peut induire une perte du signal pendant l'exposition et le stockage et, d'autre part, la sensibilité des détecteurs peut varier en fonction de la température d'irradiation. Dans le cas du TLD-500, la perte de signal due au fading thermique du pic dosimétrique (pic D') a été évaluée comme étant inférieure à 5 % pendant un an [AKS90a]. Par contre, l'effet de la température d'irradiation n'a pas encore été établi. Notons également que, à notre connaissance, l'influence de ce paramètre important n'a été étudiée que dans le cas du TLD-100 [REG81].

Nous avons donc effectué une série d'expériences à dose d'irradiation constante où nous avons suivi la variation de l'intensité du pic D' en fonction de la température d'irradiation. Pour des raisons techniques, nous avons été contraints d'exciter nos échantillons à l'aide d'une lampe à deutérium munie d'un filtre interférentiel centré à 206 nm. Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure III.25. Nous constatons que l'intensité du pic D', suite à une irradiation à -196 °C, n'est que de 60 % par rapport à son intensité après irradiation à $+30$ °C. Cette chute de sensibilité de TL semble se produire en deux étapes entre $+30$ °C et 0 °C et entre -20 et -50 °C. D'autre part, la réponse de TL est augmentée d'un facteur de 1,7 si la température d'irradiation passe de $+50$ à $+125$ °C. Lorsqu'on irradie à des températures plus élevées, l'intensité du pic D' diminue et pour les températures d'irradiation au-dessus de $+175$ °C ce pic ne peut plus être induit. Cependant, si le détecteur est irradié au-dessus de $+175$ °C, d'autres pics de TL deviennent visibles autour de 320 °C (pic E'), 470 °C (pic F) et 700 °C (pic G) (figures III.16 et 26). Pour être plus précis, notons que ces pics peuvent être induits par irradiation à la température ambiante, mais leur intensité reste très faible même pour des doses d'irradiation UV ou X (>1 kGy) très élevées. La corrélation du pic D' avec l'intensité des pics à hautes températures est évidente. En effet, lorsqu'on change la température d'irradiation de 125 à 200 °C, ce qui correspond au domaine de température d'irradiation où le pic D' disparaît, l'intensité des pics à hautes températures augmente par un facteur allant de 5 à 20 (figure III.26). Comme preuve supplémentaire de l'influence du pic D', notons que dans les échantillons d'alumine qui ne possèdent pas de pièges relatifs au pic D' les pics F et G peuvent être induits à la température ambiante même avec de faibles doses [POR81].

Pour discuter les observations précédentes, nous allons diviser la gamme des températures étudiée en quatre parties :

1. L'intensité du pic D' reste constante lorsqu'on augmente la température d'irradiation de -196 à -50 °C. Ceci signifie que l'efficacité de la création de charges libres et la section efficace de piégeage restent constantes dans ce domaine de température.

2. Pour une augmentation de la température d'irradiation de -50 à $+50$ °C, l'intensité du pic D' augmente considérablement. Notons que dans cette gamme de température, nous avons détecté la présence de plusieurs pics de TL (B, B', C'), donc c'est très probablement la présence de ces pièges peu profonds qui influence la probabilité de piégeage dans les pièges dosimétriques.
3. Lorsque la température d'irradiation passe de $+50$ à $+125$ °C, l'intensité du pic D' est encore accrue. Cette augmentation ne peut pas être expliquée par la présence des pièges peu profonds car dans cette gamme de température nous n'avons pas détecté de pics de TL (figure III.14).

Nikiforov et al. [NIK00] ont récemment montré que cette augmentation du pic D' se produit uniquement sous excitation UV. De ce fait, ils ont conclu qu'elle est due aux propriétés spécifiques des centres F.

Par irradiation UV, les centres F sont, en effet, transformés en centres F^+ donnant naissance à des électrons libres ($F \rightarrow F^+ + e^-$). Par la suite, il y a deux possibilités : soit l'électron est piégé par un piège dosimétrique, soit il se recombine avec le centre F ($F^+ + e^- \rightarrow F$). Lorsqu'on augmente la température d'irradiation, la probabilité de la recombinaison diminue et, par conséquent, le nombre d'électrons piégés augmente, ce qui entraîne l'augmentation du pic D'.

La question qui se pose alors est de savoir à quoi est due la diminution de la probabilité de recombinaison ($F^+ + e^- \rightarrow F$) lorsqu'on augmente la température. En fait, l'état excité (3P) des centres F qui se forme dans la première étape de cette recombinaison est un état « métastable » de durée de vie longue (42 ms). La conséquence est que, à des températures élevées, les électrons du niveau 3P ne relaxent pas vers l'état fondamental des centres F, mais ils retournent dans la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique et ils se localisent dans les pièges. Notons que ce phénomène est également impliqué dans l'extinction thermique de la luminescence des centres F que nous allons discuter dans la partie suivante de notre étude.

4. La variation de la température d'irradiation entre $+150$ et 200 °C fait disparaître le pic D'. Ceci est tout à fait logique compte tenu de la profondeur des pièges D'. Dans la même gamme de température, nous avons observé une augmentation très importante de l'intensité des pics de TL à hautes températures.

Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons imaginer qu'il existe une compétition entre les pièges dosimétriques et les pièges profonds pour la localisation des charges libres. Dans cet ordre d'idée, les pièges dosimétriques auraient une section efficace très élevée par rapport à celles des pièges profonds. Cependant, cette hypothèse est peu probable car nous avons déjà montré que les pièges dosimétriques sont des pièges à électron tandis que les pièges profonds (E', F et G) sont des pièges à trou. De plus, les pics E', F et G restent très faibles même pour des doses d'irradiation supérieures à la dose de saturation du pic dosimétrique.

Pour tenir compte de la nature des pièges, nous avons établi une deuxième hypothèse qui consiste à supposer que les électrons qui quittent les pièges dosimétriques entre 150 et 200 °C se recombinent avec les trous dans les pièges profonds. Ceci expliquerait l'effet néfaste des pièges dosimétriques sur l'apparition des pics E', F et G. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué deux mesures de TL. Dans les deux cas, l'échantillon a été irradié à 230 °C (5 min, UV) pour induire les pics à hautes températures, mais dans un des deux cas une seconde irradiation a été rajoutée à 30 °C (5 min, UV) pour remplir aussi les pièges dosimétriques. Dans les deux cas, les pics E', F et G ont les mêmes intensités.

Nous concluons donc que ce n'est pas le vidage des pièges dosimétriques qui entraîne l'effacement des pics à hautes températures.

En l'état actuel, il nous reste une hypothèse intermédiaire. Lors de l'irradiation, il y a production des paires électron - trou. Au début de l'irradiation, les électrons sont plutôt piégés par les pièges dosimétriques tandis que les trous sont captés par les pièges profonds (E', F et G). Ensuite, au fur et mesure que les pièges se remplissent c'est la recombinaison électron - trou dans les pièges dosimétriques qui prédomine empêchant ainsi le remplissage des pièges profonds.

5. EXTINCTION THERMIQUE DE LA THERMOLUMINESCENCE

L'extinction thermique de la TL a été observée sur le TLD-500 lorsqu'on l'utilise avec des vitesses de chauffage élevées [AKS90b]. Nous allons mettre en évidence ce phénomène dans nos cristaux initiaux et nous allons étudier les processus responsables de ce phénomène. Nous allons montrer qu'il s'agit de l'extinction thermique des centres F et que cette extinction ne peut pas s'expliquer uniquement par la théorie de Mott-Seitz. Un modèle s'appuyant sur l'interaction entre les centres sera alors proposé.

5.1 Etude bibliographique

Une chute de la sensibilité de TL est observée lorsqu'on utilise le TLD-500 avec des vitesses de chauffage élevées, ce qui est le cas dans la plupart des utilisations dosimétriques [AKS90b]. Une étude plus poussée a montré que la réponse de TL, c'est-à-dire l'aire du pic dosimétrique obtenu pour une dose constante, diminue régulièrement quand la vitesse de chauffage augmente [KIT94]. Outre la chute du rendement de TL, ce phénomène peut également devenir source d'erreur si le cycle thermique n'est pas suffisamment reproductible.

Une première explication de cette "anomalie" est donnée par la théorie de Mott-Seitz (Annexe 2) sur l'extinction thermique de la luminescence [KOR94]. Selon cette théorie, il existe une probabilité pour qu'un électron porté à un état excité des centres F se relaxe vers l'état fondamental par un processus non radiatif. Cette probabilité augmente avec la température au détriment de la relaxation radiative d'où l'extinction de la luminescence. Si on suppose que cette extinction se produit dans le domaine de température du pic dosimétrique, l'effet observé s'explique par le fait bien connu (expérimentalement et théoriquement) qui stipule que les pics thermostimulés se déplacent vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente. Cette explication a été confortée par Kortov et al. [KOR94, 96b] qui ont observé expérimentalement l'extinction de la radioluminescence et de la photoluminescence des centres F entre 400 et 530 K.

En revanche, Milman et al. [MIL98] ont également observé expérimentalement que l'extinction de la TL est moins importante si les pièges profonds sont remplis, ce qui les a amenés à proposer une autre interprétation de ce phénomène. D'après eux, il existerait une compétition entre les pièges dosimétriques et les pièges plus profonds. L'effet des pièges profonds serait plus important aux températures élevées et se traduirait par une chute de la TL quand on augmente la vitesse de chauffage.

Cette interprétation ne fait cependant pas l'unanimité. Récemment, Akselrod et al. [AKS98] ont critiqué le modèle de Kortov et ont repris la théorie de Mott-Seitz en s'appuyant sur la corrélation entre la TL et la CTS.

5.2 TL à différentes longueurs d'onde

A priori, les différents centres d'émission ne devraient pas présenter le même comportement que les centres F du point de vue du phénomène d'extinction thermique. L'idée principale de notre approche expérimentale est donc de suivre l'effet de la vitesse de chauffage sur la TL à des longueurs d'ondes différentes. Puisque les émissions du titane et du chrome sont relativement faibles et se chevauchent, nous n'avons pu caractériser que le comportement des centres F et F⁺.

Afin d'isoler l'émission des centres F (420 nm) ou celle des centres F⁺ (340 nm), des filtres interférentiels ont été introduits entre l'échantillon et le PM. Les échantillons ont été chauffés de 300 K à 1000 K à une vitesse de chauffage constante. Ainsi, nous avons enregistré la TL dans des conditions identiques mais à des vitesses de chauffage comprises entre 0.1 et 10 K/s.

Quand on compare les pics de TL enregistrés à 416 nm et à 340 nm, on s'aperçoit que la position et la forme du pic dosimétrique sont différentes dans les deux cas (figure III.27a). Une étude plus détaillée montre que cette différence dans la position des deux pics augmente quand la vitesse de chauffage augmente (figure III.27b). En ce qui concerne la surface du pic de TL enregistré à différentes longueurs d'onde, à 416 nm nous observons encore une fois que l'aire du pic dosimétrique décroît quand q augmente. Par contre, à 340 nm, la surface du pic augmente quand q augmente (figure III.27c).

5.3 Photoluminescence en fonction de la température

D'après la théorie Mott-Seitz, les extinctions de la thermoluminescence et de la photoluminescence d'un centre évoluent de la même façon car elles sont dues à des phénomènes propres au centre. Afin de vérifier cette corrélation, nous avons étudié également la photoluminescence des centres F et F⁺ en fonction de la température. Pour ces études nous avons utilisé les montages expérimentaux décrits dans la partie II.3.2.

Les figures III.28 et 29 récapitulent l'évolution des bandes d'émission des deux centres en fonction de la température. Nous constatons qu'elles se décalent vers les faibles énergies et deviennent plus larges lorsque la température augmente en accord avec les observations de Summers [SUM84b] et Evans et al. [EVA78].

En revanche, les évolutions de l'intensité des émissions sont très différentes de celles données dans la littérature. Akselrod et al. [AKS98] ont observé une extinction quasi-totale de l'émission des centres F entre 400 et 500 K. Dans notre cas, bien que l'on constate une légère chute de l'intensité, l'émission demeure importante (50 % par rapport à 100 K) même à 500 K. Dans le cas des centres F⁺, Evans et al. [EVA78] ont également observé une extinction quasi-totale de l'émission entre 300 et 500 K. En revanche, nous n'enregistrons qu'une légère chute de cette intensité et l'émission est encore intense (60 % par rapport à 100 K) à 600 K. Notons cependant que les centres F⁺ dans les cristaux d'Evans ont été créés par irradiation neutronique.

Malheureusement, ces expériences se sont avérées peu reproductibles. En effet, il existe plusieurs phénomènes parasites qui se produisent en même temps que la photoluminescence dont la plus importante est la phosphorescence. De plus, l'excitation des centres entraîne une variation de leur concentration par photoionisation et phototransfert à partir des pièges profonds. Il est possible d'éviter ces artefacts en mesurant la durée de vie de la photoluminescence, plutôt que l'intensité de l'émission. Pour cela, nous avons entrepris une étude de la durée de vie de la fluorescence des centres F et F⁺ (partie II.3.3). Compte tenu des

difficultés expérimentales liées à la durée de vie très courte des centres F^+ , nous n'avons pu conclure que pour les centres F.

Les déclin de fluorescence des centres F (420 nm) sont reportés sur la figure III.30. Les mesures effectuées à différentes températures montrent que le centre F présente un déclin parfaitement exponentiel. Nous constatons que la durée de vie (τ) est plus courte à hautes températures. La variation de τ en fonction de la température est portée sur la figure III.31. Nous pouvons noter que la durée de vie mesurée à température ambiante (42 ms) est assez proche de la valeur (36 ms) donnée par Akselrod et al. [AKS98]. De plus, l'évolution de la durée de vie en fonction de la température est très semblable à celle observée par les mêmes auteurs : il y a une extinction complète de la luminescence à partir de ~ 500 K. Pour l'instant, nous n'avons pas d'explication concernant ces résultats contradictoires. Notons cependant que l'observation des pics à hautes températures (E', F et G) dont l'émission est constituée des bandes liées aux centres F et F^+ est contraire à l'hypothèse de l'extinction totale de ces émissions à 500 K. Des études complémentaires sont donc à envisager : la mesure simultanée (ou au moins dans les mêmes conditions) de l'intensité et de la durée de vie des deux émissions permettrait d'approfondir notre compréhension.

Bien qu'un certain nombre de questions restent sans réponses, il est clair que l'extinction de la TL à 420 nm est liée à l'extinction de la luminescence des centres F et que l'augmentation de la TL à 340 nm (figure III.27) ne s'explique pas par des propriétés des centres F^+ .

5.4 Discussion

Ces travaux nous ont permis de mettre en évidence le rôle des centres F dans l'extinction de la TL sans, pour autant, réfuter l'interprétation de Milman et al. [MIL98] qui fait appel à une interaction entre les centres F et les autres centres. En effet, le manque de corrélation entre l'extinction thermique de la photoluminescence et de la thermoluminescence dans le cas des centres F^+ ne peut s'expliquer dans le cadre du modèle de Mott-Seitz.

D'après une hypothèse émise par Milman [MIL98], des électrons localisés dans l'état excité des centres F pourraient retourner dans la bande de conduction. En fait, la transition de l'état 3P du centre F vers son état fondamental (1S) est interdite. Ceci expliquerait que la durée de vie de l'état excité soit assez longue (~ 42 ms). Les électrons qui transitent par le niveau 3P peuvent donc retourner dans la bande de conduction sous l'effet de l'agitation thermique. Une fois dans la bande de conduction, ces électrons peuvent tomber dans d'autres pièges. Ce processus, qu'on appellera "relaxation interactive", dépend de la température. Si on élève la température, le nombre d'électrons qui transitent par la bande de conduction et, donc, qui pourront se recombiner ou être piégés sur d'autres niveaux, augmente. Ce processus se fait au détriment du piégeage au niveau fondamental 1S du centre F et entraîne une chute de l'intensité de TL à 420 nm et par suite une augmentation de celle à 340 nm quand on augmente la vitesse de chauffage. Dans la représentation des bandes d'énergie, ce processus correspond à la figure III.32.

Nous pouvons estimer l'énergie d'activation de la relaxation interactive (E_F) en utilisant le modèle des courbes de configuration (figure III.33). Dans le cas de l'approximation du couplage linéaire, les différences d'énergies entre les points A et B et entre les points C et D sont égales et valent 1,5 eV. L'énergie d'activation ($E_F = AB$) serait ainsi égale à 1,5 eV, ce qui est en bon accord avec celle déterminée expérimentalement par Kortov [KOR96b] (1,55 eV), mais supérieure à celle donnée par Akselrod et al. [AKS98] (1,1 eV). Nous remarquons que la valeur de E_F est très proche de l'énergie d'activation (E_D) du pic D' en TL (1,3 eV), d'où

l'origine de la coïncidence des deux phénomènes : l'apparition du pic D' et l'extinction thermique de son émission.

6. CONCLUSION

Cette première partie sur l'étude des monocristaux nous a permis de mettre en évidence et de caractériser les divers défauts ponctuels dans les cristaux initiaux. Ainsi nous avons identifié des lacunes d'oxygène (centres F et F⁺) et des impuretés Ti³⁺ et Cr³⁺. De plus, nous avons observé des lacunes d'aluminium piégeant des trous (V_{Al}' ou V_{Al}'') dans les cristaux irradiés d'où nous déduisons que les cristaux non-irradiés contiennent des centres V_{Al}''. En revanche, l'identification des interstitiels d'aluminium (Al_i^o) reste assez contestable. Enfin, nous avons caractérisé un nouveau centre d'émission que nous appelons centre J (à cause de son émission jaune). L'effet des irradiations ionisantes nous amène à déduire de manière indirecte la présence d'autres centres (F²⁺ et J⁻) dans les cristaux non-irradiés.

Ensuite, nous avons établi des liens entre ces défauts et la thermoluminescence. Ceci nous a permis de déterminer la nature des centres pièges et des centres de recombinaison. Nous avons plus particulièrement démontré que le pic dosimétrique (pic D') est dû à un piège à électron constitué probablement par une association entre une lacune d'oxygène et une lacune d'aluminium.

L'effet des autres pièges sur le pic dosimétrique est également très important. D'une part parce qu'il y a une compétition entre les pièges pour la localisation des charges et d'autre part car la concentration des centres de recombinaison dépend fortement de l'état des pièges. La maîtrise de ces phénomènes permet d'améliorer la précision, la reproductibilité et la sensibilité des mesures dosimétriques.

Les pièges profonds peuvent également participer à l'extinction thermique de la thermoluminescence du pic D'. Nous avons montré que ce phénomène est dû à l'extinction thermique de la luminescence des centres F et que le processus non-radiatif fait intervenir également d'autres centres. Nous avons proposé un modèle physique (figures III.32 et 33) qui peut expliquer nos observations.

Enfin, soulignons que des études complémentaires sont menées actuellement au LPES-CRESA sur le phénomène de l'extinction thermique. Il s'agit des mesures de CTS et d'EETS en fonction de la vitesse de chauffage et une étude plus approfondie de l'extinction de la photoluminescence est également envisagée. Dans le même temps, une simulation cinétique sera possible grâce à la mise en équation du modèle proposé. Nous espérons que ces mesures associées à nos résultats permettront la validation du modèle proposé.

CHAPITRE IV

***EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR
LES CRISTAUX INITIAUX***

Comme nous l'avons souligné au chapitre I, les défauts ponctuels agissent directement sur les propriétés thermoluminescentes. Pour contrôler ces propriétés, il est donc nécessaire d'agir sur la nature et la concentration des défauts. Dans ce but, nous avons effectué une série de traitements thermiques sur les monocristaux initiaux décrits dans le chapitre précédent.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les effets de ces traitements sur les défauts ponctuels (par les méthodes spectroscopiques) et sur les propriétés thermoluminescentes. Ceci nous permettra ensuite d'analyser le rôle de ces défauts sur la thermoluminescence.

D'une manière générale, nous avons conservé les conditions expérimentales établies lors de la caractérisation des cristaux initiaux. En outre, nous avons caractérisé les cristaux traités par trois méthodes supplémentaires : par résonance paramagnétique électronique (RPE), par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie d'annihilation des positrons (SAP).

1. TRAITEMENTS : CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons réalisé deux séries de traitements thermiques. La première série de traitements regroupe les cristaux initiaux. Une partie de ces cristaux, une fois traités, a fait ensuite l'objet d'une deuxième série de traitements.

- La première série de traitements a été effectuée au SPIN-CRESA de l'Ecole des Mines de St-Etienne (cf. introduction générale). Nous avons choisi le procédé utilisé pour la préparation des poudres d'alumine thermoluminescentes. Ce procédé consiste à utiliser un four électrique à tube horizontal équipé pour travailler sous balayage de gaz. Les cristaux sont déposés dans un creuset en alumine et introduits au centre du four à température ambiante. Avant d'ouvrir la vanne d'entrée des gaz, un vide d'environ 10^3 Pa est réalisé à l'aide d'une pompe à palette afin de purger le tube. Puis, un balayage de gaz de deux heures avant la montée en température assure un bon renouvellement de l'atmosphère du four. Le cycle thermique consiste en un chauffage linéaire à 5 °C/min jusqu'à 1450 °C, ensuite maintien du four à cette température pendant deux heures ; puis refroidissement contrôlé à 5 °C/min. Le débit de gaz est de $6,5$ l/h.

Huit traitements ont ainsi été effectués sur les divers morceaux de cristaux initiaux sous différentes atmosphères gazeuses (tableau IV.1).

| notation : | 5hy | 2hy | 100ar | 7ox | 30ox | 50ox | 70ox | 100ox |
|----------------|------|------|-------|------|------|------|------|-------|
| H ₂ | 5 % | 2 % | - | - | - | - | - | - |
| Ar | 95 % | 98 % | 100 % | 93 % | 70 % | 50 % | 30 % | - |
| O ₂ | - | - | - | 7 % | 30 % | 50 % | 70 % | 100 % |

Tableau IV.1 : Mélanges de gaz utilisés pour les traitements thermiques

- La deuxième série de traitements (tableau IV.2) a été réalisée sur les cristaux de type "100ox" au SPIN-CRESA d'une part (en utilisant le procédé de la première série) et au Département de Physique de l'Université de Ekaterinburg (Russie) d'autre part. Dans ce deuxième cas, les traitements ont été effectués dans des conditions très réductrices sous vide (10^{-1} Pa) dans un creuset en graphite. La durée de ces traitements a été de 30 s à différentes températures. La précision de la mesure de température est d'environ ± 25 °C. Après traitement, les échantillons ont été trempés à température ambiante pendant 10 s environ.

| Notation | 2hy-100ox | 5hy-100ox | 100ox-2 | 14-V | 15-V | 17-V | 19-V | 20-V |
|------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|
| Atmosphère | Ar + 2 % H ₂ | Ar + 5 % H ₂ | 100 % O ₂ | vide | vide | vide | vide | vide |
| T (°C) | 1450 | 1450 | 1450 | 1450 | 1540 | 1775 | 1900 | 2000 |

Tableau IV.2 : Conditions expérimentales de la deuxième série de traitements

Pour tester la reproductibilité des traitements, mis à part les échantillons traités à Ekaterinburg, deux échantillons - au moins - ont subi le même traitement. En général, nous avons observé une bonne reproductibilité par les diverses méthodes optiques et thermostimulées. A titre d'exemple, la figure IV.1 montre les courbes de TL de quatre cristaux tirés d'un même monocristal et traités sous oxygène dans des conditions identiques.

2. TRAITEMENTS SOUS ARGON + HYDROGENE

D'une manière générale, un traitement est appelé réducteur si la pression partielle de l'oxygène est faible : vide ou gaz neutre pur (argon par exemple). La nature réductrice de l'atmosphère peut être renforcée par ajout d'hydrogène.

Les traitements réducteurs (5hy, 2hy, 100ar) ont provoqué une diminution de 15 à 20 % de la bande d'absorption des centres F située vers 6,05 eV (figure IV.2). Cette diminution est surprenante, mais n'oublions pas que l'effet oxydo-réducteur d'un traitement thermique dépend fortement de l'histoire du matériau traité. En fait, ces cristaux ont été fabriqués, selon nos constatations, dans des conditions très réductrices. La concentration en lacunes d'oxygène (centres de type F) dans les cristaux initiaux correspond donc à un équilibre où la pression partielle d'oxygène est très faible. Après traitements, un nouvel équilibre s'établit. Si maintenant on suppose que l'atmosphère pendant le traitement des cristaux est moins réductrice que celle de la fabrication, la concentration des lacunes d'oxygène doit diminuer. Ceci est corroboré par le fait que la diminution de la bande F devient de plus en plus importante si la nature réductrice de l'atmosphère décroît (5hy > 2hy > 100ar) (figure IV.2). Dans le cas de l'argon non-hydrogéné (100ar), on observe également l'apparition d'une petite bande vers 5,4 eV et la diminution de la bande du Ti³⁺ autour de 2,5 eV. Nous allons voir plus tard que la première bande est due aux ions Ti⁴⁺ qui sont créés par l'oxydation des ions Ti³⁺.

D'après ces résultats, nous pouvons envisager que les traitements dits réducteurs avaient, en fait, un effet faiblement oxydant sur nos cristaux initiaux. Cette hypothèse sera confortée par une comparaison avec les cristaux oxydés.

Les cristaux traités dans des conditions réductrices présentent les mêmes pics de TL et les mêmes émissions déjà observés avant les traitements (cf. partie III.3). En ce qui concerne l'intensité des pics majeurs (B' et D'), on observe des changements relativement faibles d'un facteur de 0,5-3 (figure IV.3). En revanche, le pic C' devient considérablement plus intense (figure IV.3).

Les traitements dans les mélanges Ar+H₂ peuvent avoir pour effet supplémentaire l'incorporation de l'hydrogène dans le cristal. En fait, l'hydrogène est souvent rencontré dans l'alumine alpha. Il peut rentrer dans le réseau pendant la croissance [TUR75, ENG80] ou par traitement à haute température (1600 °C - 2h ou 1000 °C - 24 h) dans une atmosphère hydrogénée [ENG80, MOO91]. L'hydrogène peut être détecté par spectroscopie infrarouge. Des bandes de vibration caractéristiques aux groupements OH ont été détectées autour de 3279 et 3266 cm⁻¹ [ENG80], à 3278 et 3316 cm⁻¹ [TUR75], à 3187, 3232, 3295, 3309 et 3376 cm⁻¹ [MOO94].

Une analyse par spectroscopie infrarouge (au Département de Physique Cristalline de l'Institut Central de Recherches Physiques, à Budapest) a été réalisée sur nos cristaux initiaux et sur ceux traités sous argon hydrogéné ("5hy" et "2hy"), mais même des mesures effectuées à 10 K n'ont pas permis de mettre en évidence une seule de ces bandes.

3. TRAITEMENTS SOUS OXYGENE

Dans cette partie de notre étude, nous allons discuter des effets des traitements effectués sous balayage d'oxygène (échantillons : 100ox). Outre les méthodes déjà utilisées (absorption, fluorescence, TL), nous avons complété la caractérisation de nos échantillons par deux autres méthodes d'analyse (RPE, SAP).

3.1. Absorption optique et fluorescence

L'absorption des cristaux oxydés est très différente de celle des cristaux initiaux (figure IV.4a). Nous observons l'apparition d'une large absorption entre 260 et 190 nm, regroupant sans doute au moins deux composantes (figure IV.4a). En même temps, l'absorption des centres F diminue, mais à partir des spectres d'absorption, il est difficile d'estimer l'importance de cette diminution à cause de l'interférence avec les nouvelles bandes. En outre, nous constatons que l'absorption du Ti^{3+} disparaît (figure IV.4b).

Si on considère que les centres de types F et F^+ ont été détruits par oxydation, on peut dire que les nouvelles bandes d'absorption, détectées entre 190 et 260 nm, ne correspondent à aucun défaut intrinsèque connu dans l'alumine. Supposons alors que l'origine de ces bandes soit liée à la présence (en trace) d'impuretés métalliques (M^{z+}). On doit – dans ce cas – s'attendre à observer des spectres de transfert de charge du type $O^{2-} + M^{z+} \rightarrow O^- + M^{(z-1)+}$. L'énergie nécessaire pour transférer l'électron de l'oxygène vers l'impureté dépend, bien sûr, du potentiel d'ionisation de l'impureté ; plus ce potentiel est élevé, plus l'énergie de cette transition décroît. Notons, de plus, que le potentiel d'ionisation d'un ion augmente avec le degré d'oxydation et que Tippins [TIP70] situe de telles bandes d'absorption entre 5 et 9 eV (258 et 135 nm). Dans le cadre de cette hypothèse, nous pouvons expliquer l'effet de traitements oxydants comme suit :

Pendant le traitement oxydant, le degré d'oxydation des impuretés (M^{z+}) augmente : $M^{z+} \rightarrow M^{(z+1)+}$. Le potentiel d'ionisation de la forme oxydée est plus élevé que celui de M^{z+} et l'énergie de la bande de transfert de charge diminue. Si l'énergie de la bande de l'ion M^{z+} se situe au-dessous de notre seuil de détection (190 nm) on ne l'observe pas en absorption (cristaux réduits). En revanche, la bande due à la forme $M^{(z+1)+}$ peut se retrouver au-dessus de ce seuil (cristaux oxydés). Par exemple, la bande d'absorption due au Ti^{3+} est située autour de 6,9 eV (180 nm), mais celle du Ti^{4+} se trouve autour de 5,4 eV (230 nm). A ce niveau, nous pouvons affirmer que le titane est très probablement une des impuretés métalliques qui sont à l'origine de l'apparition des bandes de transfert de charge. Cependant, compte tenu des caractéristiques de celles-ci, elle n'est pas la seule impureté impliquée.

En fluorescence, nous avons pu confirmer la disparition des centres F et F^+ car nous ne pouvions plus les détecter. En revanche, les émissions des centres J, des ions Cr^{3+} et Ti^{3+} sont toujours présentes, malgré la diminution de la concentration de ce dernier. De plus, nous avons pu observer l'apparition d'une nouvelle émission (figure IV.5) située autour de 445 nm (E : 2,8 eV, Γ : 0,7 eV). Le spectre d'excitation de cette large bande d'émission est constitué d'une bande autour de 240 nm (E : 5,15 eV, Γ : 0,6 eV). Nous montrerons plus tard (chapitre V) que cette émission est due aux ions Ti^{4+} .

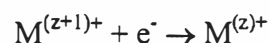
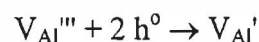
3.2. Effets des irradiations sur l'absorption optique

Après irradiation aux rayons X ou excitation UV (lampe à deutérium), les cristaux oxydés deviennent jaunes. Cette coloration se traduit par l'apparition, après irradiation, d'une très large bande d'absorption autour de 410 nm, regroupant sans doute au moins deux composantes (figure IV.6). Cette bande, attribuée aux lacunes d'aluminium [TUR75], a déjà été observée dans les cristaux initiaux, mais cette fois-ci son intensité est beaucoup plus élevée (densité optique à 410 nm : 0,025-0,03 au lieu de 0,003 pour une irradiation à saturation). Si la force d'oscillateur de cette bande vaut 0,15 [EVA95], la concentration en lacunes d'aluminium dans les cristaux oxydés serait d'environ 30 ppm (par ions Al^{3+}).

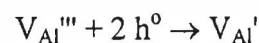
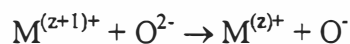
Outre cette coloration jaune, l'irradiation des cristaux oxydés provoque aussi des changements dans le domaine ultraviolet : l'intensité des bandes d'absorption des impuretés entre 190 et 260 nm diminue (figure IV.6).

Afin de caractériser l'évolution des bandes d'absorption induites par irradiation, nous avons procédé à des recuits successifs. Les bandes induites sont pratiquement toutes vidées dès 620 K (figure IV.7). Nous avons également enregistré l'évolution de l'absorption en fonction de la température de recuit (figure IV.8). Nous avons ainsi pu nous rendre compte que l'absorption varie dans deux zones de température : de 370 à 460 K et de 500 à 660 K. La figure IV.9 présente les bandes d'absorption induites par irradiation X après recuit à 440 K et 620 K respectivement. Nous constatons que le chauffage jusqu'à 440 K entraîne la disparition d'une large bande d'absorption centrée autour de 450 nm et en même temps les bandes entre 190 et 300 nm augmentent. Entre 440 et 620 K, nous observons la disparition d'une large bande située autour de 370 nm et une augmentation des bandes entre 190 et 260 nm.

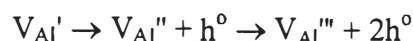
Pour interpréter ces changements, attachons-nous d'abord à l'identification de ces absorptions. Les bandes entre 190 et 260 nm ont été attribuées aux formes oxydées des impuretés métalliques $M^{(z+1)+}$ (Ti^{4+} , ...). Nous avons déjà mentionné au chapitre I que, dans l'alumine, les ions tétravalents sont des pièges à électron. D'autre part, les larges bandes autour de 400 nm sont dues aux différentes formes des lacunes d'aluminium qui sont des pièges à trou. Nous suggérons donc que lors de l'irradiation X, les trous sont piégés par des centres V_{Al} et les électrons par les impuretés :



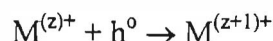
N'oublions pas que les mêmes variations d'absorption se sont produites lors de l'excitation UV (lampe à deutérium). Dans ce cas, l'excitation crée des paires $Ti^{3+} - O^-$ par transfert de charge. Par la suite, les trous se délocalisent de l'oxygène et sont piégés par des lacunes d'aluminium :



Lee et al. [LEE76-77b] ont montré que les trous piégés par les lacunes d'aluminium deviennent instables en deux étapes, autour de 390 K et 550 K :



Il est tout à fait logique que lors du dépiégeage ces trous se recombinent avec les électrons piégés sur les impuretés :



Ce modèle explique donc la diminution des bandes V_{Al} (à 450 et 370 nm) et l'augmentation des bandes d'impuretés (entre 190 et 260 nm) pendant le chauffage (figure IV.9). Il est également en accord avec l'observation des deux étapes. Cependant, ce modèle implique que la bande d'absorption autour de 450 nm est due aux lacunes V_{Al}' est celle à 370 nm correspond à la forme V_{Al}'' . Par conséquent, le vidage de la bande à 450 nm devrait entraîner l'augmentation de la bande à 370 nm, ce qui n'a pas été observé (figures IV.8 et 9).

Les mesures optiques ne permettent pas de trancher entre les diverses possibilités. Nous avons donc entrepris d'étudier la structure des centres V_{Al} qui interviennent dans nos cristaux oxydés, en utilisant la résonance paramagnétique électronique.

3.3. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

Tout d'abord, nous avons étudié un cristal oxydé ("100ox") et un cristal réduit ("5hy") après une irradiation X de 10 kGy. Par la suite, nous avons également étudié ces échantillons après chauffage à 170 °C et à 200 °C.

Le spectre RPE d'un défaut ponctuel dans un cristal dépend de la symétrie du défaut et de l'orientation du champ magnétique H par rapport à ses axes de symétrie. Pour caractériser la symétrie des défauts, nous avons donc exploré diverses orientations de H.

Pour le cristal réduit, nous avons observé une série de raies minces (largeur : 15-20 Gauss à température ambiante) dont les positions varient fortement en fonction de l'angle polaire θ , angle entre l'axe c et la direction du champ magnétique H, H et c étant coplanaires (figure IV.10). En revanche, les positions des raies sont indépendantes de l'angle azimutal φ qui définit l'orientation de H dans un plan orthogonal de c. Ceci implique que le centre paramagnétique observé a la symétrie trigonale autour de c. D'après une étude de Geusic [GEU56] sur les rubis, nous identifions ces raies au spectre de structure fine des ions Cr^{3+} . Notons enfin que nous n'avons pas pu mettre en évidence des nouveaux signaux dans le cristal réduit après les deux recuits.

Le spectre du cristal oxydé s'est avéré plus complexe. Les spectres les plus simples sont obtenus quand le champ magnétique H est appliqué le long ou perpendiculairement à l'axe c, axe de symétrie trigonale. Quand on écarte le champ H de ces positions, le nombre de raies augmente.

1. Nous montrons d'abord sur la figure IV.11 les spectres obtenus à 20 °C et à $\theta = 90^\circ$ (H||c) pour les deux types de cristaux. Sur chaque spectre, nous remarquons la présence des raies du Cr^{3+} . De plus, sur le cristal oxydé on observe deux raies fines autour de 1310 G et 3325 G. Les positions de ces raies varient fortement avec l'angle θ , mais elles sont invariables en fonction de φ . Conformément aux données de la littérature [COX72], nous les attribuons aux ions Fe^{3+} . L'absence du signal dû au Fe^{3+} dans le cristal réduit nous amène à suggérer que le fer s'y trouve sous forme réduite (Fe^{2+}).

Il faut préciser tout de suite que "la raie" vers 3325 G ($g \cong 2$) est constituée en réalité de plusieurs raies non-résolues. Quand on écarte le champ magnétique H de sa position perpendiculaire à c, la raie due au Fe^{3+} se décale et une autre raie apparaît. Cette raie malheureusement n'est jamais bien résolue à cause d'un signal parasite provenant de l'imperfection de la cavité micro-onde. Néanmoins, nous avons pu constater que sa

position ne varie pas considérablement ($< \pm 50$ G) avec l'orientation du champ magnétique. Nous l'attribuons donc à un centre de spin $S = 1/2$. Des raies similaires ont déjà été mises en évidence dans un monocristal oxydé et dans un cristal dopé au titane par Lee et al. [LEE76] et par Cox [COX71] respectivement. Ce dernier a montré que ce signal est dû aux lacunes d'aluminium piégeant un trou (V_{Al}''). Cette interprétation va également dans le sens de nos observations.

2. Lorsque le champ H est parallèle à l'axe c , on observe un doublet supplémentaire autour de 2680 et 3855 Gauss (figure IV.12) à côté des raies des ions Cr^{3+} et Fe^{3+} . Ces raies ont été déjà observées par Cox [COX72] dans des alumines dopées au titane. Il a montré qu'elles correspondent à un centre de spin $S = 1$ dans un site de symétrie C_1 . Il a attribué ce centre à une paire de trous localisés sur deux anions voisins d'une lacune d'aluminium : V_{Al}' . Quand le champ H n'est pas parallèle à l'axe c , il a observé que le doublet se scindait en 2·3 ou 2·6 raies. Etant donné la faible intensité de notre signal, nous n'avons pas pu mettre en évidence ce phénomène qu'à basse température (-175 °C) (figure IV.13).

L'enregistrement des spectres à basse température (figure IV.13) entraîne également une meilleure résolution des raies autour de $g = 2$ (3200-3300 Gauss). A -175 °C nous pouvons observer (au moins) trois raies dans ce domaine que nous attribuons aux transitions du Fe^{3+} , du Cr^{3+} et des centres V_{Al}'' .

Dans la suite, nous avons étudié la stabilité thermique des centres paramagnétiques. Nous voulions effectuer des recuits à des températures correspondant à l'effacement des pics de TL, mais nous avons été limités par les contraintes expérimentales et nous avons dû nous contenter de deux recuits dont la température maximale était de 200 °C. La figure IV.14 présente les spectres avant et après ces deux recuits. Nous constatons que les raies des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} sont toujours présentes. En ce qui concerne leurs intensités, nous ne pouvons pas conclure compte tenu de la faible précision de l'expérience. Les raies des centres V_{Al}' disparaissent après recuit à 170 °C. La structure de raies attribuée aux ions Fe^{3+} et Cr^{3+} autour de 3200-3300 Gauss est mieux définie après recuit à 200 °C. Ceci s'explique par la diminution du signal des centres V_{Al}'' qui a été vérifié en tournant le cristal, éloignant ainsi les raies des deux ions.

Pour résumer les résultats des mesures RPE, nous dégageons deux observations principales :

L'atmosphère oxydante des traitements favorise la présence des lacunes d'aluminium par rapport aux traitements réducteurs. Le fer est sous forme Fe^{3+} dans les cristaux oxydés et, vraisemblablement, sous forme Fe^{2+} dans les cristaux réduits. Cette éventualité sera étudiée dans le chapitre V de notre étude.

Deux types de lacunes d'aluminium ont été mis en évidence. Le premier consiste en deux trous piégés par une lacune (V_{Al}'). Ce centre est complètement détruit à 170 °C. Le deuxième correspond à un trou piégé par une lacune (V_{Al}''). Ce dernier signal devient peu intense à 200 °C, mais ne disparaît pas complètement.

3.4. Spectroscopie d'annihilation des positrons (SAP)

Nous avons décrit dans les sections précédentes les expériences qui nous ont permis de mettre en évidence et de caractériser les lacunes d'aluminium dans les cristaux oxydés. Nous avons vu que ces lacunes existent également dans les cristaux initiaux, mais que leur concentration est moins importante (facteur de $\sim 0,1$) par rapport aux cristaux oxydés. Or, les méthodes utilisées (RPE et absorption optique) ne permettent de détecter ces lacunes que dans les cristaux irradiés. La question qui se pose est de savoir si les traitements oxydants ont

provoqué une réelle augmentation de la concentration des lacunes d'aluminium ou simplement, si c'est l'effet de l'irradiation qui est différent dans les cristaux initiaux et dans les cristaux oxydés. Cette deuxième possibilité consiste à supposer que, suite à l'irradiation, le taux d'ionisation des lacunes diffère d'un type de cristaux à l'autre.

Pour répondre à cette question, nous avons employé une nouvelle méthode : la spectroscopie d'annihilation des positrons. Il s'agit d'une technique qui permet de détecter des lacunes dont la charge efficace est négative, ce qui est le cas des lacunes d'aluminium (V_{Al}''' , V_{Al}'' , V_{Al}').

Le principe de cette méthode est assez simple [SÜV99, BRO99] : on mesure la durée de vie du positron dans le matériau (cf. partie II.6). En fait, le positron (e^+) est aussi stable dans le vide que son antiparticule, l'électron. En revanche, dans la matière, il s'annihile rapidement avec un électron en émettant des photons γ . La durée de vie moyenne du positron reflète la densité électronique à la position du positron au moment de son annihilation. Après sa thermalisation, le positron diffuse dans le matériau et peut s'annihiler avec les électrons du matériau d'où des durées de vie très courtes. Pendant sa diffusion, le positron peut être piégé par divers défauts ralentissant ainsi le mécanisme d'annihilation. Il est donc prévisible que la vie moyenne du positron piégé dans le défaut soit plus longue que celle du positron s'annihilant dans le solide parfait. La fraction de positrons piégés produira donc une nouvelle composante à vie longue dans le spectre de temps de vie dont l'intensité sera directement proportionnelle au nombre de positrons piégés. Ce dernier, pour sa part, est lié au nombre de défauts dans le matériau. Il apparaît que les défauts de type lacunaire dans lesquels la densité électronique est faible et dont la charge efficace est négative (c'est-à-dire attractive pour les positrons) peuvent constituer des pièges à positrons efficaces. Par conséquent, ce type de défaut est bien observé par annihilation des positrons, alors que les interstitiels et les impuretés sont en général très mal détectées par cette méthode.

Il en résulte que, dans le cas de l'alumine, ce sont essentiellement des lacunes d'aluminium qui peuvent être détectées par l'annihilation des positrons. Dans ce but, nous avons caractérisé plusieurs cristaux par cette technique. Dans la suite, nous allons comparer les cristaux oxydés (100ox) et réduits (100ar, 2hy, 5hy).

Les spectres (figure IV.15) ont été enregistrés dans les conditions décrites dans la partie II.6. Nous constatons que les spectres des échantillons réduits sont identiques et peuvent être caractérisés par une durée de vie moyenne d'environ 170 ± 2 ps. Par contre, dans le cas du cristal oxydé cette valeur est de 188 ps.

Dans tous les cas, les spectres de durée de vie ont été ajustés par trois composantes (figure IV.16). La composante à vie courte ($133 < \tau_1 < 148$ ps) est sans doute due à l'annihilation dans le volume. Celle à vie moyenne ($300 < \tau_2 < 340$ ps) correspond à l'annihilation des positrons piégés. Nous venons de montrer que ces pièges sont certainement des lacunes d'aluminium. Enfin, la troisième composante à vie longue ($\tau_3 > 1000$) est due à la formation et à l'annihilation des positrons dans les défauts macroscopiques tels que les dislocations.

Nous constatons que la concentration des lacunes d'aluminium, estimée par l'intensité I_2 , est considérablement plus élevée dans le cas du cristal oxydé. Pour les autres cristaux, I_2 a pratiquement la même valeur. Ceci nous permet d'estimer l'erreur dans la détermination de I_2 ($\pm 0,5$ %). En ce qui concerne la durée de vie correspondante (τ_2), elle est mesurée avec beaucoup d'incertitude (± 8 ps). Néanmoins, nous pouvons remarquer que la valeur de τ_2 est la moins élevée pour le cristal oxydé. Ceci nous indique que dans ce cristal, la structure, c'est-à-dire la densité électronique des lacunes est différente par rapport aux autres cristaux.

Notons que les temps de vie mesurés dans le cas de nos cristaux sont très proches de ceux observés par Zhang et al. [ZHA98] et Li-Bin et al. [LIB98] sur divers cristaux d'alumine alpha.

La durée de vie des positrons dépend fortement de la densité électronique locale. Par conséquent, elle ne sera pas la même dans les lacunes V_{Al}' , V_{Al}'' et V_{Al}''' dont la charge efficace varie. Nous avons vu que, par irradiation, des lacunes V_{Al}''' se transforment en lacunes V_{Al}' dont la densité électronique est moins élevée. On peut donc s'attendre à ce que la durée de vie τ_2 des positrons piégés augmente considérablement après irradiation. En fait, une irradiation γ (1 kGy, Co^{60}) n'a pas d'effet significatif sur l'annihilation des positrons (figure IV.16). Le vidage thermique des pièges n'apporte pas non plus de variations significatives. Il ne faut cependant pas oublier que l'annihilation des positrons donne naissance à des photons γ qui peuvent à leur tour ioniser des lacunes d'aluminium. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré la réponse de TL d'un échantillon non-irradié suite à une mesure SAP. L'effet des positrons (ou bien des photons γ) est confirmé par l'apparition des pics D et E très intenses. Nous montrerons par la suite que les défauts pièges responsables de ces deux pics sont des lacunes d'aluminium. Tout porte donc à croire que des lacunes d'aluminium sont ionisées au fur et à mesure de l'expérience SAP et que la durée de vie τ_2 correspond à l'annihilation des positrons dans ces lacunes ionisées. Ceci expliquerait aussi l'incertitude dans la mesure de τ_2 .

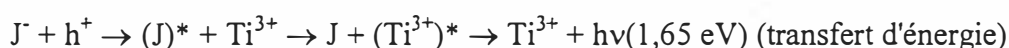
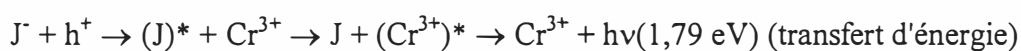
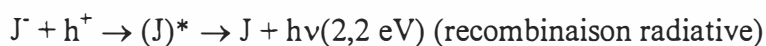
3.5. Thermoluminescence (TL) et analyse spectrale

A. Thermoluminescence

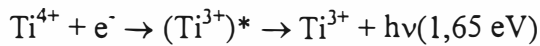
Le traitement oxydant provoque la diminution importante du rendement thermoluminescent des cristaux (figure IV.17). Le pic dosimétrique (D') apparaît très faiblement sous forme d'épaulement. Le pic A, le pic C' mais aussi les pics à hautes températures (pics F et G) n'apparaissent plus. L'intensité du pic B' est divisée par 20 approximativement. En revanche, les pics B et C'' - qui étaient très imbriqués dans le pic B' des cristaux initiaux - apparaissent clairement. Enfin, de nouveaux pics sont observés autour de 360 K (pic C), 410 K (pic D), 520 K (pic E) et 580 K (E''). Notons que dans certains cristaux, nous avons pu détecter le dédoublement du pic D également (figure IV.1).

B. Analyse spectrale

L'analyse spectrale de la thermoluminescence des cristaux oxydés (figures IV.18 et 19) révèle trois émissions : l'émission des centres J (E : 2,2 eV, Γ : 0,4 eV), du Ti^{3+} (E : 1,65 eV, Γ : 0,35 eV) et du Cr^{3+} (E : 1,79 eV, Γ : 0,015 eV). En revanche, l'émission des centres F et F' n'apparaît plus. Nous remarquons que ce spectre d'émission est identique au spectre des pièges à trous dans les cristaux initiaux (chapitre III.3.1). Nous proposons donc les mêmes mécanismes pour leur interprétation :



Notons que le spectre d'émission du pic B' est différent de ceux des autres pics (figures IV.18 et 19), l'émission dominante de ce pic étant celle du Ti^{3+} . Rappelons aussi que le pic B' est dû à un piège à électron. Nous avons vu que l'émission du Ti^{3+} peut être expliquée dans le cas d'un piège à électron comme suit :



Cependant, la présence de l'émission des centres J reste à expliquer.

C. Paramètres de piégeage

Dans les cristaux oxydés, les pics de TL sont pratiquement tous mal résolus. Pour cette raison, nous n'avons pu utiliser que la méthode de déconvolution (cf. partie II.1) pour la détermination des paramètres de piégeage (figure IV.20). Les paramètres déterminés sont regroupés dans le tableau IV.3.

| | B | B' | C'' | C | D | D' | E | E'' | E' |
|----------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|-------------------|-----|
| T_m (K) | 230 | 260 | 290 | 350 | 415 | 445 | 520 | 560 | 610 |
| E (eV) | 0,57 | 0,70 | 0,57 | 0,77 | 0,83 | 1,46 | 1,07 | 1,32 | - |
| s (s^{-1}) | $2 \cdot 10^{11}$ | $2 \cdot 10^{12}$ | $5 \cdot 10^8$ | $5 \cdot 10^9$ | $4 \cdot 10^8$ | $9 \cdot 10^{14}$ | $5 \cdot 10^8$ | $2 \cdot 10^{10}$ | - |
| b | 1,7 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | - |

Tableau IV.3 : Paramètres de piégeage des pics de TL dans les cristaux oxydés

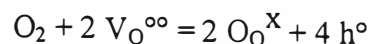
Notons tout d'abord que la déconvolution de la courbe de TL révèle la présence du pic D' (très peu intense) et qu'un pic autour de 560 K est clairement mis en évidence.

Nous constatons ensuite que les paramètres des pics B' et D' sont très proches de ceux évalués dans les cristaux initiaux (tableau III.3). Par contre, pour les autres pics, l'énergie d'activation et le facteur de fréquence sont systématiquement plus faibles par rapport aux valeurs prévues par l'ajustement linéaire, établi dans la partie III.3.3 de notre étude.

A présent, nous ne pouvons pas expliquer ces résultats, mais nous remarquons une tendance : le facteur de fréquence et par conséquent l'énergie d'activation des pièges à trou sont moins élevées que celles des pièges à électron voisins en température.

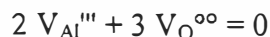
3.6. Discussion

La comparaison des cristaux oxydés avec les cristaux initiaux nous a permis de mettre en évidence les effets du traitement oxydant sur les défauts ponctuels. Nous avons montré tout d'abord que la concentration en lacunes d'oxygène a fortement diminué. Nous interprétons ce changement par l'incorporation de l'oxygène :

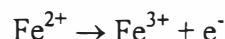
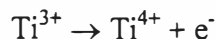


D'après une étude effectuée par Bigarre [BIG96], une autre explication est également possible. On peut considérer qu'un traitement thermique à 1500 °C favorise la migration des cations bi- ou monovalents à travers le réseau jusqu'aux lacunes d'oxygène. Deux cations bivalents (ou un monovalent) en substitution peuvent neutraliser une lacune d'oxygène. Un tel agrégat ne donne plus de luminescence. Ce mécanisme dépend a priori peu de l'atmosphère de traitement. Pourtant, nous avons vu que les traitements effectués dans les mêmes conditions mais sous argon n'ont qu'une très faible influence sur la concentration en lacunes d'oxygène. Dans notre cas, ce mécanisme est donc peu probable.

Simultanément avec la destruction des lacunes d'oxygène, nous avons observé par spectroscopie d'annihilation des positrons la création de lacunes d'aluminium pendant le traitement oxydant. Ceci est tout à fait logique si on suppose que le désordre prédominant est un désordre de Schottky :



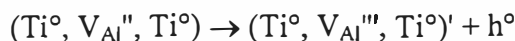
En outre, nous avons observé l'oxydation des diverses impuretés dont deux réactions ont été mises en évidence par les diverses méthodes spectroscopiques :



Suite à des modifications de la structure et de la concentration en défauts, la thermoluminescence des cristaux change également. Les pics de TL dus aux pièges à électron (pics A, B', C' et D') disparaissent ou diminuent très fortement. Les pics de TL à haute température (pics F et G) disparaissent également. Nous interprétons ces changements par la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène (centres F et F⁺) qui sont des centres de recombinaison dans le cas de ces pics. Notons cependant que nous ignorons si la concentration des pièges varie suite aux traitements.

D'autre part, de nouveaux pics de TL sont apparus (C, D, E et E''). Nous pouvons remarquer une corrélation entre les nouveaux pics et les bandes d'absorption induites par irradiation. En fait, ces dernières se vident en deux étapes qui correspondent aux températures des pics D et E respectivement. Ces pics proviennent donc du dépiégeage des trous à partir des lacunes d'aluminium.

Le pic D correspond à une bande d'absorption autour de 450 nm. Une corrélation avec les résultats de RPE nous amène à proposer que cette bande est due aux lacunes d'aluminium piégeant deux trous (V_{Al}'). Le pic E est lié à une bande d'absorption située vers 370 nm. Nous avons montré que des lacunes d'aluminium qui piègent un trou (provenant de la transformation $V_{Al}' \rightarrow V_{Al}'' + h^{\circ}$) ne peuvent pas être à l'origine de cette bande comme il a été proposé par Lee et al. [LEE76]. Néanmoins, nous pouvons faire quelques hypothèses sur la nature de ce pic. Yamaga et al. [YAM94] ont montré qu'il existe deux types de Ti^{4+} dans l'alumine. Ils ont identifié ces deux types comme étant des ions isolés ou agrégés avec des lacunes d'aluminium. De la même façon, nous pouvons imaginer que les propriétés des lacunes isolées et des lacunes agrégées sont différentes aussi. Il est plausible que le nombre de trous piégés par des lacunes d'aluminium pendant l'irradiation dépende du degré de leur compensation de charge. Ainsi, les lacunes isolées (V_{Al}''') peuvent piéger trois trous, mais d'après une étude de Moon et al. [MOO94], la concentration des lacunes non-compensées dans l'alumine est négligeable. Des lacunes compensées une fois (V_{Al}''', Ti°) peuvent piéger deux trous donnant naissance aux centres (V_{Al}', Ti°) qui absorbent autour de 450 nm. Enfin, les lacunes compensées deux fois ($Ti^{\circ}, V_{Al}''', Ti^{\circ}$) ne piégeront qu'un seul trou et donnent naissance à des centres ($Ti^{\circ}, V_{Al}'', Ti^{\circ}$) qui seront responsables de la bande d'absorption induite autour de 370 nm. Lors du chauffage, les centres (V_{Al}', Ti°) se transforment en (V_{Al}', Ti°)' autour de 415 K (pic D). Le deuxième trou se dépiège à plus haute température ($(V_{Al}', Ti^{\circ})' \rightarrow (V_{Al}', Ti^{\circ})'' + h^{\circ}$). Cette transformation peut être responsable du pic E'' (560 K). Les trous piégés sur les lacunes deux fois compensées sont dépiégés à 520 K (pic E) selon :



Notons enfin que cette spéculation a été bâtie sur l'exemple des ions Ti^{4+} comme compensateurs de charge, mais d'autres ions tels que le Si^{4+} ou Mn^{4+} sont également susceptibles de former des agrégats similaires qui peuvent être responsables du dédoublement des pics D et E ou de l'apparition du pic C (figures IV.1 et IV.17).

4. TRAITEMENTS SOUS ARGON + OXYGENE

Nous interprétons la réaction de l'alumine avec l'oxygène gazeux par fixation de l'oxygène provenant du gaz et par création de lacunes d'aluminium. Ces lacunes diffusent par la suite vers le cœur du matériau. En même temps, dans l'hypothèse du désordre de Schottky, les lacunes d'oxygène migrent vers la surface où elles s'annihilent. A une température donnée, les concentrations d'équilibre en lacunes dépendent uniquement de la pression partielle d'oxygène.

Pour mieux comprendre l'interaction entre les cristaux et l'oxygène, nous avons réalisé une série de traitements à différentes pressions partielles d'oxygène (tableau IV.1). En général, nous avons trouvé que les propriétés (optiques, TL, ...) de ces cristaux, à l'exception de l'échantillon "7ox", sont identiques avec celles des cristaux "100ox" dans la limite de l'erreur admise. A titre d'exemple, nous donnons les courbes de TL des cristaux traités sur la figure IV.21. Mis à part le cristal traité sous 7 % O₂, les courbes de TL sont très proches. Etant donné la sensibilité exceptionnelle de cette technique à la moindre variation dans la concentration des défauts, nous pouvons dire que dans nos conditions expérimentales, la variation de la pression partielle de l'oxygène entre 0,2 et 1 n'a pas d'influence importante sur les défauts. Notons également que le recuit d'un cristal oxydé sous oxygène (échantillon "100ox-2") n'avait aucun effet sur la TL. Ceci montre que l'équilibre avec l'oxygène est déjà atteint lors du premier traitement.

Le cas de l'échantillon "7ox" est particulièrement intéressant. L'analyse de la TL en 3D (figure IV.22) nous montre que les pics D et E, induits par le traitement, sont caractérisés par les émissions des centres J. D'autre part, le pic D', caractérisé par l'émission des centres F, n'a pas disparu bien que son intensité ait diminué par rapport au cristal initial. L'apparition des pics D et E en TL nous montre que des lacunes d'aluminium ont été créées. Remarquons que le pic E dans le cristal "7ox" est aussi intense que dans le cristal "100ox". De ce fait, nous pensons que leurs teneurs en lacunes d'aluminium sont proches. Ceci a été confirmé par des mesures de SAP et d'absorption optique également. Il apparaît donc que la variation de la pression partielle de l'oxygène entre 0,07 et 1 n'avait pas d'effet sur la concentration des lacunes d'aluminium. Ceci n'est pas le cas des lacunes d'oxygène. A une pression partielle d'oxygène de 0,07, leur concentration reste toujours importante d'où la présence du pic D' en TL. Cet échantillon peut donc être considéré comme un cas intermédiaire entre les cristaux oxydés et réduits dans le sens où les pics de TL des cristaux oxydés apparaissent, mais où il y a encore suffisamment de centres F pour que cette émission soit détectée. Cette situation nous offre une possibilité intéressante pour étudier le spectre d'émission des pics de TL et pour déterminer ainsi la nature des centres pièges correspondants. En effet, nous avons montré au chapitre III que les électrons provenant des pièges à électron donnent naissance à une émission bleue (centres F) tandis que les trous se recombinent dans les centres J, ce qui résulte en une émission jaune. En analysant donc les spectres d'émission des pics de TL, nous pouvons différencier entre les deux types de pièges. Les résultats de ces expériences sont reportés sur les figures IV. 22 et 23. Nous constatons que le spectre d'émission des pics B' et D' est différent de celui des autres pics (B, C", C, D et E). De ce fait et d'après la discussion de la partie III.3.4, nous confirmons que ces derniers correspondent aux pièges à trous.

5. RECUITS SOUS ARGON + HYDROGENE

Le traitement des cristaux initiaux sous atmosphère réductrice (Ar + H₂) n'avait pas influencé considérablement leurs propriétés optiques et thermoluminescentes (cf. partie IV.2). Ceci a été expliqué par le fait que ces cristaux avaient été fabriqués dans des conditions très

réductrices. En revanche, les traitements réducteurs doivent modifier les propriétés des cristaux oxydés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recuit des cristaux oxydés ("100ox") sous les conditions réductrices (Ar + H₂).

En thermoluminescence, nous observons clairement l'effet de ce deuxième traitement. La comparaison de la courbe de TL des cristaux initiaux (figure III.14) avec celles des cristaux oxydés puis soumis à un traitement réducteur (figure IV.24) nous suggère que l'effet de l'oxydation est réversible. Suite à ce deuxième traitement, l'intensité des pic B' et D' augmente et l'intensité des pics induits par oxydation (C'', D, E, E'' et E') diminue. De plus, les pics A et C' (disparus après le traitement oxydant) réapparaissent. Cependant, l'intensité de la TL après ce deuxième recuit est encore faible devant celle des cristaux initiaux. En outre, suite à une répétition de ce recuit réducteur, la courbe de TL des cristaux n'évolue plus (figure IV.25). Ceci signifie que nous avons atteint l'équilibre avec l'atmosphère dès le premier recuit. Autrement dit, dans nos conditions expérimentales, nous ne pouvons pas retrouver l'état initial de nos cristaux.

L'analyse spectrale de la TL montre que la répartition spectrale des pics de TL est la même avant (figure IV.18) et après recuit réducteur (figure IV.26), à savoir deux larges bandes centrées autour de 570 nm (centre J) et 740 nm (Ti³⁺) et la raie du Cr³⁺. Nous soulignons que l'émission des centres F ou F⁺ n'apparaît pas dans le spectre de TL après le recuit réducteur.

Le recuit change aussi l'absorption optique des cristaux (figure IV.27). L'intensité des bandes d'absorption autour de 195 et 230 nm diminue. Rappelons que ces bandes ont été créées par l'oxydation des cristaux et qu'elles ont été attribuées aux transitions de transfert de charge des impuretés (Ti⁴⁺, etc.) (partie IV.3.1). En ce qui concerne les centres F et F⁺, nous n'avons pas pu les mettre en évidence ni en absorption optique ni en fluorescence.

L'irradiation X influence différemment l'absorption optique des cristaux suivant qu'ils ont été recuits ou non (figure IV.28). Après le recuit réducteur, les rayons X ne provoquent plus l'apparition de la large bande d'absorption autour de 400 nm attribuée aux lacunes d'aluminium. Nous en déduisons que la concentration des lacunes d'aluminium diminue pendant ce recuit.

La décroissance de la concentration des lacunes d'aluminium a été vérifiée par des mesures de spectroscopie d'annihilation des positrons. Les spectres ont été enregistrés dans les conditions décrites dans la partie IV.3.4. La vie moyenne dans le cas des cristaux recuits est de 173 ps (\pm 2 ps). Rappelons que dans le cas des cristaux oxydés cette valeur est autour de 188 ps tandis que les positrons dans les cristaux réduits ont une durée de vie moyenne d'environ 170 ps (tableau IV.4). Lorsqu'on compare les intensités des composantes des spectres de durée de vie (figure IV.16 et tableau IV.4) des cristaux recuit et oxydé, nous constatons que dans le cristal recuit, le nombre des positrons qui s'annihilent dans le volume (composante 1) augmente au détriment de l'annihilation dans les lacunes d'aluminium (composante 2). Ceci explique la diminution de la durée de vie moyenne par rapport aux cristaux oxydés et montre clairement que la concentration des lacunes d'aluminium diminue pendant le recuit réducteur.

| traitement | τ_1 | τ_2 | τ_3 | I ₁ | I ₂ | I ₃ | $\tau_{moyenne}$ |
|------------|----------|----------|----------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| 5hy | 134 | 330 | 1330 | 85,2 | 14,4 | 0,4 | 169 |
| 2hy | 135 | 342 | 1520 | 85,6 | 13,9 | 0,5 | 171 |
| 100ar | 135 | 326 | 1090 | 85,3 | 14,1 | 0,6 | 168 |
| 100ox | 148 | 308 | 1080 | 78,6 | 20,6 | 0,8 | 188 |
| 5hy-100ox | 136 | 320 | 1100 | 83,1 | 16,2 | 0,7 | 172 |

Tableau IV.4 : Durées de vie (τ en ps) des positrons et intensités (I en %) correspondantes dans les cristaux traités dans différentes conditions (notation dans les tableaux IV.1 et 2)

Pour vérifier si l'incorporation de l'hydrogène avait lieu pendant les recuits sous Ar + H₂ (2 ou 5 %), nous avons effectué des mesures de spectroscopie infrarouge à basse température (10 K), mais nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence de groupements OH dans les cristaux.

Pour résumer les résultats relatifs à l'influence des traitements réducteurs sous Ar + H₂ sur des cristaux d'alumine oxydés, nous pouvons remarquer que les conditions expérimentales adoptées ne permettent pas de retrouver les propriétés thermoluminescentes d'avant oxydation. En revanche, l'effet réducteur est très net sur la diminution de la concentration des lacunes d'aluminium et peut être corrélé d'une part avec la diminution des pics D et E de TL et avec la décroissance de la concentration des compensateurs de charge (ions tétravalents) d'autre part. La mise en évidence de la création de lacunes d'oxygène n'a pas été faite et il est surprenant que les pics A et C' soient retrouvés en TL.

La réponse des cristaux réduits est peu intense en TL car les concentrations des deux types de lacunes sont faibles. Notons cependant que ces cristaux présentent d'autres propriétés intéressantes. Du fait de la réduction des impuretés de valence 4+ (titane, etc.) et de l'absence des centres F et F⁺, leur transmission est très élevée dans le domaine UV par rapport aux autres cristaux.

6. TRAITEMENTS SOUS VIDE

Les traitements réducteurs sous argon hydrogéné se sont avérés peu efficaces pour créer des lacunes d'oxygène. C'est pour cette raison que nous avons abordé une série de traitements dans des conditions fortement réductrices. L'effet réducteur provient d'une part de la faible pression partielle d'oxygène et d'autre part de la présence de graphite (creuset). Deux séries d'échantillons ont été étudiées. Lors de la première série, les échantillons 15-V et 20-V (tableau IV.2) ont été préparés. Ce dernier n'a été caractérisé qu'en fluorescence car la moitié de ce cristal a fondu dans le creuset. Toutefois, par cette technique nous avons pu démontrer sans ambiguïté la présence de l'émission des centres F dans les deux échantillons. Vu la durée très courte de ces traitements (30 s), ces résultats sont tout à fait remarquables. Notons également qu'après irradiation, les cristaux traités ne présentent pas de coloration jaune, c'est-à-dire que leur teneur en lacunes d'aluminium a diminué fortement. Cependant, les bandes d'absorption entre 190 et 230 nm attribuées aux impuretés ne sont pas disparues en absorption optique (figure IV.29). La figure IV.30 présente les courbes de TL de l'échantillon 15-V avant et après le traitement réducteur. Nous constatons que, mis à part son intensité, l'allure de la courbe de TL après le traitement devient tout à fait semblable à celle des cristaux initiaux (figure III.14). Les pics C'', D et E disparaissent tandis que l'intensité des pics B', C' et D' augmente. Enfin, soulignons que l'émission mesurée en TL est celle des centres F.

Afin d'étudier l'effet de la température et d'essayer augmenter la teneur en lacunes d'oxygène, une deuxième série de traitements a été réalisée à différentes températures dans des conditions fortement réductrices (échantillons 14-V, 17-V et 19-V). Cependant, l'analyse de la fluorescence et de la thermoluminescence de ces échantillons n'a pas confirmé les résultats de la première série car nous n'avons pas pu mettre en évidence des centres F. Malheureusement les conditions expérimentales n'étaient pas les mêmes dans les deux cas. En fait, le refroidissement des échantillons de la deuxième série a été effectué sous air tandis que dans le cas de la première série, les échantillons sont restés sous vide. A l'état actuel, nous pensons que c'est l'air en contact avec les échantillons encore chauds qui a détruit les centres F qui

venaient d'être formés dans les échantillons de la deuxième série, mais ces expériences seront renouvelées.

7. CONCLUSION

L'étude de l'effet de l'atmosphère sur les poudres d'alumine a conduit Papin [PAP97] à distinguer principalement deux types d'alumine : d'une part des aluminés où les défauts prédominants sont les impuretés de charge 2+ et les lacunes d'oxygène, d'autre part des aluminés où les impuretés de charge 4+ et les lacunes d'aluminium prédominent. Nos résultats semblent conforter son point de vue. Nos cristaux initiaux contiennent beaucoup de lacunes d'oxygène dont la charge efficace positive est compensée principalement par des ions Fe^{2+} en substitution. Suite à leur oxydation, nous avons mis en évidence le passage à l'autre type. Les lacunes d'oxygène sont détruites et le fer change sa valence à 3+. En même temps, des lacunes d'aluminium sont créées, ce qui entraîne le changement de valence du titane. Le compensateur de charge des lacunes d'aluminium est donc le Ti^{4+} dans notre cas. Suite au traitement thermique des cristaux oxydés sous atmosphère réductrice, nous obtenons des cristaux dont les caractéristiques se rapprochent de celles des cristaux initiaux. L'effet des traitements sous vide en présence du carbone est particulièrement intéressant bien que, pour des raisons techniques, nous n'ayons pu effectuer que des traitements de courte durée. Pourtant, il serait très avantageux de pouvoir préparer des aluminés avec les caractéristiques du TLD-500 simplement par traitements thermiques.

La thermoluminescence complétée par une analyse spectrale a permis de mettre en évidence - avec grande sensibilité - des variations dans la structure des défauts ponctuels dans les aluminés soumises à des traitements oxydo-réducteurs. Ces résultats nous permettent d'envisager l'amélioration des propriétés dosimétriques par des traitements thermiques adaptés.

CHAPITRE V

ETUDE DES ALUMINES DOPEES

Lors de la caractérisation des cristaux avant et après leurs traitements oxydo-réducteurs (chapitres III et IV), nous avons mis en évidence la présence de plusieurs impuretés et nous avons montré qu'elles jouent un rôle important dans les processus de piégeage et de recombinaison. Cependant, ces impuretés étant à l'état de trace dans ces cristaux (tableau III.1), leur observation par les diverses méthodes spectroscopiques est difficile. C'est pour cette raison que nous nous sommes limités à l'étude de trois impuretés (Ti, Fe et Cr) dont les concentrations sont relativement importantes et qui influencent considérablement les propriétés thermoluminescentes. En outre, d'après les spécifications des fabricants, ces éléments sont presque toujours rencontrés dans l'alumine. Notons enfin, que mis à part ces trois éléments, la teneur des cristaux en sodium est également importante, mais cette impureté ne présente pas d'intérêt pour nous car elle n'a aucune influence sur la TL [PAP97].

1. DOPAGE AU TITANE

Les transitions optiques du titane dans l'alumine alpha ont été très étudiées à cause du rôle important de cet élément dans la couleur des bijoux en saphir [MCC62, TIP70, BUR84, MOO95]. Ces recherches ont pris une nouvelle poussée depuis le développement et l'usage étendu des lasers à saphir [KOK86, EVA94a, WON95a, RUZ98]. Le Ti^{3+} , qui est la forme active du titane dans les lasers présente une large bande d'absorption autour de 2,5 eV qui correspond à la transition $T_{2g} \rightarrow E_g$ (Annexe 4). Si l'intensité de cette bande est suffisamment élevée, on peut observer son dédoublement qui est dû à l'effet Jahn-Teller. La transition opposée ($E_g \rightarrow T_{2g}$) entraîne l'apparition d'une large bande d'émission vers 1,7 eV. En outre, une émission bleue est souvent observée autour de 3 eV dont le spectre d'excitation se situe autour de 5,4 eV. Cette émission a été d'abord identifiée comme étant la transition $3d \rightarrow 4s$ du Ti^{3+} [MAC92], mais Blasse et al. [BLA90] ont montré qu'elle correspond à la transition de transfert de charge du Ti^{4+} . Cette émission bleue est une émission complexe dont les composantes peuvent être séparées en tenant compte de leurs différentes durées de vie [WON95b]. Yamaga et al. [YAM94] ont attribué ces composantes à diverses formes du Ti^{4+} : émission de l'ion isolé (~ 3 eV, $\tau = 30 \mu s$) et émission de l'ion agrégé avec des lacunes d'aluminium ($\sim 2,6$ eV, $\tau = 4 \mu s$). Par ailleurs, Moon et al. [MOO95] ont mis en évidence plusieurs types d'agrégats du fer (Fe^{2+}) et du titane (Ti^{4+}) avec des lacunes d'aluminium et/ou d'oxygène qui contribuent à la couleur des saphirs.

Diverses alumines contenant du titane ont été proposées pour la dosimétrie des rayonnements ionisants par thermoluminescence [DAS80, MEH76, 79, 82, POR78, 80]. Cependant, le rôle de cet ion dans le mécanisme de la TL reste inconnu. A notre connaissance, la seule étude relative aux processus de piégeage et de recombinaison dans $Al_2O_3:Ti$ est celle publiée par Wong et al. [WON95b]. Ces auteurs ont observé plusieurs pics de TL et de CTS dont l'origine reste inconnue. Moyennant des filtres interférentiels, ils ont montré que l'émission de ces pics pouvait être bleue ou rouge selon que l'on ait à faire au Ti^{4+} ou au Ti^{3+} respectivement.

1.1. Echantillons

Deux types d'échantillons ont été caractérisés : des monocristaux et des poudres.

- Les monocristaux, offerts gracieusement par J. Vallayer de l'Ecole Centrale de Lyon, ont été élaborés par la société Rubis S.A. (RSA) en appliquant le procédé de synthèse Verneuil. Ils se présentent sous forme de lames à faces parallèles de 1 mm d'épaisseur. La teneur en impuretés peut varier considérablement d'un échantillon à l'autre, mais à titre indicatif, nous donnons les résultats de l'analyse chimique d'un cristal (tableau V.1). Nous

constatons que le titane n'est pas l'impureté la plus importante, mais nous allons voir que son rôle est prédominant dans la luminescence et dans la couleur des cristaux.

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|----|-----|------|----|-----|----|
| Ga | Si | K | Na | Ca | Mg | Ti | Fe | Cr |
| < 10 | 500 | 16 | 30 | 150 | < 10 | 50 | 250 | 30 |

Tableau V.1 : Concentration (en ppm) des principales impuretés présentes dans un cristal RSA [BIG96]

Les trois cristaux étudiés ont été obtenus à partir de la même "boule" et usinés (découpage, polissage et nettoyage) dans des conditions identiques. Ensuite, ils ont subi des traitements thermiques sous air avec à chaque fois une vitesse de montée en température de 100 °C/h et une vitesse de descente de 50 °C/h. Les conditions de traitements sont données dans le tableau V.2.

| | | | |
|------------------|--------|--------|--------|
| échantillon | RSA-10 | RSA-15 | RSA-17 |
| température (°C) | 1000 | 1500 | 1700 |
| durée (h) | 1 | 4 | 24 |

Tableau V.2 : Traitements thermiques effectués sur les monocristaux "RSA" [BIG96]

La corrélation entre les propriétés optiques, diélectriques et mécaniques de ces cristaux a déjà fait l'objet de deux travaux de thèse [BIG96 et VAL99]. Pour notre étude, leurs résultats obtenus en cathodoluminescence (CL) sont particulièrement intéressants. Par cette technique, plusieurs bandes d'émission ont été détectées et identifiées : centres F_{cat} (305 nm), centres F^+ (330 nm), Cr^{3+} (694 nm) et Ti^{3+} (750 nm). L'étude des profils de CL le long des échantillons a montré une augmentation importante dans l'intensité de chaque émission près des bords de la boule. Notons que cette inhomogénéité se traduit également par une évolution dans la couleur : les boules sont bleues près de la surface et décolorées au cœur. En ce qui concerne l'effet des recuits, une diminution progressive de l'émission de CL des centres F^+ a été mise en évidence lorsque la température des recuits augmente. En revanche, l'intensité de l'émission des centres F_{cat} est maximale après recuit à 1500 °C.

- Les poudres d'alumine (appelées BDX) ont été obtenues par le broyage des monocristaux fabriqués par la méthode Verneuil. Les cristaux, gracieusement offerts par R. Chapoulie du CRPAA de l'Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3, proviennent de la société Djvahirdjian (Suisse). Une première caractérisation de ces cristaux avant broyage a été effectuée au CRPAA par cathodoluminescence et par microsonde électronique [CHA99]. En cathodoluminescence, trois émissions ont été mises en évidence : deux larges bandes autour de 470 et 750 nm et la raie du Cr^{3+} vers 694 nm. Les bandes bleue et rouge ont été identifiées comme étant des émissions liées au Ti^{4+} et au Ti^{3+} respectivement. Les profils de CL le long des échantillons, présentent une tendance inversée par rapport aux échantillons RSA : l'intensité des émissions diminue près du bord des cristaux, surtout celle de l'émission rouge. En revanche, la répartition des impuretés (Ti et Fe), déterminée par microsonde, ressemble à celle observée dans les cristaux RSA. On observe, en effet, une ségrégation des impuretés vers l'extérieur des cristaux qui se traduit par une coloration bleue près des bords. Les deux poudres que nous avons étudié proviennent de la partie extérieure (bleue) et du cœur (décoloré) des cristaux. Les concentrations en titane et en fer sont d'environ 700 et 500 ppm dans la poudre bleue tandis que dans la poudre non colorée leur concentration est inférieure au seuil de détection (100-150 ppm).

1.2. Caractérisation des monocristaux RSA

La figure V.1 présente les spectres d'absorption optique des trois cristaux étudiés. Nous constatons que chaque échantillon absorbe tous les photons dont l'énergie est supérieure à ~ 5 eV. Ce seuil d'absorption est très probablement dû aux bandes intenses de transfert de charge des diverses impuretés. Nous observons également des bandes d'absorption dans le domaine visible provenant des diverses transitions du fer et du titane [MOO94, BUR84]. Suite aux recuits, la coloration bleue des cristaux s'affaiblit et l'échantillon recuit à 1700 °C est presque décoloré. Dans le spectre d'absorption, ceci se traduit par une diminution dans l'intensité des bandes dans le domaine visible. Notons également que, suite aux recuits à haute température, l'absorption des cristaux diminue dans le proche UV (entre 3 et 4,25 eV) tandis que dans l'UV moyen (entre 4,25 et 5 eV), ils deviennent moins transparents.

Sous forte irradiation ($X > 100$ Gy), la couleur des cristaux RSA-15 et RSA-17 change (brunissement). Cette coloration correspond à l'apparition et/ou l'augmentation des bandes d'absorption induites (figure V.2). Parmi ces bandes, celles qui se situent dans le domaine visible, peuvent être atténuées par chauffage jusqu'à 300 °C.

En photoluminescence, nous avons pu mettre en évidence dans chaque cristal trois bandes d'émission : une bande vers 1,65 eV (Ti^{3+}), la raie du Cr^{3+} à 1,79 eV et une très large bande autour de 2,8 eV ($\Gamma = 0,7$ eV) dont la bande d'excitation se trouve vers 5,2 eV ($\Gamma = 0,6$ eV). Cette émission bleu-verte, regroupant sans doute plusieurs composantes, ressemble à celle reportée par Yamaga et al. [YAM94] et attribuée aux diverses formes du Ti^{4+} . Nous avons essayé de séparer ces composantes en faisant varier l'énergie d'excitation. En accord avec Wong et al. [WON95b], nous avons observé un décalage progressif du centre d'émission de 3 à 2,5 eV lorsque l'énergie d'excitation diminue de 5,3 à 4,3 eV (figure V.3).

Les courbes de TL des trois cristaux sont très semblables, mais les pics deviennent plus intenses après recuit à 1500 ou à 1700 °C (figure V.4). Après irradiation X à température ambiante, nous observons 3 pics de TL autour de 420 (pic D), 515 (pic E) et 555 (pic E") K pour une vitesse de chauffe de 0,5 K/s. Les spectres d'émission des pics sont identiques et principalement caractérisés par une large bande vers 2,55 eV ($\Gamma = 0,6$ eV) (figure V.5). De plus, nous observons de faibles émissions relatives au Ti^{3+} vers 1,7 eV (720 nm) et au Cr^{3+} à 1,79 eV (695 nm). Notons ici qu'une large (135 nm) émission vers 2,55-2,5 eV (490-500 nm) a déjà été reportée par Cooke et al. [COO78] dans les alumines dopées au titane (0,05 %).

1.3. Caractérisation des poudres BDX

En photoluminescence, les poudres incolore (BDX-1) et bleue (BDX-2) ont également révélé les mêmes émissions que les monocristaux RSA, à savoir celles du Ti^{3+} , du Ti^{4+} et du Cr^{3+} . Par ailleurs, ces spectres de photoluminescence sont identiques avec les spectres de CL observés par Chapoulié et al. [CHA99].

Suite à une irradiation X de 20 Gy, la poudre bleue ne présente pas de thermoluminescence tandis que la poudre décolorée donne un pic intense autour de 420 K (pic D) (figure V.6). Nous avons déterminé les paramètres de piégeage de ce pic en utilisant la méthode de Chen (tableau V.3). Bien qu'un peu plus élevées, ces valeurs ne sont pas significativement différentes de celles obtenues dans le cas des cristaux RSA et des cristaux "100ox" (décrits dans le chapitre IV). On admet souvent une erreur de 10 à 20 % sur la mesure de l'énergie d'activation.

| | BDX-1 | RSA-10 | RSA-15 | RSA-17 | 100ox |
|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| T_m (K) | 420 | 420 | 420 | 420 | 415 |
| E (eV) | 1,05 | 0,83 | 0,79 | 0,78 | 0,83 |
| s (s^{-1}) | $3 \cdot 10^{10}$ | $3 \cdot 10^8$ | $8 \cdot 10^7$ | $6 \cdot 10^7$ | $4 \cdot 10^8$ |
| b | 1,0 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,0 |

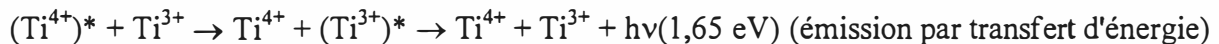
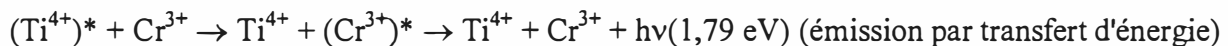
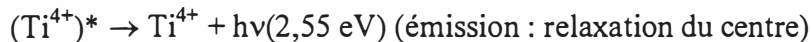
Tableau V.3 : Paramètres de piégeage du pic D dans les échantillons d'origines diverses

Le spectre d'émission du pic D dans l'échantillon BDX-1 est représenté sur la figure V.7. Nous observons les mêmes émissions que dans le cas des monocristaux RSA, mais avec des rapports d'intensité différents. Notons également que l'émission verte est légèrement décalée par rapport aux cristaux et est située vers 2,65 eV,

467 nm

1.4. Discussion

La méthode Verneuil par laquelle nos échantillons ont été fabriqués, impose plutôt des conditions oxydantes. C'est pour cette raison qu'ils contiennent tous du titane sous la forme $4+$ et qu'en TL ils donnent des courbes similaires à celles des cristaux oxydés (décrits dans la partie V.3). On peut donc considérer que les mécanismes de TL sont semblables. Nous avons montré au chapitre IV que le pic D est dû au dépiégeage des trous provenant des lacunes d'aluminium (non-compensées ou compensées une fois). Le spectre d'émission de ce pic peut être attribué au Ti^{4+} . Les autres émissions (Ti^{3+} et Cr^{3+}) peuvent être expliquées par un phénomène de transfert d'énergie. Ainsi le mécanisme de ce pic serait le suivant :



En photoluminescence, nous avons vu que l'émission du Ti^{4+} n'est pas bien définie (figure V.3). La position ainsi que la forme du spectre varient en fonction de l'énergie d'excitation. D'après les données de la littérature, nous expliquons ce phénomène par le fait que le Ti^{4+} forme divers agrégats avec ses compensateurs de charge, qui sont essentiellement des lacunes d'aluminium, et que ces agrégats donnent des émissions légèrement différentes de celle de l'ion isolé. Or, le spectre d'émission de TL (figure V.5) est plutôt proche de l'émission des ions agrégés [YAM94]. Nous pouvons donc en conclure que la proximité des pièges avec les centres de recombinaison favorise l'émission du Ti^{4+} agrégé par rapport au Ti^{4+} isolé.

La méthode Verneuil impose toujours un gradient thermique dans les cristaux, ce qui a pour effet d'accroître la concentration des impuretés à la surface du cristal. L'interprétation des propriétés thermoluminescentes des parties externe et interne des monocristaux est liée à leur propriétés d'absorption : la partie interne - transparente - est thermoluminescente, la partie externe - bleue - ne l'est pas.

L'effet des recuits oxydants (1500 ou 1700 °C) sur les monocristaux peut être résumé de la façon suivante :

- décoloration des cristaux
- coloration brune par irradiation X

- augmentation de la TL (pics D et E)
- diminution de la CL des centres F^+
- augmentation (1500 °C) et diminution (1700 °C) de la CL des centres F_{cat}

La couleur bleue du saphir provient de l'absorption des paires $Fe^{2+} - Ti^{4+}$ qui ne laissent passer que la partie bleue - violette de la lumière blanche [BUR84]. Après les recuits, l'intensité de l'émission (CL et TL) du Ti^{3+} diminue alors que les cristaux deviennent plus transparents dans le rouge. Nous en déduisons que la concentration en Ti^{3+} diminue. Cette diminution est induite par la nature oxydante du recuit qui favorise l'apparition du Ti^{4+} , mais favorise également la transformation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . C'est donc l'oxydation du Fe^{2+} qui explique la décoloration des cristaux par recuit. Nous avons vu (partie I.4.2) que la présence d'éléments divalents stabilise les lacunes d'oxygène tandis que la présence d'éléments tétravalents stabilise les lacunes d'aluminium. Nous en concluons que l'oxydation de Fe^{2+} et Ti^{3+} en Fe^{3+} et Ti^{4+} doit entraîner une diminution de la concentration des centres F^+ (mise en évidence en CL) et une augmentation de la concentration en lacunes d'aluminium. La création de lacunes d'aluminium pourrait expliquer - au moins en partie - l'intensification des pics D et E de TL, ainsi que la coloration brune après irradiation. Cependant, n'oublions pas que les cristaux sont devenus plus transparents après recuit, ce qui contribue également à l'augmentation de tout signal en TL et en CL. N'oublions pas non plus que la concentration des centres F_{cat} augmente à 1500 °C, puis qu'elle diminue à 1700 °C. Ceci peut être expliqué par la migration des cations bivalents à travers le réseau jusqu'aux lacunes d'oxygène [BIG96], mécanisme activé par la température élevée (1500 °C). En revanche, à 1700 °C l'effet oxydant est très intense et les centres F^+ stabilisés par des cations sont détruits.

2. DOPAGE AU FER

L'intérêt d'étudier le fer comme dopant est double. D'abord, le fer change facilement de valence. Sa présence dans une matrice cristalline doit donc influencer considérablement les mécanismes de TL (effets oxydo-réducteurs, rôle de l'irradiation, ...). Ensuite, il peut être caractérisé par spectroscopie Mössbauer et on peut ainsi suivre de façon fine son changement de valence. Il faut cependant se méfier du fait que le fer est un centre poison (surtout sous forme de Fe^{3+}). Son spectre d'absorption recouvre en effet le domaine UV-visible et sa présence en quantité suffisante lui permet d'occulter toute transition radiative [MAR79]. Papin [PAP97] a montré qu'une concentration de 500 ppm dans le mélange réactionnel suffit pour annuler la réponse en TL. Le dopage à 50 ppm de Fe s'est avéré intéressant car il avait un effet intensificateur sur le pic dosimétrique (D') et parce qu'il rendait l'alumine sensible aux UV, ce qui n'était pas observé sur les poudres d'alumine non-dopées. C'est dans cet esprit que nous avons abordé la préparation et la caractérisation des poudres dopées au fer.

2.1. Echantillons

Nous avons préparé nos échantillons au SPIN-CRESA selon le procédé mis au point par Papin [PAP97]. Un lot d'alumine γ a été imprégné par une solution d'acide nitrique contenant du fer dont la teneur est calculée de manière à obtenir un rapport molaire Fe/Al égal à 50 ou 500 ou 5000 ppm. Ensuite, la pâte obtenue a été séchée dans une étuve à 110 °C puis traitée à 600 °C afin d'éliminer les groupements NO_3^- . Enfin, les poudres ont été calcinées à haute température en employant le même four et le même protocole que ceux utilisés pour les traitements thermiques des monocristaux. Les poudres avec 500 ou 50 ppm Fe ont été préparées avec l'isotope ^{57}Fe (> 99 %) pour faciliter leur observation en spectroscopie Mössbauer. Ainsi, plusieurs échantillons ont été préparés en employant différentes températures et atmosphères pendant la calcination (tableau V.4).

| Echantillon | concentration du fer (ppm) | température de calcination (°C) | atmosphère de calcination |
|--|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| γ -Al ₂ O ₃ | 5000 | 600 | air |
| 5000-O ₂ -1450 | 5000 | 1450 | O ₂ |
| 5000-5H ₂ -1450 | 5000 | 1450 | Ar + 5 % H ₂ |
| 500-O ₂ -1450 | 500 | 1450 | O ₂ |
| 500-Ar-1450 | 500 | 1450 | Ar |
| 500-5H ₂ -1450 | 500 | 1450 | Ar + 5 % H ₂ |
| 50-O ₂ -1450 | 50 | 1450 | O ₂ |
| 50-Ar-1450 | 50 | 1450 | Ar |
| 50-5H ₂ -1450 | 50 | 1450 | Ar + 5 % H ₂ |
| 500-2,5H ₂ -1250 | 500 | 1250 | Ar + 2,5 % H ₂ |
| 500-2,5H ₂ -1350 | 500 | 1350 | Ar + 2,5 % H ₂ |
| 500-2,5H ₂ -1450 | 500 | 1450 | Ar + 2,5 % H ₂ |
| 500-1H ₂ -1350 | 500 | 1350 | Ar + 1 % H ₂ |
| 500-5H ₂ -1350 | 500 | 1350 | Ar + 5 % H ₂ |

Tableau V.4 : Conditions de préparation des poudres d'alumine dopées au fer

D'après les résultats de Papin [PAP97], les poudres préparées dans ces conditions sont composées uniquement de la phase corindon, leur surface spécifique est d'environ 2-3 m²/g et la taille des grains est de 0,5 μ m environ.

2.2. Spectroscopie Mössbauer

Cette méthode est extrêmement sensible à la présence du fer ainsi qu'à l'état électronique du fer et de son environnement local. Elle permet de distinguer entre les diverses formes du fer dans le réseau cristallin et de déterminer leur valence, leur symétrie et souvent la nature de leurs premiers voisins [MAR79].

La figure V.8 présente quelques spectres typiques ainsi que leur déconvolution en composantes (bandes Lorentziennes). Chaque composante correspond à une différente forme du fer dans l'échantillon. Les paramètres correspondants aux diverses composantes sont regroupés dans le tableau V.5. Ces paramètres nous donnent les informations suivantes [MAR79] :

L'aire des pics (I), proportionnelle à la concentration relative à la composante observée, permet de déterminer les concentrations relatives des différentes formes du fer. La largeur à mi-hauteur des bandes (Γ) nous renseigne sur l'homogénéité de l'environnement dans lequel se trouve le fer. Le déplacement isomérique (δ) est défini comme étant la différence entre les énergies des photons γ absorbés par le fer dans le matériau étudié et dans un matériau de référence (par exemple : α -Fe). A partir de ce paramètre δ , nous pouvons déterminer sans ambiguïté la valence du fer. La séparation quadripolaire (Δ) donne une mesure de l'interaction avec l'environnement cristallin. Ce paramètre permet de déduire empiriquement la symétrie du fer, c'est à dire sa position dans le réseau cristallin. Enfin, la présence d'un champ magnétique hyperfin (HF) est caractéristique de la présence du fer métallique.

A partir des données du tableau V.5 et de la figure V.8, nous pouvons analyser l'état d'incorporation du fer dans les diverses poudres comme suit [cf. publication n° 7]:

Le traitement thermique des poudres à 600 °C sous air fait apparaître un oxyde amorphe du fer sur la surface des grains d'alumine dont les paramètres Mössbauer sont très proches de ceux observés par Lévy et al. [LEV92]. Ceci est tout à fait en accord avec l'observation de l'évolution de NO_x durant cette étape de la préparation des poudres [PAP97].

| Echantillon | Ox | I (%) | Γ (mm/s) | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | HF (kOe) |
|----------------------------------|----------------------|-------|---|----------|----------|----------|
| γ-Al ₂ O ₃ | +3 | 100 | 0,94 | 0,27 | 1,05 | - |
| 5000-O ₂ -1450 | +3 | 100 | spectre perturbé par la relaxation paramagnétique | | | |
| 5000-5H ₂ -1450 | +3 | 48 | spectre perturbé par la relaxation paramagnétique | | | |
| | +2 | 28 | 0,69 | 1,02 | 0,94 | - |
| | +2 | 24 | 0,49 | 0,91 | 1,91 | - |
| 500-O ₂ -1450 | +3 | 100 | sextuplet (perturbé) | | | |
| 500-Ar-1450 | +3 | 100 | sextuplet (perturbé) | | | |
| 500-5H ₂ -1450 | +2 | 100 | 0,26 | 1,00 | 0,58 | - |
| 50-O ₂ -1450 | +3 | 100 | faible sextuplet | | | |
| 50-Ar-1450 | +3 | 100 | faible sextuplet | | | |
| 50-5H ₂ -1450 | aucun signal détecté | | | | | |
| 500-2,5H ₂ -1250 | +3 | 96 | 0,56 | 0,33 | 0,87 | - |
| | +2 | 4 | 0,50 | 0,90 | 2,41 | - |
| 500-2,5H ₂ -1350 | +3 | 87 | 0,58 | 0,34 | 0,86 | - |
| | +2 | 13 | 0,74 | 0,91 | 2,16 | - |
| 500-2,5H ₂ -1450 | aucun signal détecté | | | | | |
| 500-1H ₂ -1350 | +3 | 90 | 0,56 | 0,34 | 0,87 | - |
| | +2 | 10 | 0,79 | 0,91 | 2,14 | - |
| 500-5H ₂ -1350 | +3 | 54 | 0,59 | 0,35 | 0,85 | - |
| | +2 | 15 | 1,15 | 0,79 | 2,18 | - |
| | 0 | 31 | 0,86 | 0,015 | - | 327 |

Tableau V.5 : Formes du fer et les paramètres Mössbauer correspondants dans les diverses poudres dopées au fer (Ox : état de valence du fer, I : aire du pic, Γ : largeur à mi-hauteur, δ : déplacement isomérique (relatif au α-Fe), Δ : séparation quadripolaire, HF : champ magnétique hyperfin)

A 1450 °C, le fer est complètement incorporé dans le volume sous forme de Fe³⁺ lorsque l'atmosphère de calcination est composée d'oxygène ou d'argon. Si la teneur en fer est élevée (5000 ppm), la forme des spectres est très perturbée par la relaxation paramagnétique des spins. Au fur et à mesure que la concentration du fer diminue, nous observons une structure magnétique hyperfine de mieux en mieux définie. En tenant compte du fait que la relaxation paramagnétique est déterminée par la distance moyenne entre les ions Fe³⁺, nous déduisons que les ions Fe³⁺ ne forment pas d'agrégats (paires, etc.) entre eux dans les systèmes dilués (< 500 ppm). La symétrie du Fe³⁺ dans ces échantillons étant octaédrique, nous en déduisons qu'il est substitué à l'ion Al³⁺.

Les échantillons préparés sous argon hydrogéné donnent des signaux Mössbauer moins intenses que prévus. Nous interprétons cette observation par la formation et l'évaporation du fer métallique aux températures élevées. Le départ du fer est d'autant plus intense que la température et la pression partielle d'hydrogène sont élevées. Ce départ peut même être complet, ce qui explique que nous ne détectons aucune trace de fer dans certains échantillons

réduits à haute température (tableau V.5). Les produits pour lesquels l'évaporation du fer n'est pas complète, présentent les différentes formes : Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe-métallique. Dans ce cas, il est intéressant de noter que - même pour de faibles quantités de fer - la présence de Fe^{3+} paramagnétique est détectée. Ce phénomène est probablement dû à l'agrégation des ions Fe^{3+} . La cause de cette agrégation est certainement due à la ségrégation du fer sur la surface des grains où il est d'abord réduit en Fe^{2+} puis en fer métallique. Notons également que toutes les bandes observées sont très larges (0,6-1 mm/s), ce qui suggère une distribution très inhomogène du fer. En ce qui concerne le Fe^{2+} , la valeur relativement faible de δ nous indique que son environnement n'est pas octaédrique et que le nombre de coordination n'est que 4. En fait, la taille de l'ion Fe^{2+} (77 pm) est considérablement plus grande que celle de Al^{3+} (53 pm). Pour diminuer les contraintes et pour assurer la neutralité électrique, il forme très probablement des agrégats avec des lacunes d'oxygène [MOO94], ce qui peut expliquer sa coordination. Burns et al. [BUR84] ont observé des ions Fe^{2+} avec des paramètres ($\delta = 1$ mm/s, $\Delta = 2$ mm/s) similaires à ceux trouvés dans notre cas. Ils ont montré que ces paramètres correspondent au Fe^{2+} dans le voisinage d'un ion Fe^{3+} . Dans notre cas, cette attribution est confortée par le fait que dans les échantillons où la concentration du Fe^{3+} est relativement faible (5000-5H₂-1450, 500-5H₂-1450), un autre type de Fe^{2+} est observé. Nous pensons donc qu'il existe deux types d'agrégats de Fe^{2+} dans nos poudres : le premier est formé avec une lacune d'oxygène ($\delta = 1,0$ mm/s, $\Delta = 0,6-0,9$ mm/s) tandis que le deuxième résulterait d'une association avec un ion Fe^{3+} ($\delta = 0,9$ mm/s, $\Delta = 1,9-2,4$ mm/s).

Nous avons étudié également l'effet des irradiations (X et UV) sur les spectres Mössbauer, mais aucun changement n'a été observé. Nous concluons donc que le fer ne participe pas aux processus de piégeage. La sensibilité des poudres aux UV, observée par Papin, ne s'explique donc pas directement par la présence du fer.

2.3. Réflexion diffuse

Sur la figure V.9, nous reportons quelques courbes de réflexion diffuse obtenues sur les poudres d'alumine dopées au fer. Nous n'avons pas représenté les courbes relatives aux poudres synthétisées sous argon car elles sont identiques à celles élaborées sous oxygène. Sur la base des résultats obtenus en spectroscopie Mössbauer, nous pouvons facilement identifier la plupart des bandes d'absorption. Sur tous les produits, nous observons une bande intense autour de 4,80 eV que nous attribuons à la transition de transfert de charge de Fe^{3+} [TIP70] (produits contenant du fer) ou aux centres F^+ (produits ne contenant pas de fer). Dans ce dernier cas, la bande est plutôt située vers 4,75 eV. Pour des concentrations élevées (5000 ppm), nous observons également une série de bandes (2,75, 3,20, 3,30 et 3,75 eV) qui sont dues aux paires Fe^{3+} - Fe^{3+} [KRE71]. Les spectres des produits préparés sous argon hydrogéné sont assez différents. En général, leur absorption diminue si la température de calcination est plus élevée et si la teneur en hydrogène de l'atmosphère augmente. Dans ces échantillons, l'origine des bandes vers 2,75 eV et entre 3,10 et 4,35 eV n'est pas claire, mais nous pensons qu'elles proviennent de la présence des paires Fe^{3+} - Fe^{2+} . Dans la poudre 5000-5H₂-1450, nous observons une bande d'absorption autour de 1,35 eV qui est à attribuer à la transition (champ cristallin) du Fe^{2+} [LEH70].

2.4. Thermoluminescence

La figure V.10 présente les courbes de TL des poudres dopées au fer. Mis à part les produits fortement dopés, nous avons observé deux pics (D' et E') dont l'analyse spectrale a révélé une seule émission, celle du Cr^{3+} . Par rapport aux poudres non-dopées [PAP97], il n'apparaît pas

de nouveau pic ni de nouvelle émission. Ceci confirme notre observation Mössbauer, à savoir que le fer n'est pas actif comme piège ou comme centre de recombinaison. En outre, l'intensité de TL est liée clairement à l'absorption des poudres : les échantillons dont l'absorption est plus élevée, c'est-à-dire dont la teneur en fer est plus élevée, produisent moins de TL, confirmant ainsi l'effet poison du fer.

2.5. Conclusion

L'étude des poudres dopées au fer nous a permis de démontrer l'influence de la nature de l'atmosphère de synthèse sur l'état de valence du fer. Notons tout d'abord que l'argon et l'oxygène avaient les mêmes effets sur le fer. La pression partielle de l'oxygène joue donc un rôle beaucoup moins important que celui de la pression partielle d'hydrogène. Sous l'effet de l'hydrogène, l'ion Fe^{2+} est créé et forme à son tour divers agrégats avec les centres F^+ ou avec les ions Fe^{3+} .

Par ailleurs, nous avons confirmé que le fer ne participe pas aux processus de piégeage. Par contre, sa présence affaiblit l'intensité de l'émission en TL.

3. DOPAGE AU CHROME

Le chrome est sans doute l'impureté la plus visible et la plus étudiée dans l'alumine. Le chrome se substitue à Al^{3+} sous forme de Cr^{3+} . Sa limite de solubilité est d'environ 2 %. Les recherches menées sur les lasers à rubis ont abouti à une très bonne compréhension des propriétés optiques du Cr^{3+} [SUG58, TOL62]. Les propriétés thermoluminescentes des rubis ont également fait l'objet de beaucoup de travaux [MAR64, NOV66, NIK75, GOV76, LAP91, PAP97]. D'après ces auteurs, nous pouvons résumer l'état de connaissances comme suit :

Après irradiation X ou γ , l'absorption optique (et RPE) du Cr^{3+} diminue. Ce phénomène ne peut être interprété autrement que par le changement de valence du chrome. Cette transformation est accompagnée par l'apparition des nouvelles bandes d'absorption autour de 230, 280, 380 et 475 nm. Ces bandes ont des caractéristiques similaires : elles augmentent de la même façon en fonction de la dose d'irradiation et elles atteignent leur saturation pour la même valeur de dose. De plus, elles peuvent être détruites à la même température : autour de 300 °C. Elles correspondent donc à un même défaut. En ce qui concerne la nature de ce défaut, les opinions sont partagées entre le Cr^{2+} et le Cr^{4+} . Les absorptions à 230 et 475 nm sont souvent attribuées au Cr^{2+} , mais ceci n'est qu'une hypothèse de travail. En revanche, la présence du Cr^{4+} dans des rubis irradiés a été indiscutablement prouvée par la méthode RPE [KLA80].

Quelle que soit l'origine de ce défaut, on observe sa destruction par chauffage autour de 300 °C avec, simultanément, restauration de la concentration initiale en Cr^{3+} et apparition d'un pic de TL (E') dont le spectre d'émission est principalement constitué de l'émission typique de Cr^{3+} (695 nm). Il semblerait donc que le piège et le centre émetteur soient également constitués par le chrome. L'intensité du pic E' est clairement corrélée avec la teneur en chrome. Lorsqu'on augmente la concentration en chrome, l'intensité du pic E' augmente également, mais autour de 200-300 ppm, on atteint une saturation et pour des concentrations supérieures à ~500 ppm l'intensité du pic diminue et devient très faible vers 2000 ppm [PAP97]. La diminution de l'intensité du pic E' pour des concentrations élevées est due à l'extinction de la luminescence par concentration.

Le rôle du chrome dans le processus de TL semble donc relativement clair. Néanmoins, la question qui se pose toujours est de savoir quelle(s) forme(s) du chrome sont créée(s) par

irradiation. A notre avis, on peut répondre à cette question de la façon suivante : la figure V.11 présente la structure des niveaux d'énergie des ions d^4 (Mn^{3+} , Cr^{2+}) et d^2 (V^{3+} , Cr^{4+}) dans le champ octaédrique de l'alumine [MAR79]. L'ion Mn^{3+} n'a qu'une seule bande d'absorption autour de 20.000 cm^{-1} (500 nm). L'absorption de l'ion Cr^{2+} doit être très proche de l'absorption du Mn^{3+} , mais le champ cristallin est plus intense dans le cas de ce dernier (la règle générale : $Dq[M^{3+}] > Dq[M^{2+}]$), d'où nous déduisons que cette unique bande d'absorption (${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$) du Cr^{2+} se trouve à une longueur d'onde supérieure à 500 nm. De ce fait, le Cr^{2+} ne peut pas être à l'origine des bandes d'absorption induites autour de 475, 380, 280 et 230 nm. En revanche, le Cr^{4+} est un bon candidat. En effet, l'ion V^{3+} est caractérisé par trois bandes d'absorption autour de 570 (${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$), 400 (${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$) et 320 nm (${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$). Le Cr^{4+} aurait donc trois bandes d'absorption, mais décalées vers les plus hautes énergies (règle : $Dq[M^{4+}] > Dq[M^{3+}]$). Supposons maintenant que la bande d'absorption induite autour de 475 nm corresponde à la transition ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ du Cr^{4+} . Ceci nous permet de déterminer la valeur du champ cristallin (figure V.11), ce qui en revanche permet de déterminer la position des deux autres bandes. Ce calcul nous donne les valeurs de 360 et 240 nm en bon accord avec les valeurs expérimentales. Tout porte donc à croire que les bandes d'absorption induites autour de 475, 380 et 230 (ou 280) nm correspondent aux transitions de type "champ cristallin" de l'ion Cr^{4+} . En ce qui concerne la dernière bande autour de 280 (ou 230) nm, elle est très probablement due à la transition de transfert de charge du même ion.

En résumé, nous avons prouvé que, lors de l'irradiation des rubis, il y a création d'ions Cr^{4+} lesquels sont détruits vers 300 °C. On peut alors proposer, comme hypothèse de travail, que le piège relatif au pic E' est le Cr^{4+} . Ce sont donc les trous qui se libèrent lors du chauffage, en accord avec nos constatations dans le chapitre III. La recombinaison des trous donne naissance à diverses émissions : l'émission des centres F^+ (dans nos cristaux initiaux) ou celle du Cr^{3+} (dans les rubis). Dans ce dernier cas, il est probable que l'émission du Cr^{3+} résulte d'un transfert d'énergie.

4. CONCLUSION

Ce chapitre complète l'étude des processus mis en jeu dans le phénomène de thermoluminescence de l'alumine alpha. Bien que les résultats établis ne soient pas directement transposables au cas des monocristaux décrits dans les chapitres III et IV, mais les phénomènes observés et les mécanismes découverts dans les produits dopés doivent être pris en compte lors de la synthèse de l'ensemble des résultats.

De ces résultats, nous retenons surtout l'effet du titane sur la TL dans l'alumine.

Puisque le Ti^{4+} favorise la formation de lacunes d'aluminium (centres pièges) et en même temps assure le rôle de centre émetteur dont la couleur d'émission est favorable à la TL, nous pouvons envisager en guise de perspective un dopage par le titane dans des conditions fortement oxydantes pour obtenir un nouveau matériau dosimétrique. Notons qu'un tel matériau a déjà été fabriqué et caractérisé par Mehta et al. [MEH76, 79, 82]. Plus précisément, il s'agissait d'une poudre d'alumine dopée au titane et au silicium. Les résultats obtenus par ces auteurs sont encourageants, même si leur interprétation demeure à notre avis non satisfaisante. En fait, ils ont attribué l'émission de TL à l'émission des centres F, d'où ils ont conclu que les pics de TL (D et E) sont des pièges à électron. Cependant, la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission observée vers de 2,8-3 eV dans leurs produits nous montre clairement que cette émission est à attribuer au Ti^{4+} . En plus, ils se sont aperçus que l'intensité de TL augmente et ensuite diminue avec la teneur en titane, ce qui est un phénomène très caractéristique des centres émetteurs. En revanche, l'intensité de TL augmente de façon continue par ajout de silicium (probablement sous forme de Si^{4+}) jusqu'à la limite de solubilité

de cet ion. Ceci peut être interprété par l'effet positif de Si^{4+} sur la création de lacunes d'aluminium. Pour améliorer la sensibilité obtenue sur leurs produits, il serait judicieux de préparer ces échantillons sous forme de monocristaux et de rajouter aussi d'autres centres de recombinaison car la concentration en titane est limitée à cause de son extinction. Dans cette optique, il serait très intéressant d'identifier les centres J qui se sont montrés être d'excellents centres de recombinaison pour les trous. Pour leur identification, nous proposons l'étude de ces centres sous lumière polarisée.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de recherche est de décrire les relations qui existent entre la thermoluminescence et les défauts ponctuels présents dans les monocristaux d'alumine alpha, en vue d'une application à la dosimétrie des rayonnements ionisants.

Afin d'atteindre l'objectif fixé, il était tout d'abord indispensable de caractériser les monocristaux tels que reçus. L'étude de leurs propriétés optiques a permis de mettre en évidence des centres F et F⁺, des lacunes d'aluminium et des ions Ti³⁺ et Cr³⁺. De plus, nous avons caractérisé un nouveau centre émetteur que nous avons appelé "centre J". Ce centre absorbe à 2,8 eV, émet à 2,2 eV et se trouve impliqué dans les mécanismes de recombinaison de trous dépiégés. La section efficace de recombinaison de ce centre est certainement très importante puisqu'en présence des centres J, on n'observe plus l'émission des centres F⁺.

Les mesures de thermoluminescence nous ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs centres de piégeage dans l'alumine et de proposer une corrélation entre la nature électron/trou des pièges et le mécanisme de recombinaison correspondant. Nous avons résumé tous les résultats obtenus dans les tableaux synoptiques A et B. Un des résultats les plus intéressants concerne l'origine du pic dosimétrique D' pour lequel nous avons montré qu'il est dû à un piège à électron probablement composé d'une association lacune d'oxygène - lacune d'aluminium.

L'approfondissement et la caractérisation des effets interactifs entre les divers pièges nous ont permis d'expliquer un certain nombre de phénomènes perturbant l'application du matériau à la dosimétrie. En effet :

- La variation de la sensibilité du pic dosimétrique lors de cycles de mesures consécutifs est liée au remplissage progressif des pièges profonds (E', F, G et H).
- La sensibilité du pic dosimétrique varie en fonction de la température d'irradiation. Suivant les plages de température, cette variation a été corrélée à la présence des pièges peu profonds B, B', C'' et C' (domaine -50 à + 30 °C) ou à la diminution de la section efficace de recombinaison des centres F (domaine +50 à +125 °C). Cette diminution est reliée au fait que l'état excité des centres F est proche de la bande de conduction et qu'une élévation de température permet aux électrons excités de passer dans la bande de conduction.
- L'extinction thermique de la thermoluminescence du pic dosimétrique D' est due à l'extinction de l'émission des centres F. Nous avons montré que le modèle classique de Mott-Seitz ne s'applique pas dans ce cas et nous avons proposé un modèle reprenant la particularité de l'état excité des centres F énoncé ci-dessus.

Un autre résultat intéressant concerne le fait que les pics à haute température (E', F et G) sont très peu sensibles à une irradiation à température ambiante. Ceci s'explique par un effet de compétition avec les pièges dosimétriques. En revanche, ces pics répondent relativement bien à des irradiations faites à températures élevées et peuvent être utilisés en dosimétrie à haute température.

Après avoir caractérisé les cristaux initiaux, nous les avons soumis à divers traitements thermiques et nous avons étudié l'influence de la nature de l'atmosphère gazeuse du four tant

vis à vis des défauts que des propriétés thermoluminescentes. De ces travaux, il ressort les conclusions suivantes :

- Il est extrêmement important de connaître l'histoire thermique du cristal (état oxydé, réduit).
- Le traitement oxydant d'un cristal réduit a pour effet de détruire des lacunes d'oxygène et de créer des lacunes d'aluminium. Pour la mise en évidence de ce deuxième processus, nous avons mis en œuvre, pour la première fois dans ce domaine, la technique d'annihilation des positrons. La formation et la destruction des lacunes d'aluminium et d'oxygène ont été corrélées à des changements de valence du fer et du titane présents sous forme de trace dans les cristaux. Ces ions jouent le rôle de compensateurs de charge.
- Un traitement réducteur effectué à partir d'une atmosphère d'argon hydrogéné sur des cristaux oxydés ne permet pas de retrouver l'état que l'on avait avant oxydation. Dans le but de retrouver l'état initial, nous essayons actuellement d'appliquer des traitements fortement réducteurs sous vide et en présence de carbone.

Les résultats apportés par l'effet des traitements oxydo-réducteurs sur la thermoluminescence nous ont également aidé à dresser les tableaux A et B.

De ces résultats, nous retenons surtout que les traitements thermiques ont un effet prépondérant sur la TL dans l'alumine et qu'ils peuvent constituer un outil efficace pour la maîtrise des ses propriétés dosimétriques.

La dernière partie de l'étude est focalisée sur le rôle des impuretés telles que le titane, le fer et le chrome. Ce choix a été motivé par le fait que ces éléments influencent considérablement les propriétés thermoluminescentes de l'alumine et qu'ils sont souvent rencontrés dans ce matériau.

- L'étude du titane nous a révélé l'existence d'un lien très étroit entre les ions Ti^{4+} et les lacunes d'aluminium : l'ion Ti^{4+} stabilise des lacunes d'aluminium en formant des associations entre eux. La formation de ces agrégats entraîne l'apparition d'une série de bandes d'émission et d'absorption relatives aux ions Ti^{4+} perturbées par la présence des lacunes d'aluminium dans le proche voisinage du titane. Elle entraîne aussi l'apparition d'épaulements sur les pics D et E de TL. Ces pics sont dus aux lacunes d'aluminium, tandis que les épaulements sont relatifs aux agrégats, les deux types de défauts agissant en pièges. Enfin, seule l'émission du Ti^{4+} perturbée par la présence de lacunes d'aluminium est observée en TL vers 2,55 eV.
- L'incorporation du fer dans l'alumine a été suivie par la spectroscopie Mössbauer. Celle-ci a mis en évidence la présence de fer sous divers états de valence et la formation des complexes $[Fe^{2+}-Fe^{3+}]$ et $[Fe^{2+}-centres F^+]$. Les concentrations relatives de ces divers défauts dépendent des conditions oxydo-réductrices. La spectroscopie Mössbauer a également permis de constater que l'état de l'ionisation du fer ne varie pas après irradiation X ou UV. Le fer ne joue donc aucun rôle direct dans les mécanismes de piégeage.
- Enfin, nous avons étudié l'effet des rayonnements ionisants sur le chrome. Nous avons montré que les bandes d'absorption autour de 470, 380 et 230 nm créées par irradiation dans les rubis ne sont certainement pas liées au Cr^{2+} , mais sont très probablement dues au Cr^{4+} . En conséquence, nous suggérons que le mécanisme de piégeage relatif au pic E fait intervenir le piégeage d'un trou par un ion Cr^{3+} .

Ces résultats permettent d'envisager plusieurs perspectives tant sur le plan fondamental que pratique. La modélisation des processus mis en jeu est possible et permettra une meilleure

compréhension des phénomènes rencontrés (par exemple : l'extinction thermique de la TL). Pour l'application dosimétrique, les traitements fortement réducteurs sont certes très intéressants, mais nous avons également montré l'intérêt d'un dopage au titane sous atmosphère oxydante. Enfin, une étude complémentaire des pièges profonds pourrait s'avérer très intéressante, en vue de leur influence sur les propriétés dosimétriques des alumines.

| | A | B | B' | C'' | C' | C | D | D' | E | E' | F | G | H |
|---------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| T _m (K) | 105 | 230 | 260 | 290 | 310 | 350 | ~415 | 440 | ~520 | 570-610 | 720 | 920 | 1200 |
| E (eV) | 0,2 | 0,6 | 0,75 | 0,6 | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | 1,1 | 1,4 | 1,8 | 2,3 | 3 |
| s (Hz) | 10 ⁹ | 10 ¹¹ | 10 ¹³ | 10 ⁸ | 10 ¹³ | 10 ⁹ | 10 ⁸ | 10 ¹³ | 10 ⁸ | 10 ¹¹ | 10 ¹⁰ | ? | ? |
| b | 1,1 | 1,0-1,7 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 0,9 | 1 | ? | 1,1 | 1,0 | 1,3 | ? | ? |
| e ⁻ / h ⁺ | e ⁻ | h ⁺ | e ⁻ | h ⁺ | e ⁻ | h ⁺ | h ⁺ | e ⁻ | h ⁺ | h ⁺ | h ⁺ | h ⁺ | e ⁻ |
| piège | ? | Mg ³⁺ | ? | ? | ? | ? | V _{Al} ' | V _{Al} - V _O | V _{Al} '' | Cr ⁴⁺ | ? | centre J' | ? |
| hv | F | J | F | J | F | J | J | F | J | F ⁺ | F ⁺ | F/F ⁺ | ? |
| red/ox | red | ? | red | ox | red | ox | ox | red | red | ? | red | red | red |

Tableau A : Défauts pièges dans les cristaux initiaux et/ou dans les cristaux traités

T_m: température du pic de TL, E : profondeur du piège relatif au pic de TL, s : facteur de fréquence, b : ordre de cinétique, e⁻/h⁺ : nature électron/trou du piège (e⁻ : piège à électron, h⁺ : piège à trou), hv : centre d'émission prédominant du pic de TL, red/ox : nature de l'atmosphère favorisant l'apparition du pic (ox : oxydante, red : reductrice)

| | position (largeur) de l'émission [eV] | origine | mécanismes |
|-----|---------------------------------------|-----------------------|--|
| 420 | 2,95 (0,4) | centre F | e ⁻ + F ⁺ → (F) [*] |
| 385 | 3,7 (0,4) | centre F ⁺ | e ⁻ + F ²⁺ → (F ⁺) [*] h ⁺ + F → (F ⁺) [*] |
| | 1,65 (0,3) | Ti ³⁺ | e ⁻ + Ti ⁴⁺ → (Ti ³⁺) [*] h ⁺ + Ti ³⁺ + Ti ³⁺ → (Ti ⁴⁺) [*] + Ti ³⁺ → Ti ⁴⁺ + (Ti ³⁺) [*] |
| | 2,55 (0,6) | Ti ⁴⁺ | h ⁺ + Ti ³⁺ → (Ti ⁴⁺) [*] |
| | 1,79 (0,015) | Cr ³⁺ | e ⁻ + Cr ⁴⁺ → (Cr ³⁺) [*] h ⁺ + Ti ³⁺ + Cr ³⁺ → (Ti ⁴⁺) [*] + Cr ³⁺ → Ti ⁴⁺ + (Cr ³⁺) [*] |
| | 2,2 (0,4) | centre J | h ⁺ + J → (J) [*] |

Tableau B : Emissions de TL et mécanismes de recombinaison



